

УДК 549.67:548.3:548.734.3:539.26

Посвящается 80-летию профессора С.П. Габуды

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЦЕОЛИТА ПАРАНАТРОЛИТА НА СТРОЕНИЕ ЕГО ВОДНО-КАТИОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ**Ю.В. Серёткин^{1,2}, В.В. Бакакин³, И.В. Пеков⁴**¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: yuvs@igm.nsc.ru

²Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия³Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, Россия⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Россия

Статья поступила 24 сентября 2015 г.

Методом Ритвельда определена структура двух образцов высоководного цеолита паранатролита состава $\{Na_{1,15}Ca_{0,38}Sr_{0,04}(H_2O)_{3,1}\}[Al_{2,19}Si_{2,81}O_{10}]$ (Вишневые горы, Урал) и $\{Na_{2,01}K_{0,04}H_{0,04}(H_2O)_{3,8}\}[Al_{2,10}Si_{2,90}O_{10}]$ (Кировский рудник, Хибинь). Вишневогорский паранатролит характеризуется наличием расщепленных водных позиций и относительно низким суммарным содержанием H_2O . Из статистической "смеси" выделены локальные водно-катионные ассоциаты (ВКА) трех конфигураций. Внекаркасная подсистема структуры хибинского паранатролита сложена ВКА одной конфигурации. Содержание H_2O в нем близко к максимально возможному и является рекордным для минералов натролитового типа.

DOI: 10.15372/JSC20160223

Ключевые слова: цеолиты, паранатролит, кристаллическая структура, водно-катионные ассоциаты.**ВВЕДЕНИЕ**

Минерал паранатролит $(Na,K,Ca_{0,5})_{2+x}(H_2O)_{>3}[Al_{2+x}Si_{3-x}O_{10}]$ относится к числу редких и еще недостаточно изученных цеолитов. Он принадлежит к структурному семейству натролита $Na_2[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 2H_2O$ с той же топологией каркаса (НАТ). В воздушно-сухих условиях паранатролит нестабилен [1–3], и данные по его структуре единичны [4–6]. Более основательно и на большем разнообразии составов изучена маловодная фаза паранатролита (гоннардит) [7–11]. Анализ этих данных показывает влияние состава соединения на конфигурацию водно-катионной подсистемы цеолита [11]. Очевидно, аналогичное влияние имеет место и в случае высоководного паранатролита. В настоящей работе излагаются результаты изучения структуры двух образцов паранатролита, существенно различных по составу.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были использованы два образца паранатролита. Первый образец (Виш-844 [12]) был найден в пегматоидном миаските на горе Долгая (Вишневые горы, Урал). Вторым образцом (Кир-1536 [12]) добыт из полости в натролитовой жиле в Кировском руднике (Хибинь). Внешний вид их типичен для системы паранатролит—гоннардит (тетранатролит): снежно-белые, хрупкие. Это выявленные признаки неоднократного превращения паранатролита

Основные кристаллографические и экспериментальные данные для изученных образцов паранатролита

Параметр	Виш-844	Кир-1536
$a, b, c, \text{Å}$	19,0092(7), 19,0900(8), 6,57178(25)	18,97503(35), 19,1801(4), 6,58177(11)
β , град.	91,0502(33)	91,6179(15)
$V, \text{Å}^3$	2384,40(11)	2394,43(5)
Пр. группа		$F1d1$
Излучение $\text{CuK}\alpha_1, \text{Å}$		1,540598
Угловой диапазон 2θ , град.		10—90
Число переменных	95	84
R_p / wR_p	0,0494 / 0,0656	0,0414 / 0,0562
$R(F^2)$	0,09655	0,08988

в тетранатролит и обратно при изменении влажности воздуха [10]. В большинстве своем расщепленные кристаллы не годились для монокристалльного рентгеноструктурного эксперимента. Отобранный из большого числа кристаллов фрагмент паранатролита Виш-844, имеющий наиболее равномерное погасание, был помещен в капилляр с водой. Массив дифракционных данных накоплен на дифрактометре Oxford Diffraction Xcalibur Gemini с CCD-детектором (излучение $\text{MoK}\alpha$, графитовый монохроматор, коллиматор 0,5 мм). Обработку полученных данных проводили с использованием пакета программ CrysAlis Pro. По данным монокристалльного анализа параметры моноклинной элементарной ячейки паранатролита имели следующие значения: $a = 6,5718(16)$, $b = 19,095(3)$, $c = 10,115(3) \text{Å}$, $\beta = 110,08(3)^\circ$, пр. группа Cc . Для удобства сравнения с ромбическим натролитом структура была определена в удвоенной по объему псевдоромбической ячейке с пр. группой $F1d1$ прямым методом и уточнена в программе SHELX-97 [13]. Дифракционные данные свидетельствуют о высокой мозаичности кристалла. Низкое качество использованного в эксперименте кристалла не позволило достичь удовлетворительных показателей уточнения; тем не менее была получена структурная модель, использованная как стартовая в порошковом уточнении.

Порошковые дифракционные данные для обоих образцов накоплены на дифрактометре Stoe STADI MP (графитовый монохроматор, излучение $\text{CuK}\alpha_1$) с линейным PSD-детектором в интервале углов 2θ 10—90° с шагом 0,02° 2θ . Порошковый кремний использован как внешний стандарт. Массив обработан с использованием пакета программ WinXPow (Stoe). Структура уточнена с использованием программы GSAS [14] с графическим пользовательским интерфейсом EXPGUI [15]. Инструментальный фон аппроксимировался полиномом Чебышева 10-й степени. В обоих пробах присутствовал в малом количестве натролит; при уточнении это было учтено. Профили дифракционных пиков описывались функцией псевдо-Войгта с поправкой на асимметрию. Уточнялись координаты всех атомных позиций; при уточнении заселенности позиций H_2O вводили ограничение на сумму заселенности близко расположенных позиций; аналогичное ограничение использовали при уточнении заселенности смешанных катионных позиций. Для Т-позиций использовали рассеивающий фактор атомов Si. Изотропные тепловые параметры были заданы равными $0,025 \text{Å}^2$ для всех атомов и не уточнялись. Основные характеристики уточнения приведены в табл. 1. На рис. 1 показаны экспериментальные и расчетные профили после уточнения. Координаты атомных позиций и величины их заселенности даны в табл. 2, значения межатомных расстояний и углов — в табл. 3 и 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав цеолитов Виш-844 и Кир-1536, приведенный в [12], пересчитан с учетом баланса заряда каркасного и катионно-водного компонентов — в предположении вхождения Н-атомов для компенсации заряда. Их формульные единицы:

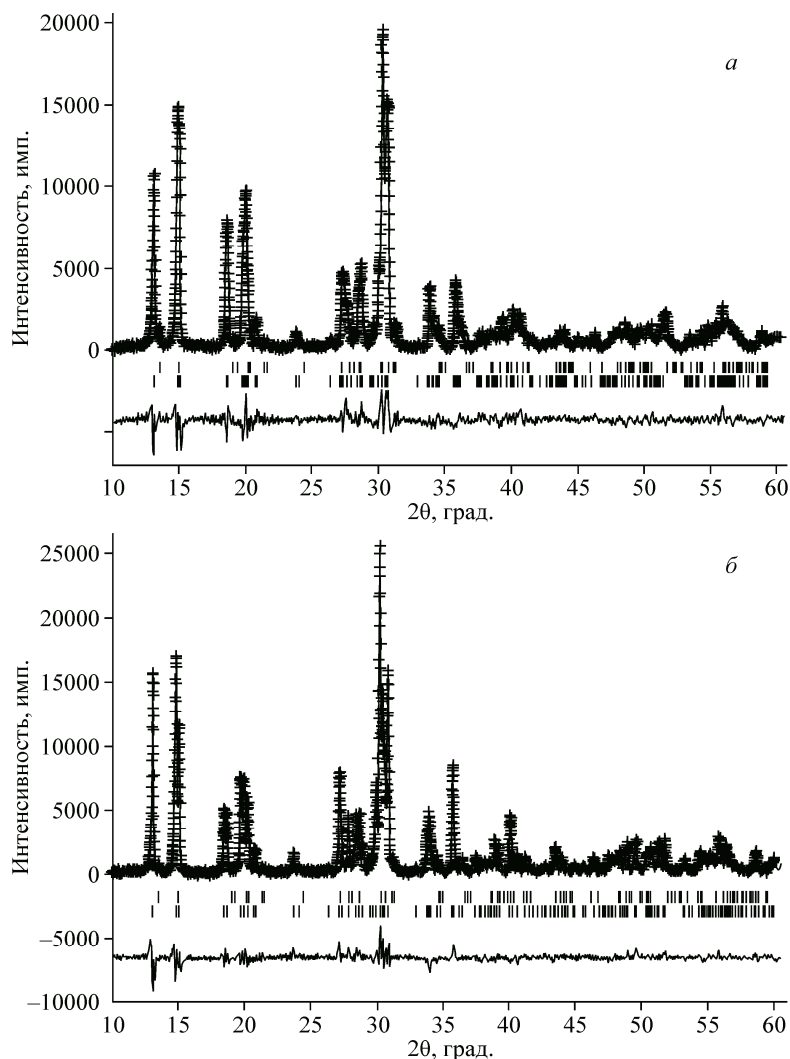


Рис. 1. Экспериментальные (+) и расчетные (сплошная линия) дифракционные профили паранатролитов Виш-844 (а) и Кир-1536 (б).

Разностные кривые (эксперимент минус расчет) показаны внизу рисунков. Положения дифракционных рефлексов паранатролита и примесной фазы натролита обозначены вертикальными штрихами под профилями над разностной кривой



Отметим, что результаты структурного уточнения Виш-844 заметно расходятся с данными химического анализа: $\{ \text{Na}_{1,62(4)} \text{Ca}_{0,40} \text{Sr}_{0,04} (\text{H}_2\text{O})_{3,12(13)} \} [(\text{Si}, \text{Al})_5 \text{O}_{10}]$. Количество Na^+ существенно увеличено, и (Na,Ca)-позиции заселены практически полностью. Можно предположить, что химический анализ был проведен с использованием частично декатионированного образца. По данным [17, 18], в условиях контакта с водой одновалентные катионы Na^+ и K^+ легко вымываются из паранатролита с компенсацией заряда каркаса катионами H^+ .

Для волокнистых цеолитов с гибким каркасом субцепочечного типа (топологические типы натролита, томсонита и эдингтонита) нами предложена общая кристаллохимическая формула $\{ \text{C}_2 \text{R}_2 \text{A}_2 \}_2 [(\text{Al}, \text{Si})_{10} \text{O}_{20}]$ (рис. 2), где R — опорные позиции, расположенные в 8-членных кольцах на стыке соседних каналов вдоль оси *c* и заселяемые крупноразмерными молекулами H_2O или крупными же катионами K; C — позиции Na и Ca по центру канала; A — дополнительные (необязательные) позиции H_2O . Реальные варианты ее заполнения зависят от водно-катионного состава (ВКА) и от Si/Al.

Т а б л и ц а 2

Координаты атомных позиций в структуре паранатролита:
Виш844 (верхние строки), Кир1536 (нижние строки)

Позиция	Заселенность	x	y	z
T1	1,0	0	0,0048(5)	0
	1,0	0	0,0024(29)	0
T21	1,0	0,1621(8)	0,2057(5)	0,6212(20)
	1,0	0,1623(4)	0,20738(29)	0,6145(12)
T22	1,0	-0,1613(8)	-0,2033(5)	0,6418(18)
	1,0	-0,1588(4)	-0,20662(29)	0,6409(11)
T23	1,0	0,0406(8)	0,0875(5)	0,6270(19)
	1,0	0,0477(4)	0,08819(31)	0,6175(10)
T24	1,0	-0,0392(8)	-0,0908(5)	0,6224(18)
	1,0	-0,0406(4)	-0,09023(29)	0,6107(10)
O1	1,0	0,0199(12)	0,0768(8)	0,8725(23)
	1,0	0,0226(7)	0,0707(4)	0,8562(13)
O10	1,0	-0,0236(12)	-0,0673(7)	0,8691(24)
	1,0	-0,0173(7)	-0,0668(4)	0,8512(14)
O2	1,0	0,0842(9)	0,1650(8)	0,639(4)
	1,0	0,0834(5)	0,168(4)	0,6123(20)
O20	1,0	-0,0798(9)	-0,1686(8)	0,635(4)
	1,0	-0,0791(5)	-0,1691(4)	0,6207(20)
O3	1,0	0,0937(10)	0,0201(7)	0,5657(31)
	1,0	0,1049(5)	0,0272(4)	0,5402(18)
O30	1,0	-0,0943(10)	-0,0299(7)	0,5097(29)
	1,0	-0,0973(6)	-0,0328(4)	0,4977(17)
O4	1,0	0,2207(10)	0,1442(8)	0,7184(30)
	1,0	0,2269(5)	0,1553(5)	0,7077(18)
O40	1,0	-0,2215(9)	-0,1456(8)	0,7230(32)
	1,0	-0,2175(5)	-0,148(4)	0,7248(18)
O5	1,0	0,1808(7)	0,2299(12)	0,3867(27)
	1,0	0,17597(35)	0,2251(6)	0,3676(14)
O50	1,0	-0,1791(7)	-0,2364(10)	0,4008(25)
	1,0	-0,1805(4)	-0,233(5)	0,4018(14)
M1	Na _{0,793(18)} Ca _{0,2}	0,2246(8)	0,0366(6)	0,6231(22)
	Na _{1,00}	0,2332(6)	0,0355(4)	0,6404(14)
M10	Na _{0,824(17)} Ca _{0,2}	-0,2182(7)	-0,0220(6)	0,6038(23)
	Na _{1,00}	-0,2157(5)	-0,027(4)	0,6226(15)
M2	Sr _{0,04}	0,107(6)	0,360(5)	0,354(14)
	K _{0,04}	0,111(7)	0,363(7)	0,387(16)
Ow6	1,0	0,0524(12)	0,1930(13)	0,1279(35)
	1,0	0,0522(8)	0,2013(7)	0,1350(19)
Ow60	0,289(12)	-0,066(4)	-0,191(4)	0,117(11)
	0,851(13)	-0,0944(6)	-0,1659(8)	0,1474(22)
Ow7	0,10(4)	0,068(5)	0,3166(33)	0,416(12)
Ow7'	0,735(26)	0,0327(17)	0,3209(14)	0,509(4)
	0,984(13)	0,0447(6)	0,3168(6)	0,5040(21)
Ow70	0,265(26)	-0,0675(29)	-0,3100(33)	0,332(9)
Ow70'	0,735(26)	-0,0688(18)	-0,2911(18)	0,259(5)
	1,0	-0,0660(7)	-0,2975(7)	0,2997(17)

Т а б л и ц а 3

Расстояния Т—О (Å) и углы Т—О—Т (град.) в паранатролитах

Связь	Виш-844	Кир-1536	Связь, угол	Виш-844	Кир-1536
T1—O1	1,657(7)	1,6782(32)	T24—O10	1,703(7)	1,6920(32)
T1—O10	1,681(7)	1,6769(32)	T24—O20	1,676(7)	1,6825(32)
T1—O5	1,633(7)	1,6793(33)	T24—O30	1,724(7)	1,6960(32)
T1—O50	1,695(7)	1,6733(32)	T24—O40	1,653(7)	1,6869(33)
T21—O2	1,679(7)	1,6770(33)			
T21—O30	1,688(7)	1,7046(32)	T1—O1—T23	130,2(11)	139,8(7)
T21—O4	1,733(7)	1,6824(33)	T1—O10—T24	138,0(11)	143,0(6)
T21—O5	1,653(7)	1,6873(33)	T21—O2—T23	146,2(12)	140,7(6)
T22—O20	1,688(7)	1,6846(33)	T22—O20—T24	140,7(11)	141,2(7)
T22—O3	1,713(7)	1,6880(32)	T22—O3—T23	134,4(10)	129,9(6)
T22—O40	1,682(7)	1,6862(32)	T21—O30—T24	138,4(10)	134,5(6)
T22—O50	1,732(7)	1,6925(32)	T21—O4—T23	124,9(9)	137,9(6)
T23—O1	1,680(7)	1,6885(32)	T22—O40—T24	128,8(11)	130,1(5)
T23—O2	1,698(7)	1,6746(33)	T1—O5—T21	138,7(13)	130,4(6)
T23—O3	1,688(7)	1,6859(32)	T1—O50—T22	138,6(12)	142,0(7)
T23—O4	1,710(7)	1,6869(32)			

Т а б л и ц а 4

Расстояния М—О(Ow) (Å) в структуре паранатролитов

Связь	Виш-844	Кир-1536	Связь	Виш-844	Кир-1536
M1—O2	2,849(23)	2,528(11)	M10—O2	2,684(21)	2,875(12)
M1—O20	2,923(21)	3,067(12)	M10—O20	3,055(21)	2,925(12)
M1—O3	2,531(19)	2,508(11)	M10—O30	2,450(19)	2,418(11)
M1—O4	2,148(19)	2,344(11)	M10—O40	2,487(21)	2,417(12)
M1—Ow6	2,241(24)	2,175(13)	M10—Ow6	2,377(20)	2,274(12)
M1—Ow60	2,56(8)	3,230(11)	M10—Ow60	2,50(7)	3,025(14)
M1—Ow7	2,66(9)	—	M10—Ow7	3,09(9)	—
M1—Ow7'	2,488(29)	2,391(14)	M10—Ow7'	2,452(31)	2,556(15)
M1—Ow70	3,17(6)	—	M10—Ow70	2,45(7)	—
M1—Ow70'	2,680(30)	2,885(13)	M10—Ow70'	2,337(35)	2,417(13)
M2—O10	2,88(11)	3,15(14)	Ow60—Ow7'	2,03(8)	2,8475(13)
M2—O10	2,85(12)	2,78(14)	Ow60—Ow70'	2,13(8)	2,7633(13)
M2—O30	3,19(10)	2,92(12)	Ow7—Ow7'	0,92(10)	
M2—O40	2,97(10)	3,13(11)	Ow70—Ow70'	0,60(7)	
M2—O5	2,85(11)	2,93(14)			
M2—O50	3,19(10)	3,00(13)			
M2—Ow60	2,14(9)	1,31(12)			
M2—Ow7	1,18(12)	—			
M2—Ow7'	1,91(9)	1,74(12)			

Структура вишневогорского паранатролита представлена на рис. 3, а. Молекулы H₂O статистически занимают шесть позиций, из которых две пары Ow7, Ow7' и Ow70, Ow70' представляют собой каждая одну расщепленную позицию А. Заселенность водных позиций варьирует от 1,00 для Ow6 до 0,10 для Ow7 (см. табл. 2), суммарное содержание H₂O составляет

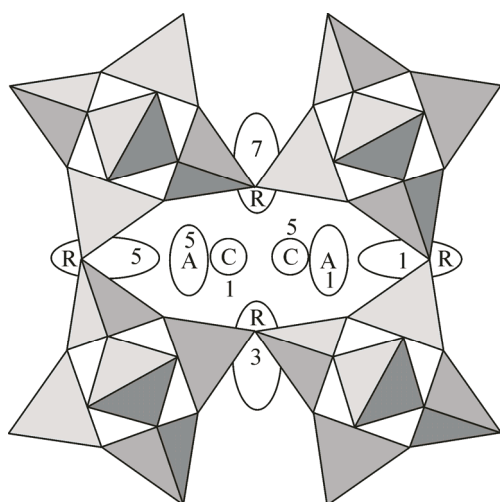
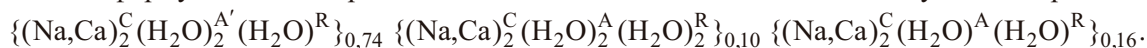


Рис. 2. Схема внекаркасной подсистемы для структуры топологического типа натролита на базе позиционной формулы $\{C_2R_2A_2\}[T_5O_{10}]$. Высоты позиций показаны в долях $c/8$

3,12(13) молекулы на формульную единицу. Катионы Na^+ и Ca^{2+} статистически распределены по двум независимым С-позициям; для присутствующего в малом количестве Sr^{2+} намечена самостоятельная позиция (близкая к позиции K^+ в структуре хибинского паранатролита [6]).

Анализ расстояний во внекаркасной подсистеме свидетельствует о том, что расщепление А-позиций обусловлено статистическим заселением R-позиций молекулами H_2O (либо катионами K^+). С учетом степени занятости позиций внекаркасной подсистемы

и возможности их совместного заселения можно выделить из статистической "смеси" локальные водно-катионные ассоциаты трех конфигураций (см. рис. 3, а). Кристаллохимическая позиционная формула для внекаркасной подсистемы тогда записывается следующим образом:



В ней опущен формально безводный ассоциат $\{Sr^{R'}\}_{0,04}$; из-за малого количества в составе паранатролита он не оказывает влияния на конфигурацию ВКА и может быть ассоциирован с трехводными комплексами.

Присутствие в составе катионов Na^+ и Ca^{2+} , очевидно, обуславливает разнообразие ВКА. Неожиданным является относительно низкое содержание H_2O по результатам уточнения структуры. Оно сравнимо с содержанием H_2O в гоннардите из Тведалена [8], катионный состав которого близок к составу Виш-844, а объем элементарной ячейки меньше на 3 %.

Катионный состав паранатролита Кир-1536 представлен катионами Na^+ (плюс 0,04 K^+), и его внекаркасная подсистема формируется ВКА одной конфигурации (см. рис. 3, б). Принци-

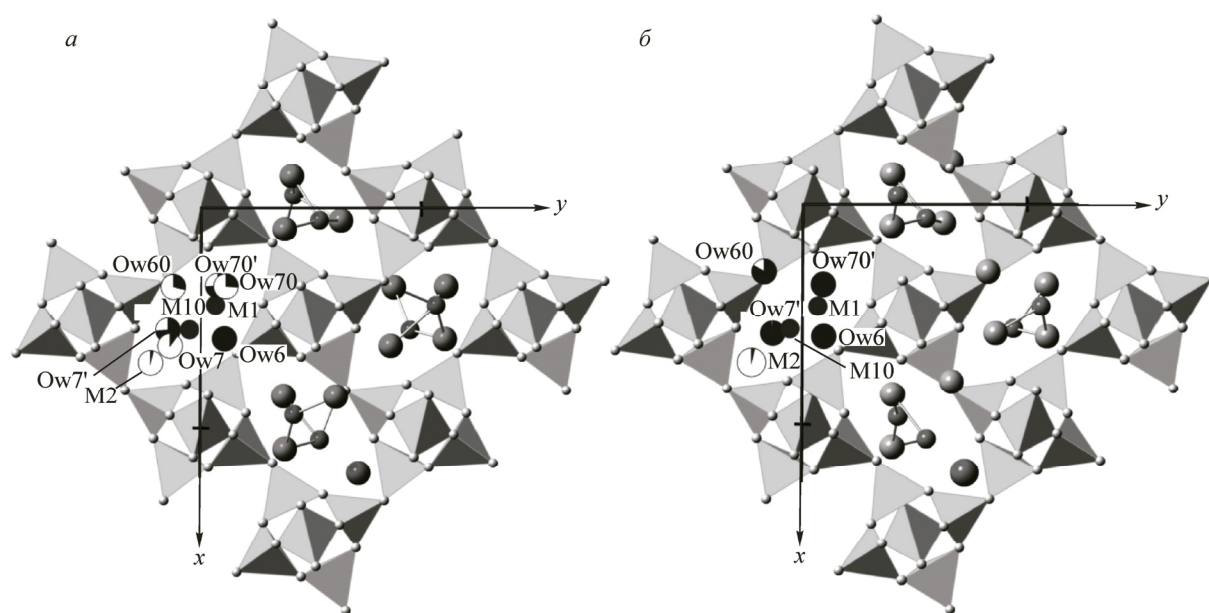


Рис. 3. Кристаллическая структура паранатролита Виш-844 (а) и Кир-1536 (б) в проекции вдоль оси c . Статистическая картина распределения во внекаркасной подсистеме показана в левом канале. Закрашенные сектора соответствуют заселенности позиций. В других каналах даны локальные ВКА

пиальное отличие от Виш-844 — сдвиг занятой на 85 % водной R-позиции Ow60 в 8-членное кольцо с потерей связи с катионами Na^+ . Сходная картина, но с иным распределением в заселенности позиций H_2O , описана нами ранее в фазе высокого давления натролита [18]. Присутствие K^+ сказывается в соответствующем уменьшении заселенности близлежащей позиции Ow7'. Кристаллохимическая формула внекаркасной подсистемы может быть представлена как $\{\text{Na}_2^{\text{C}}(\text{H}_2\text{O})_2^{\text{A}'}(\text{H}_2\text{O})^{\text{R}}\}\{(\text{H}_2\text{O})^{\text{R}'}\}_{0,85}\{\text{K}^{\text{R}''}\}_{0,04}$. Суммарное содержание H_2O по результатам уточнения структуры составляет 3,83(3), что является рекордным для структурно исследованных соединений группы натролита. Отметим, что известно и большее содержание H_2O , но это касается фаз высокого давления [19].

Эксперименты проведены с использованием оборудования Научно-образовательного центра "Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии" Новосибирского государственного университета.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 13-05-00457).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chao G.Y.* // *Canad. Mineral.* – 1980. – **18**. – P. 85.
2. *Ross M., Flohr M.J.K., Ross D.R.* // *Am. Mineral.* – 1992. – **77**. – P. 685.
3. *Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V.* // *Eur. J. Mineral.* – 2007. – **19**, N 4. – P. 593.
4. *Габуда С.П., Козлова С.Г.* // *Журн. структур. химии.* – 1997. – **38**, № 4. – С. 676.
5. *Lee Y., Hriljac J.A., Parise J.B., Vogt T.* // *Am. Mineral.* – 2005. – **90**. – P. 252.
6. *Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V., Belitsky I.A.* // *Eur. J. Mineral.* – 2004. – **16**, N 3. – P. 545.
7. *Мухеева М.Г., Пуцаровский Д.Ю., Хомяков А.П., Ямнова Н.А.* // *Кристаллография.* – 1986. – **31**, № 3. – С. 434.
8. *Mazzi F., Larsen A.O., Gottardi G., Galli E.* // *N. Jb. Miner. Mh.* – 1986. – **5**. – S. 219.
9. *Artioli G., Galli E.* // *Am. Mineral.* – 1999. – **84**. – P. 1445.
10. *Evans H.T.Jr., Konnert J.A., Ross M.* // *Am. Mineral.* – 2000. – **85**. – P. 1808.
11. *Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V.* // *Z. Kristallogr.* – 2015. – **230**, N 4. – P. 233.
12. *Пеков И.В., Турчкова А.Г., Ловская Е.В., Чуканов Н.В.* Цеолиты щелочных массивов. – М.: Ассоциация Экоост, 2004.
13. *Sheldrick G.* // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**. – P. 112.
14. *Larson A.C., Von Dreele R.B.* General Structure Analysis System (GSAS). – USA, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748, 2000.
15. *Toby B.H.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 2001. – **34**. – P. 210.
16. *Хомяков А.П.* Минералогия ультраагпаитовых щелочных пород. – М.: Наука, 1990.
17. *Ловская Е.В.* Алумосиликатные цеолиты щелочных интрузивных комплексов: химико-генетический анализ и экспериментальное моделирование природных ионообменных преобразований. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. – М.: МГУ, 2011.
18. *Seryotkin Yu.V., Bakakin V.V., Fursenko B.A. et al.* // *Eur. J. Mineral.* – 2005. – **17**, N 2. – P. 305.
19. *Colligan M., Lee Y., Vogt T. et al.* // *J. Phys. Chem. B.* – 2005. – **109**. – P. 18223.