

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

УДК 548.3

© Т. Л. ПАНИКОРОВСКИЙ,* Г. О. КАЛАШНИКОВА,** д. чл. Е. С. ЖИТОВА,*
д. чл. Я. А. ПАХОМОВСКИЙ,** В. Н. БОЧАРОВ,*** д. чл. В. Н. ЯКОВЕНЧУК,**
А. А. ЗОЛОТАРЁВ-мл.,* д. чл. С. В. КРИВОВИЧЕВ*

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ ВЫСОКОНАТРИЕВОГО ЧИЛЬМАНИТА-(Ce)
(ХИБИНСКИЙ МАССИВ, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)**

* Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,
199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9;

e-mail: taras.panikorovsky@spbu.ru

** Кольский научный центр РАН, Апатиты

*** Санкт-Петербургский государственный университет, РЦ «Геомодель»,
198504, Санкт-Петербург, Ульяновская ул., 1

Изучены состав, кристаллическая структура и спектры комбинационного рассеяния (КР) высоконатриевого чильманита-(Ce). Химический состав минерала: Na₂O 4.83, SiO₂ 9.76, CaO 0.94, TiO₂ 11.74, Nb₂O₅ 1.83, La₂O₃ 10.63, Ce₂O₃ 26.22, Pr₂O₃ 2.23, Nd₂O₃ 9.00, Sm₂O₃ 1.30, CO₂ 14.40, H₂O 6.00 — соответствует формуле (Na_{0.95}Ca_{0.11})_{1.06}(Ce_{0.98}La_{0.40}Nd_{0.33}Pr_{0.08}Sm_{0.05})_{1.85} · (Ti_{0.91}Nb_{0.08})_{0.99}O₂[Si_{1.00}O₄]{(HCO₃)_{1.24}(CO₃)_{0.76}}₂ · H₂O. КР-спектр содержит следующие линии: 850, 722, (ν₃, Si—O) 564, 610, 424 (ν₂, ν₄, Si—O), 1069, 919, 964 (ν₁, CO₃, HCO₃), 675 (ν₄, CO₃), 388 (CaO₆, NaO₆), 290 (TiO₆) см⁻¹. Кристаллическая структура уточнена в пространственной группе P1̄ (a = 5.0005(3), b = 7.5273(6), c = 15.3344(16) Å, α = 101.950(8), β = 92.938(7), γ = 109.323(7)°) до значения кристаллографического фактора сходимости R₁ = 0.054 для 1842 независимых рефлексов с (|F_o| > 4σF). Полученную кристаллохимическую формулу можно записать как: (Na_{1.10}Ca_{0.11})_{1.21}Ce_{2.00}(Ti_{0.77}Nb_{0.23})_{1.00}O_{2.00}[Si_{1.00}O_{4.00}]{(CO₃)_{1.55}(HCO₃)_{0.45}}_{2.00} · H₂O_{1.16}. Na в структуре занимает три неэквивалентные позиции Na(1), Na(2) и Na(3). Наличие дополнительной по отношению к эталонному чильманиту-(Ce) позиции натрия усиливает взаимодействие между «тундритовыми» слоями, вызывая сокращение параметра c элементарной ячейки высоконатриевого чильманита-(Ce) на ~ 0.1 Å. Вхождение натрия в структуру чильманита-(Ce) по схеме: □ + HOC₃⁻ = Na⁺ + CO₃²⁻ — приводит к преобладанию CO₃²⁻ групп в гидрокарбонатной позиции.

Ключевые слова: чильманит-(Ce), тундрит-(Ce), кристаллическая структура, КР-спектр, Хибинский массив.

T. L. PANIKOROVSKII,* G. O. KALASHNIKOVA,** E. S. ZHITOVA,*
Ya. A. PAKHOMOVSKY** V. N. BOCHAROV*** V. N. YAKOVENCHUK,**
A. A. ZOLOTAREV jr.,* S. V. KRIVOVICHEV.* CRYSTAL CHEMISTRY

OF Na-RICH KIHLMANITE-(Ce)

FROM ARFVEDSONITE-AEGIRINE-MICROCLINE PEGMATITE AT THE KIHLMAN Mt.
(Khibiny Massif, Kola Peninsula, Russia)

* Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

** Kola Science Centre RAS, Apatity, Russia

*** Saint Petersburg State University, «Geomodel» Center, Saint Petersburg, Russia

Chemical composition, crystal structure, and Raman spectrum have been investigated for the Na-rich kihlmanite-(Ce). Chemical composition of this mineral: Na₂O 4.83, SiO₂ 9.76, CaO 0.94, TiO₂ 11.74, Nb₂O₅ 1.83, La₂O₃ 10.63, Ce₂O₃ 26.22, Pr₂O₃ 2.23, Nd₂O₃ 9.00, Sm₂O₃ 1.30, CO₂ 14.40, H₂O 6.00, corresponds to empirical formula: (Na_{0.95}Ca_{0.11})_{1.06}(Ce_{0.98}La_{0.40}Nd_{0.33}Pr_{0.08}Sm_{0.05})_{1.85} · (Ti_{0.91}Nb_{0.08})_{0.99}O₂[Si_{1.00}O₄] {(HCO₃)_{1.24}(CO₃)_{0.76}}₂ · H₂O. Raman spectrum contains following lines: 850, 722, (ν₃, Si—O) 564, 610, 424 (ν₂, ν₄, Si—O), 1069, 919, 964 (ν₁, CO₃, HCO₃), 675 (ν₄, CO₃), 388 (CaO₆, NaO₆), 290 (TiO₆) cm⁻¹. Crystal structure is refined in the space group *P* $\bar{1}$ (*a* = 5.0005(3), *b* = 7.5273(6), *c* = 15.3344(16) Å, α = 101.950(8), β = 92.938(7), γ = 109.323(7)°) up to the value of crystallographic repeatability factor *R*₁ = 0.054 for 1842 independent reflections (*I*₀ > 4σ*F*). Obtained crystal-chemical formula may be written as following: (Na_{1.10}Ca_{0.11})_{1.21}Ce_{2.00}(Ti_{0.77}Nb_{0.23})_{1.00} · O_{2.00} [Si_{1.00}O_{4.00}] {(CO₃)_{1.55}(HCO₃)_{0.45}}_{2.00} · H₂O_{1.16}. Na atoms occupy in the structure three independent positions: Na(1), Na(2) and Na(3). The presence of additional sodium site, relatively to the standard kihlmanite-(Ce), enforces chemical bonds between «tundrite» layers due to decrease of the unit cell parameter *c* by ~ 0.1 Å. Occurrence of sodium in the kihlmanite-(Ce) structure by the scheme: □ + HOC₃⁻ = Na⁺ + CO₃²⁻ leads to the dominance of CO₃²⁻ groups in hydrocarbonate position.

Key words: kihlmanite-(Ce), Na-rich, crystal structure, Raman spectrum, Khibiny massif.

ВВЕДЕНИЕ

Чильманит-(Ce) Ce₂(TiO₂SiO₄)(HCO₃)₂ · H₂O — новый редкоземельный псевдослоистый титаносиликат, открытый в крупной пегматитовой жиле в породах экзоконтактовой зоны Хибинского массива у подножья г. Чильмана (Yakovenchuk et al., 2014). Пегматит, в котором был найден чильманит-(Ce), представляет собой крупную симметрично-зональную жилу мощностью от 50 см до 2 м и протяженностью около 300 м в фенитизированных актинолитовых сланцах Имандра-Варзугского зеленокаменного пояса. Его краевые зоны (до 25 см шириной) сложены шестоватыми агрегатами эгирина и арфведсонита с подчиненным количеством альбита, эвдиалита, лампрофиллита и астрофиллита. Промежуточные зоны (30—70 см) представлены агрегатами тонкозернистого альбита, черного игольчатого эгирина и охряно-коричневого волокнистого ринкита. Местами развиты зернистые сегрегации натролита и виллемита (до 2 см), изометричные выделения флюорита, кристаллы фторапатита, лоренценита, виноградовита, лопарита-(Ce) и анкилита-(Ce), а также радиально-лучистые сростки уплощенно-игольчатых кристаллов коричневатозеленого тундрита-(Ce) и темно-коричневого чильманита-(Ce) (Шлюкова и др., 1973; Яковенчук и др., 2013).

С точки зрения кристаллохимии чильманит-(Ce) представляет собой протонированный аналог тундрита-(Ce) [т. е. с наличием дополнительных протонов (H⁺) в структуре] (Булах, 2011; Yakovenchuk et al., 2014). В основе псевдослоистой структуры обоих минералов лежат положительно заряженные пакеты [Ce₂TiO₂SiO₍₄₎]²⁺, параллельные плоскости (001). Каждый пакет состоит из двух Се-карбонатных и одного титанокремниевых слоев (Шумяцкая и др.,

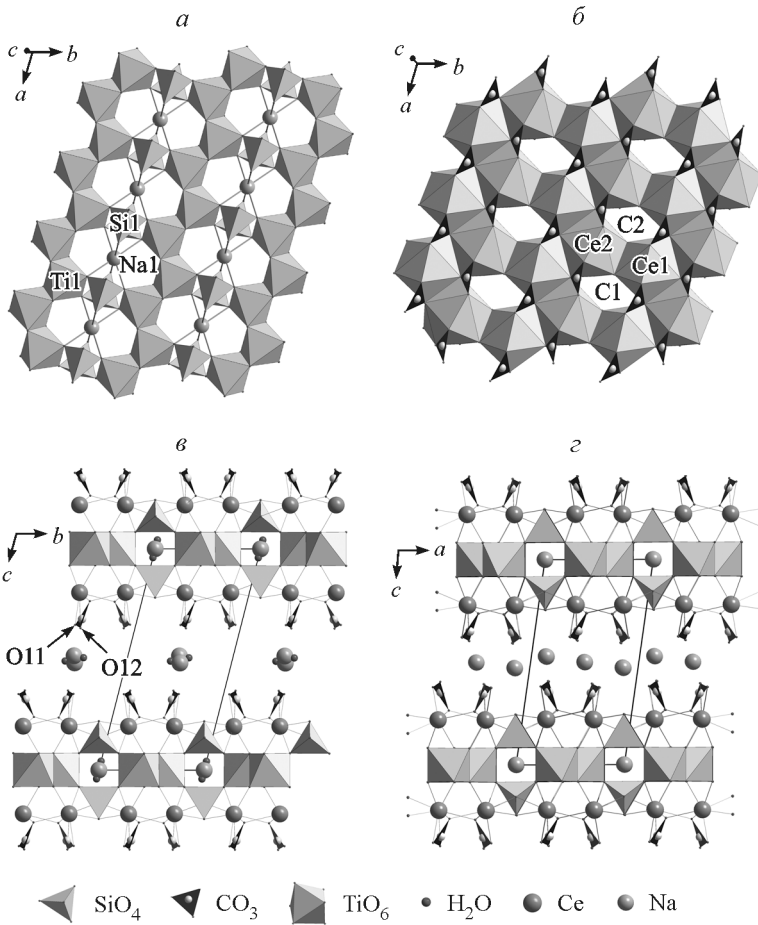


Рис. 1. Кристаллическая структура чильманита-(Ce).

a — титанокремниевый слой, содержащий NaO_6 октаэдры; *б* — церий-карбонатный слой; *в* — проекция структуры вдоль оси *a*; *г* — проекция кристаллической структуры тундрита-(Ce) вдоль оси *b*. Позиции протонов не показаны, поскольку не были учтены в процессе уточнения.

Fig. 1. Crystal structure of kihlmanite-(Ce): *a*) titanium-silicate layer containing NaO_6 octahedra; *б*) cerium-carbonate layer; *в*) projection of the structure along the axis *a*; *г*) projection of the tundrite-(Ce) crystal structure along the axis *b*.

1969; Grice et al., 2008; Yakovenchuk et al., 2014). Титанокремниевый слой образован зигзагообразными цепочками из реберно-связанных TiO_6 -октаэдров, которые чередуются с цепочками из изолированных SiO_4 -тетраэдров и NaO_6 -октаэдров (рис. 1, *a*), заполненных Na в тундрите-(Ce) и частично заполненных Ca в чильманите-(Ce). По обеим сторонам титанокремниевого слоя располагаются слои, состоящие из полиэдров Ce^{3+} , к которым примыкают карбонатные (в тундрите) или гидрокарбонатные (в чильманите) группы (рис. 1, *б*).

Вышеописанные «тундритовые» пакеты объединяются в единую структуру через межслоевые позиции Na, которые в чильманите-(Ce) лишь частично заполнены катионами Ca^{2+} и координированы гидроксил-ионами гидрокарбонатных групп и молекулами H_2O для обеспечения баланса зарядов по схеме:

Химический состав высоконатриевого чильманита-(Ce)

Chemical composition of Na-rich kihlmanite-(Ce), wt %

Результаты анализа					Коэффициенты в формуле				
компонент	1	2	3	среднее значение	компонент	1	2	3	среднее значение
Na ₂ O, %	4.7	4.82	4.97	4.83	Na, коэф.	0.94	0.97	0.98	0.96
SiO ₂	9.73	9.68	9.88	9.76	Si	1	1	1	1
CaO	1.01	0.47	1.34	0.94	Ca	0.11	0.05	0.15	0.10
TiO ₂	11.71	11.91	11.6	11.74	Ti	0.91	0.93	0.88	0.91
MnO	0.08	—	0	0.04	Mn	0.01			0.01
Nb ₂ O ₅	1.97	0.94	2.58	1.83	Nb	0.09	0.04	0.12	0.08
La ₂ O ₃	9.47	11.74	10.68	10.63	La	0.36	0.45	0.4	0.40
Ce ₂ O ₃	25.83	26.85	25.99	26.22	Ce	0.97	1.02	0.96	0.98
Pr ₂ O ₃	2.11	2.74	1.85	2.23	Pr	0.08	0.1	0.07	0.08
Nd ₂ O ₃	9.55	9.47	8	9.01	Nd	0.35	0.35	0.29	0.33
Sm ₂ O ₃	1.5	1.08	1.31	1.30	Sm	0.05	0.04	0.05	0.05
Gd ₂ O ₃	—	0.37	—	0.37	Gd		0.01		0.01
CO ₂	14.40*			14.40	C	2.01			2.01
H ₂ O	6.00*			6.00	H	4.10			4.10
Сумма	98.66	80.07	78.2						

Примечание.*Для CO₂ и H₂O даны расчетные содержания.

$\text{Na}^+ + \text{CO}_3^{2-}(\text{тундрит}) \leftrightarrow \square + \text{HCO}_3^-(\text{чильманит})$ (Yakovenchuk et al., 2014). Таким образом, основным отличием чильманита-(Ce) (рис. 1, в) от тундрита-(Ce) (рис. 1, з) является различная организация межпакетного пространства, вследствие чего расстояние между пакетами увеличивается на 10 % [с 13.57 Å в тундрите-(Ce) до 14.93 Å в чильманите-(Ce) (Yakovenchuk et al., 2014)]. Кроме того, соседние слои в чильманите-(Ce) сдвинуты относительно таковых в тундрите-(Ce) на 1.9 Å вдоль оси *b*.

Приведенные в работе (Yakovenchuk et al., 2014) результаты микронзондового анализа минералов рассматриваемого ряда указывают на существование среди них фазы, промежуточной по количеству Na и формально (по правилу «50 %») относящейся к чильманиту-(Ce). Данная работа посвящена изучению ее химического состава, особенностей кристаллической структуры и спектров комбинационного рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Химический состав высоконатриевого чильманита-(Ce) (табл. 1) изучен на волнодисперсионном электронно-зондовом микроанализаторе Cameca MS-46 (ГИ КНЦ РАН; напряжение и сила тока 20 кВ и 20—30 нА, диаметр зонда 20 мкм). В качестве стандартов использованы лоренценит (Na, Ti), пирроп (Al), диопсид (Si), фторапатит (Ca), синтетический MnCO₃ (Mn), гематит (Fe), ZnO (Zn), металлический ниобий (Nb), синтетический LaCeS₂ (La, Ce), синтетический LiPr(WO₄)₂ (Pr), синтетический LiNd(MoO₄)₂ (Nd), синтетиче-

Кристаллографические данные, уточненные параметры кристаллической структуры высоконатриевого чильманита-(Ce), а также параметры элементарной ячейки голотипного чильманита-(Ce) (Yakovenchuk et al., 2014) и тундрита-(Ce) (Grice et al., 2008)

Crystallographic data, parameters of the crystal structure refinement for Na-rich kihlmanite-(Ce), and parameters of unit cells of holotype kihlmanite-(Ce) (Yakovenchuk et al., 2014) and tundrite-(Ce) (Grice et al., 2008)

Параметр	Na-содержащий чильманит (настоящая работа)	Чильманит-(Ce) (Yakovenchuk et al., 2014)	Тундрит-(Ce) (Grice et al., 2008)
Температура, К	293(2)		
Сингония	Триклинная	Триклинная	Триклинная
Пространственная группа	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{Å}$	5.0005(3)	4.994(2)	7.5702(6)
$b/\text{Å}$	7.5273(6)	7.54(2)	13.949(2)
$c/\text{Å}$	15.3344(16)	15.48(4)	5.0235(5)
$\alpha, ^\circ$	101.950(8)	103.061(5)	100.19(1)
$\beta, ^\circ$	92.938(7)	91.006(5)	70.88(1)
$\gamma, ^\circ$	109.323(7)	109.285(5)	101.26(1)
Объем, Å^3	528.37(8)	531.8(7)	487.91(6)
Z	2	2	2
Коэффициент поглощения μ , mm^{-1}	10.514		
$F(000)$	759.0		
Размер кристаллов/ mm^3	$0.27 \times 0.12 \times 0.05$		
Излучение	$\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71073$)		
Интервал углов $2\Theta, ^\circ$	7.076—52.992		
Интервал значений hkl	$-6 \leq h \leq 5, -9 \leq k \leq 7,$ $-17 \leq l \leq 19$		
Всего рефлексов	3402		
Независимых рефлексов	2140 [$R_{\text{int}} = 0.0322,$ $R_{\text{sigma}} = 0.0579$]		
Количество уточняемых параметров	210		
Фактор формы, S	1.122		
R_1, wR_2 [$I \geq 2\sigma(I)$]	0.0544, 0.1174		
R_1, wR_2 , все данные	0.0651, 0.1233		
$\rho_{\text{max}}, \rho_{\text{min}}, e^{\cdot}\text{Å}^{-3}$	2.48, -2.12		

ский $\text{LiSm}(\text{MoO}_4)_2$ (Sm), синтетический $\text{LiEu}(\text{MoO}_4)_2$ (Eu), синтетический $\text{LiGd}(\text{MoO}_4)_2$ (Gd) и синтетический $\text{LiDy}(\text{WO}_4)_2$ (Dy). Содержание H_2O и CO_2 определено по данным рентгеноструктурного анализа.

Монокристалльные исследования проводились в Ресурсном центре рентгенодифракционных исследований Санкт-Петербургского государственного университета на дифрактометре Oxford Diffraction Excalibur Eos. Более полусферы дифракционных данных было собрано с использованием $\text{MoK}\alpha$ -излучения (шаг сканирования 1° , время экспозиции 30 с). Полученный массив данных был проинтегрирован в программе CrysAlisPro (Agilent Technologies, 2012). Параметры элементарной ячейки определены и уточнены методом наименьших квадратов для 1518 рефлексов, поправка на поглощение введена с учетом формы кристалла. Расшифровка структуры проводилась с помощью

Некоторые координаты атомов, заселенности позиций и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для кристаллической структуры высоконаатриевого чильманита-(Ce)

Coordinates of atoms, occupation of sites and parameters of isotropic displacement (U_{iso} , \AA^2) in the crystal structure of Na-rich kihlmanite-(Ce)

Атом	Заселенность позиции	Координаты			
		x	y	z	U_{iso}
Ce(1)	Ce _{0.901(17)}	0.9648(2)	0.8248(3)	0.2029(3)	0.0150(6)
CeQ(1)	Ce _{0.099(17)}	0.967(3)	0.800(3)	0.173(2)	0.024(4)
Ce(2)	Ce _{0.987(4)}	0.2497(2)	0.38507(10)	0.19922(5)	0.0192(3)
CeQ(2)	Ce _{0.013(4)}	1.116(14)	0.401(6)	0.196(3)	0.050*
Ti(1)	Ti _{0.773(13)} Nb _{0.227(13)}	0.3072(4)	0.6140(2)	0.00027(12)	0.0146(7)
Si(1)	Si	0.5123(6)	0.0666(5)	0.1293(2)	0.0113(12)
Na(1)	Na _{0.491(18)}	1.0000	1.0000	0.0000	0.024(3)
C(1)	C	0.507(3)	0.860(2)	0.3196(11)	0.032(3)
C(2)	C	0.820(3)	0.468(2)	0.3173(11)	0.033(3)
O(1)	O	0.4737(15)	0.2260(11)	0.0749(5)	0.0133(17)
O(2)	O	0.3711(17)	0.1157(12)	0.2222(6)	0.0181(18)
O(3)	O	0.030(3)	0.4209(18)	0.3426(8)	0.050(3)
O(4)	O	0.8114(19)	0.5001(13)	0.2363(6)	0.0212(19)
O(5)	O	0.0534(15)	0.4667(11)	0.0738(5)	0.0124(16)
O(6)	O	0.4298(18)	0.7397(12)	0.2377(6)	0.022(2)
O(7)	O	0.6258(16)	0.6086(11)	0.0754(6)	0.0158(17)
O(8)	O	0.8388(17)	0.0762(12)	0.1473(6)	0.0202(19)
O(9)	O	0.2852(15)	0.8507(11)	0.0772(5)	0.0117(16)
O(10)	O	0.769(2)	0.9389(18)	0.3469(8)	0.041(5)
O(11)	O	0.295(3)	0.8849(17)	0.3576(8)	0.047(3)
O(12)	O	0.611(3)	0.4811(17)	0.3592(8)	0.044(3)
Na(2)	Na _{0.39} Ca _{0.11}	0.3495(14)	0.4908(11)	0.4813(4)	0.018(3)
Na(3)	Na _{0.224(18)}	0.109(5)	0.983(3)	0.4825(15)	0.024(6)
Wt(13)	H ₂ O _{0.39(3)}	0.112(7)	0.740(4)	0.5075(19)	0.047(3)
Wt(14)	H ₂ O _{0.36(3)}	0.534(8)	0.237(5)	0.488(2)	0.047(3)
Wt(15)	H ₂ O _{0.41(3)}	0.244(6)	0.225(4)	0.4526(19)	0.044(3)

Примечание. *Тепловые параметры для позиции CeQ(2) были зафиксированы со значением 0.05 в процессе уточнения структуры.

Некоторые межатомные расстояния (\AA) в кристаллической структуре высоконаатриевого чильманита-(Ce)

Interatomic distances (\AA) in the crystal structure of Na-rich kihlmanite-(Ce)

Ce(1)—O(7)	2.422(9)	Ti(1)—O(1)	1.952(8)	⟨C1—O⟩	1.291
Ce(1)—O(2)	2.395(8)	Ti(1)—O(5)	1.922(8)		
Ce(1)—O(4)	2.478(9)	Ti(1)—O(5)	1.961(8)	C(2)—O(3)	1.28(18)
Ce(1)—O(8)	2.472(8)	Ti(1)—O(7)	1.934(8)	C(2)—O(12)	1.273(18)
Ce(1)—O(6)	2.665(9)	Ti(1)—O(7)	1.967(8)	C(2)—O(4)	1.314(17)

Таблица 4 (продолжение)

Ce(1)—O(6)	2.647(9)	Ti(1)—O(9)	1.962(8)	⟨C2—O⟩	1.289
Ce(1)—O(10)	2.564(13)	⟨Ti1—O⟩	1.950		
Ce(1)—O(11)	2.688(13)			Na(2)—O(12)	2.403(13)
Ce(1)—O(9)	2.567(8)	Si(1)—O(1)	1.651(8)	Na(2)—O(3)	2.447(12)
⟨Ce1—O⟩	2.544	Si(1)—O(2)	1.649(9)	Na(2)—WT(13)	2.43(3)
		Si(1)—O(8)	1.617(8)	Na(2)—WT(13)	2.51(3)
Ce(2)—O(1)	2.547(8)	Si(1)—O(9)	1.649(8)	Na(2)—WT(14)	2.40(3)
Ce(2)—O(5)	2.394(8)	⟨Si1—O⟩	1.642	Na(2)—WT(15)	2.40(3)
Ce(2)—O(2)	2.386(8)			⟨Na2—O⟩	2.43
Ce(2)—O(4)	2.656(9)	Na(1)—O(1)	2.464(8) x2		
Ce(2)—O(4)	2.643(9)	Na(1)—O(8)	2.457(9) x2	Na(3)—O(10)	2.55(3)
Ce(2)—O(8)	2.483(8)	Na(1)—O(9)	2.477(7) x2	Na(3)—O(10)	2.51(2)
Ce(2)—O(6)	2.447(9)	⟨Na1—O⟩	2.466	Na(3)—WT(13)	2.64(4)
Ce(2)—O(12)	2.785(12)			Na(3)—WT(14)	2.88(4)
Ce(2)—O(3)	2.514(13)	C(1)—O(6)	1.340(18)	Na(3)—WT(14)	2.32(4)
⟨Ce2—O⟩	2.539	C(1)—O(10)	1.252(18)	Na(3)—WT(15)	2.36(4)
		C(1)—O(11)	1.281(17)	⟨Na3—O⟩	2.54

Таблица 5

**Анизотропные параметры тепловых колебаний для кристаллической структуры
высоконатриевого чильманита-(Ce)**

Anisotropic displacement parameters in the crystal structure of Na-rich kihlmanite-(Ce)

Позиция	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Ce(1)	0.0107(5)	0.0118(6)	0.0217(14)	0.0060(6)	0.0023(4)	0.0015(3)
Ce(2)	0.0130(6)	0.0119(4)	0.0324(5)	0.0052(3)	0.0009(3)	0.0043(3)
Ti3	0.0113(10)	0.0103(10)	0.0217(11)	0.0048(7)	0.0037(7)	0.0022(7)
Si(1)	0.0054(17)	0.0091(17)	0.019(2)	0.0038(13)	0.0025(12)	0.0022(12)
Na(1)	0.025(7)	0.020(7)	0.022(6)	-0.010(5)	-0.013(5)	0.012(6)
O(1)	0.006(4)	0.012(4)	0.022(4)	0.006(3)	0.006(3)	0.002(3)
O(5)	0.007(4)	0.016(4)	0.015(4)	0.006(3)	0.002(3)	0.002(3)
O(7)	0.013(4)	0.010(4)	0.022(4)	-0.002(3)	0.003(3)	0.004(3)
O(2)	0.019(4)	0.012(4)	0.022(5)	0.003(3)	0.000(3)	0.004(3)
O(4)	0.027(5)	0.020(5)	0.018(5)	0.009(4)	0.003(4)	0.008(4)
O(8)	0.010(4)	0.019(5)	0.033(5)	0.009(4)	0.000(3)	0.005(3)
O(6)	0.023(5)	0.014(4)	0.026(5)	0.000(4)	-0.002(4)	0.004(4)
O(10)	0.034(8)	0.042(8)	0.033(7)	-0.002(6)	-0.014(5)	0.006(6)
O(11)	0.072(8)	0.042(6)	0.035(6)	0.011(5)	0.015(5)	0.027(6)
C(1)	0.025(8)	0.027(8)	0.050(9)	0.010(7)	0.016(7)	0.016(6)
O(12)	0.050(7)	0.033(6)	0.046(6)	0.007(5)	0.016(5)	0.009(5)
O(3)	0.048(7)	0.050(7)	0.045(7)	0.022(6)	-0.017(6)	0.005(6)
C(2)	0.017(7)	0.034(8)	0.043(9)	0.014(7)	0.005(6)	0.002(6)
Na(2)	0.012(4)	0.032(5)	0.003(4)	0.007(3)	-0.001(3)	-0.003(3)
Na(3)	0.025(9)	0.020(7)	0.022(7)	-0.010(6)	-0.013(5)	0.012(5)
O(9)	0.009(4)	0.005(4)	0.022(4)	0.005(3)	0.004(3)	0.001(3)
WT(13)	0.072(8)	0.042(6)	0.035(6)	0.011(5)	0.015(5)	0.027(6)
WT(14)	0.072(8)	0.042(6)	0.035(6)	0.011(5)	0.015(5)	0.027(6)
WT(15)	0.050(7)	0.033(6)	0.046(6)	0.007(5)	0.016(5)	0.009(5)

программ SHELX (Sheldrick, 2008). Уточнение кристаллической структуры в пространственной группе $P\bar{1}$ привело к фактору сходимости $R_1 = 0.054$ для 1842 независимых рефлексов с $(|F_o| > 4\sigma F)$. Кристаллографические параметры и параметры уточнения структур приведены в табл. 2, координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений — в табл. 3, длины связей — в табл. 4, анизотропные параметры тепловых колебаний — в табл. 5.

Спектр комбинационного рассеяния (КР) был получен с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800 (ресурсный центр «Геомодель» СПбГУ) на поверхности грани {001} кристалла высоконатриевого чильманита-(Ce) (при комнатной температуре и длине волны 514 нм).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав (табл. 1) высоконатриевого чильманита-(Ce) отличается от состава эталонного чильманита-(Ce) повышенным содержанием Na (до 5 мас. % Na_2O против 0.13 мас. %). Эмпирическая формула, рассчитанная на основе $\text{Si} = 1$: $(\text{Na}_{0.95}\text{Ca}_{0.11})_{1.06}(\text{Ce}_{0.98}\text{La}_{0.40}\text{Nd}_{0.33}\text{Pr}_{0.08}\text{Sm}_{0.05})_{1.85}(\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.08})_{0.99} \cdot \text{O}_2\text{Si}_{1.00}\text{O}_4[(\text{HCO}_3)_{1.24}(\text{CO}_3)_{0.76}]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, хорошо согласуется с данными рентгеноструктурного анализа [соотношение $(\text{HCO}_3)/(\text{CO}_3)$ выведено в ней так, чтобы достигнуть баланса зарядов].

Спектр комбинационного рассеяния (КР) Na-содержащего чильманита-(Ce) приведен на рис. 2. Полосы 722 и 850 cm^{-1} относятся к асимметричным валентным колебаниям связей в тетраэдрах SiO_4 , а полосы 564, 610 и 424 — к их деформационным колебаниям (Galuskin et al., 2012; Yakovenchuk et al., 2014). Полоса 388 cm^{-1} соответствует колебаниям связей в октаэдрах CaO_6 и NaO_6 (Galuskin et al., 2012). Сильная линия 290 cm^{-1} отвечает валентным колебаниям связей в TiO_6 -октаэдре (Hu et al., 2014). Линии 919 и 964 cm^{-1} относятся к валентным колебаниям CO_3/HCO_3 групп, а полоса 675 cm^{-1} — к их деформационным колебаниям (Frost et al., 2007; Yakovenchuk et al., 2014). Линия 1069 cm^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям группы HCO_3^- . Таким образом, результаты КР-спектроскопии позволяют заключить, что в структуру высоконатриевого чильманита-(Ce) входят как CO_3^- , так и HCO_3^- -группы.

Модель кристаллической структуры высоконатриевого чильманита-(Ce) близка к таковой чильманита-(Ce) (Yakovenchuk et al., 2014). В «тундритовом» пакете $[\text{Ce}_2\text{TiO}_2\text{SiO}_4]^{2+}$ происходит расщепление позиций Ce(1) и Ce(2), аналогичное описанному в работах (Grice et al., 2008; Yakovenchuk et al., 2014). Расчет локального баланса валентностей (табл. 6) для этих позиций (3.23 и 3.32 в.у. соответственно) подтверждает правильность этого предположения. Уточненный фактор рассеяния для позиции Ti(1) определен как $26.37\bar{e}$, что соответствует заселенности данной позиции как титаном, так и ниобием — $(\text{Ti}_{0.77(1)}\text{Nb}_{0.23(1)})_{1.00}$. Тетраэдрическая позиция Si(1) полностью заселена атомами кремния, о чем свидетельствует средняя длина $\langle \text{Si}-\text{O} \rangle$ связи, равная 1.642 Å. В пустотах титанокремниевом слое (рис. 1, а) располагается октаэдрическая позиция Na(1), для которой средняя длина связи $\langle \text{Na1}-\text{O} \rangle$ составляет 2.466 Å. Расчет локального баланса валентностей, с учетом ее неполной заселенности [0.49(2)], составляет 0.99 в.у., что указывает на заполнение данной позиции исключительно натрием. Расчет локального баланса валентностей для атомов кислорода O(11) и O(12), входящих в «тундритовый» пакет (как CO_3^- -группы), но не входящих в координационную сферу

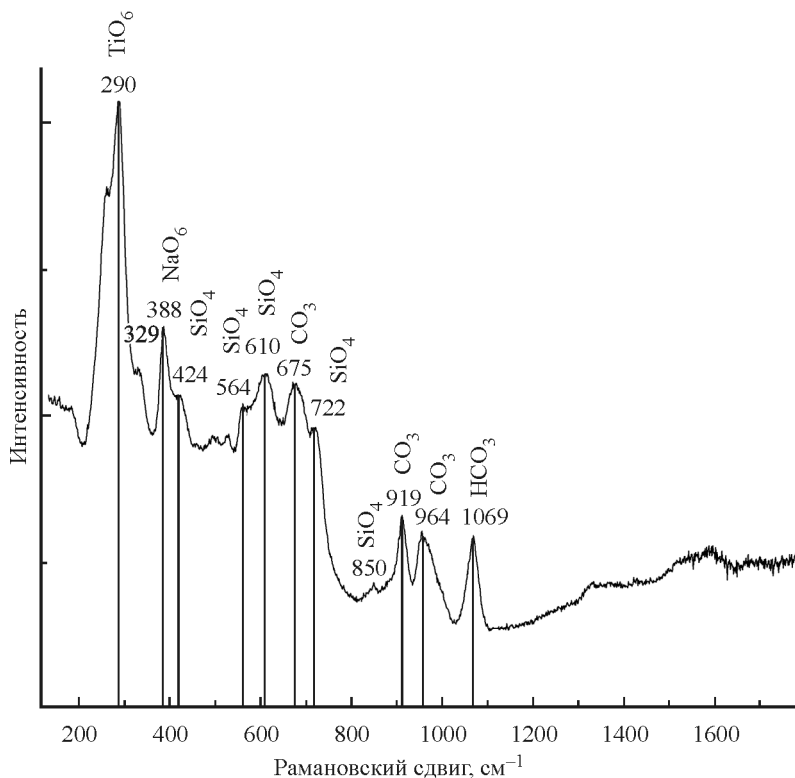


Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния высоконатриевого чильманита-(Ce).

Fig. 2. Raman spectrum of Na-rich kuhlmanite-(Ce).

черия, показал значения 1.58 и 1.75 в.у., тем самым подтвердив, что кислород именно в этих позициях частично протонирован.

В отличие от голотипного чильманита-(Ce) в межпакетном пространстве высоконатриевого чильманита-(Ce) имеется не одна, а две позиции натрия — Na(2) и Na(3) (рис. 3). Их положение аналогично расположению межпакетных позиций натрия в структуре тундрита-(Ce) (Grice et al., 2008). Ввиду незначительного различия расстояний 1.53 Å для Na(2)—Na(2) и 1.31 Å для Na(3)—Na(3) заселенность этих позиций не может превышать 0.5. Октаэдрические позиции Na(2) и Na(3) координированы апикальными кислородами карбонатных групп и молекулами воды Wt(13), Wt(14), Wt(15). Факторы рассеяния для позиций Na(2) и Na(3) составляют $6.49 \bar{e}$ и $2.42 \bar{e}$, что соответствует заселенностям данных позиций $(\text{Na}_{0.39}\text{Ca}_{0.11})_{0.50}$ и $(\text{Na}_{0.22})$. Наличие двух натриевых позиций усиливает связь между «тундритовыми» пакетами, что объясняет значительное сокращение параметра c с 15.48 до 15.334(2) Å при общем увеличении содержания натрия в структуре высоконатриевого чильманита-(Ce) по сравнению с голотипным чильманитом-(Ce).

Таким образом, кристаллохимическую формулу высоконатриевого чильманита на основе данных рентгеноструктурного анализа можно записать как $(\text{Na}_{1.10}\text{Ca}_{0.11})_{1.21}\text{Ce}_{2.00}[(\text{Ti}_{0.77}\text{Nb}_{0.23})_{1.00}\text{O}_{2.00}\text{Si}_{1.00}\text{O}_{4.00}][(\text{CO}_3)_{1.55}(\text{HCO}_3)_{0.45}]_{2.00} \cdot \text{H}_2\text{O}_{1.16}$. Она хорошо согласуется с результатами микронзондового анализа (табл. 1) и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Локальный баланс валентностей в структуре высоконатриевого чильманита-(Ce)
(параметры валентностей связей взяты согласно: Brese, O'Keeffe, 1991)

Local balance of valences in the structure of Na-rich kihlmanite-(Ce);
parameters of the valence bonds are taken according to (Brese, O'Keeffe, 1991)

Позиция	Ce(1)	Ce(2)	Ti(1)	Si(1)	Na(1)	Na(2)	Na(3)	C(1)	C(2)	Сумма
O(1)		0.343	0.681	0.930	0.332					2.11
O(2)	0.517	0.530		0.935						1.98
O(3)		0.375				0.174			1.346	1.90
O(4)	0.413	0.52							1.228	2.16
O(5)		0.519	1.404							1.92
O(6)	0.511	0.449						1.145		2.10
O(7)	0.480		1.370							1.85
O(8)	0.42	0.408		1.019	0.339					2.01
O(9)	0.325		0.663	0.935	0.321					2.08
O(10)	0.328						0.354	1.452		2.13
O(11)	0.234							1.343		1.58
O(2)		0.180				0.196				1.75
Wt(13)						0.329	0.103			0.43
Wt(14)						0.198	0.299			0.50
Wt(15)						0.198	0.220			0.42
Сумма	3.23	3.32	4.12	3.82	0.99	1.09	0.98	3.94	3.95	24.92
										25.33

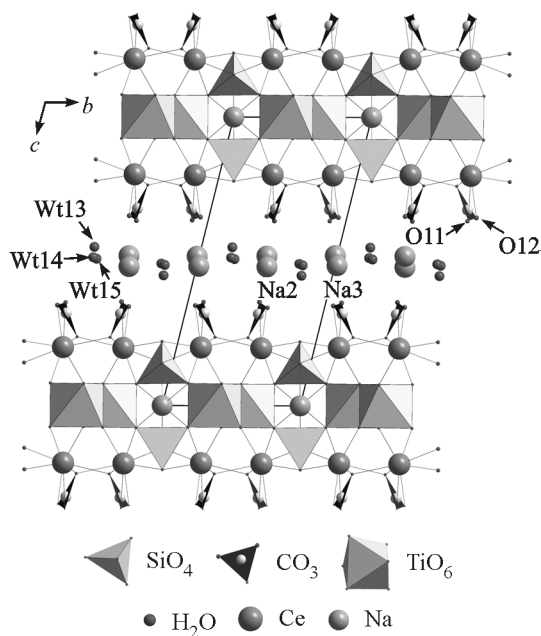


Рис. 3. Кристаллическая структура высоконатриевого чильманита-(Ce).
Позиции протонов не показаны, поскольку не были учтены в процессе уточнения.

Fig. 3. Crystal structure of Na-rich kihlmanite-(Ce).

ОБСУЖДЕНИЕ

Высоконатриевый чильманит-(Ce) представляет собой по составу и структуре переходную форму между чильманитом-(Ce) и тундритом-(Ce). Наиболее интересным аспектом изученной структуры является влияние заселенности натриевых позиций на межпакетное расстояние, когда дополнительная позиция натрия Na(3) усиливает взаимодействие между «тундритовыми» слоями в структуре чильманита-(Ce), сокращая параметр c элементарной ячейки на ~ 0.1 Å. Стоит отметить, что в рассматриваемом генетическом ряду чильманит-(Ce) — высоконатриевый чильманит-(Ce) — тундрит-(Ce) при дискретном изменении в составе содержания Na₂O ($0.00 < 5.00 < 10.00$ мас. %) объем структуры плавно меняется от чильманита-(Ce) к высоконатриевому чильманиту-(Ce) и скачкообразно от высоконатриевого чильманита-(Ce) к тундриту-(Ce).

Как отмечалось, генетические взаимоотношения чильманита-(Ce) и тундрита-(Ce) пока не ясны, поскольку никаких признаков развития одного минерала по другому авторы не обнаружили. Вместе с тем при терморентгеноструктурных исследованиях (Паниковровский и др., 2015) установлен необратимый переход чильманита-(Ce) в катионодефицитный аналог тундрита-(Ce) при нагревании до 250 °С, сопровождающийся удалением молекулярной воды из межслоевого пространства (с соответствующим сокращением ширины последнего до 13.5 Å) и протонов из гидрокарбонатных групп. Весьма неожиданно, что аналогичная трансформация чильманита-(Ce) сначала в Na-чильманит-(Ce), а затем в тундрит-(Ce) протекает на гидротермальной стадии пегматитообразования, однако ожидаемую обратную трансформацию тундрита-(Ce) в чильманит-(Ce) не удалось осуществить ни посредством кислотного выщелачивания, ни при гидротермальных экспериментах при 200 °С: в обоих случаях происходит разрушение кристаллической структуры минерала.

Аналогичное явление было ранее зафиксировано авторами (Яковенчук и др., 2012) в минералах группы линтисита, образование «протонированных» аналогов которого также не может быть осуществлено посредством кислотного выщелачивания линтисита вследствие коренной перестройки его кристаллической структуры, но зато возможен обратный переход посредством катионного обмена по схеме $\square + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{O}^{2-}$. В природе, скорее всего, также имел место последний процесс с пункаруайвитом и чильманитом-(Ce) в качестве наиболее ранних представителей рассматриваемых рядов, елисеевитом и Na-чильманитом-(Ce) в качестве промежуточных членов, и линтиситом и тундритом-(Ce) в качестве конечных, предельно насыщенных натрием продуктов. И, что немаловажно, такое преобразование позволяет получать новые функциональные материалы с заданными свойствами посредством интеркаляции подходящих катионов между титаносиликатными пакетами с соответствующим депротонированием последних (Калашникова и др., 2015).

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 15-35-50231 и 14-05-31229, а также гранта президента РФ для молодых кандидатов наук МК-3296.2015.5 и гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (Г. О. Калашникова). В работе использовано оборудование ресурсных центров «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель» СПбГУ. Авторы признательны Г. Ю. Иванюку (КНЦ РАН) за помощь в исследованиях и обсуждение результатов.

Список литературы

- Булах А. Г. Минералогия. СПб.: Академия, **2011**. 296 с.
- Калашиникова Г. О., Селиванова Е. А., Пахомовский Я. А., Житова Е. С., Яковенчук В. Н., Иванюк Г. Ю., Николаев А. И. Получение новых функциональных материалов методом самосборки титаносиликатных наноблоков $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$ // Перспективные материалы. **2015**. № 10. С. 64—72.
- Паниковровский Т. Л., Калашиникова Г. О., Кривовичев С. В., Шиловских В. В. Житова Е. С., Яковенчук В. Н. Кристаллохимическое исследование дегидратации чильманита // Сборник тезисов «Онтогенез, филогения и система минералов». Миасс, **2015**. С. 150—151.
- Шлюкова З. В., Власова Е. В., Казакова М. Е. Новые данные о тундрите // Докл. АН СССР. **1973**. Т. 211. № 2. С. 426—429.
- Шумяцкая Н. Г., Илюхин В. В., Воронков А. А., Белов Н. В. Кристаллическая структура тундрита // Докл. АН СССР. **1969**. Т. 185. С. 1289—1292.
- Яковенчук В. Н., Иванюк Г. Ю., Кривовичев С. В., Пахомовский Я. А., Селиванова Е. А., Житова Е. С., Михайлова Ю. А., Калашиникова Г. О. Карбонато-титаносиликаты ряда тундрит-(Ce)—чильманит-(Ce) из щелочного пегматита в фенитизированных амфиболитах г. Чильмана // Труды X Всерос. Ферсмановской научной сессии, посвященной 150-летию со дня рождения акад. В. И. Вернадского. Апатиты, **2013**. С. 226—228.

References

- Agilent Technologies*, CrysAlisPro, Version 1.171.36.20 release 27-06-2012.
- Brese N. E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Cryst.* 1991. Vol. B 47. P. 192—197.
- Bulakh A. G. Mineralogy. Saint Petersburg: Academia, **2011**. P. 296 (in Russian).
- Frost R. L., Cejka J., Ayoko G., Dickfos M. A. Raman spectroscopic study of the multi-anion uranyl mineral schroeckingerite. *J. Raman Spectr.* **2007**. Vol. 38. P. 1609—1614.
- Galuskin E. V., Lazic B., Armbruster T., Galuskina I. O., Pertsev N. N., Gazeev V. M., Wlodyka R., Dulski M., Dzierzanowski P., Zadov A. E., Dubrovinsky L. S. Edgrewite $Ca_9(SiO_4)_4F_2$ -hydroxyedgrewite $Ca_9(SiO_4)_4(OH)_2$, a new series of calcium humite-group minerals from altered xenoliths in the ignimbrite of Upper Chegem caldera, Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia. *Amer. Miner.* **2012**. Vol. 97. P. 1998—2006.
- Grice J. D., Rowe R., Poirier G., Wight Q. Tundrite-(Ce) from Mont Saint-Hilaire, Quebec: crystal structure analysis and species characterization. *Canad. Miner.* **2008**. Vol. 46. P. 413—422.
- Hu W., Li L., Li G., Liu Y., Withers R. L. Atomic-scale control of TiO_6 octahedra through solution chemistry towards giant dielectric response. *Sci. Rep.* **2014**. Vol. 4. P. 6582.
- Kalashnikova G. O., Selivanova E. A., Pakhomovsky Ya. A., Zhitova E. S., Yakovenchuk V. N., Ivanjuk G. Yu., Nikolaev A. I. Synthesis of new functional materials by the self-assembly of titanosilicate nanolayers $Ti_2Si_4O_{10}(OH)_4$. *Perspective materials*. **2015**. N 10. P. 64—72 (in Russian).
- Panikorovskii T. L., Kalashnikova G. O., Krivovichev S. V., Shilovskikh V. V., Zhitova E. S., Yakovenchuk V. N. Irreversible thermal phase transition of kihlmanite into tundrite-topology structure. *Conf. proc. «Ontogeny, phylogeny and mineral system»*. Miass, **2015**. P. 150—151 (in Russian).
- Sheldrick G. M. A short history of SHELX. *Acta Cryst.* **2008**. Vol. A64. P. 112—122.
- Shlyukova Z. V., Vlasova E. V., Kazakova M. E. The new data of tundrite. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1973**. Vol. 211. P. 426—429 (in Russian).
- Shumyatskaya N. G., Ilyukhin V. V., Voronkov A. A., Belov N. V. Crystal structure of tundrite. *Dokl. USSR Acad. Sci.* **1969**. Vol. 185. P. 1289—1292 (in Russian).
- Yakovenchuk V. N., Ivanjuk G. Y., Krivovichev S. V., Pakhomovsky Ya. A., Selivanova E. A., Zhitova E. S., Mikhailova J. A., Kalashnikova G. O. Carbonate-titanosilicate series of tundrite -(Ce)—kihlmanite-(Ce) from alkaline pegmatite in fenitized amphibolites of Kihlman mt. Abstracts X Russian Fer-smann scientific session devoted to the 150th anniversary of the birth of Acad. V. I. Vernadsky. Apatity, **2013**. P. 226—228 (in Russian).
- Yakovenchuk V. N., Krivovichev S. V., Ivanjuk G. Y., Pakhomovsky Ya. A., Selivanova E. A., Zhitova E. S., Kalashnikova G. O., Zolotarev A. A., Mikhailova J. A., Kadyrova G. I. Kihlmanite-(Ce), $Ce_2TiO_2[SiO_4](HCO_3)_2(H_2O)$, a new rare-earth mineral from the pegmatites of the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. *Miner. Mag.* **2014**. Vol. 78. P. 483—496.
- Yakovenchuk V. N., Krivovichev S. V., Pakhomovsky Ya. A., Selivanova E. A., Ivanjuk G. Yu. Microporous titanosilicates of the lintsitite-kukisvumite group and their transformation in acidic solutions. In: *Minerals as Advanced Materials II* (ed. S. V. Krivovichev). Springer, Berlin-Heidelberg, **2012**. P. 229—238.

Поступила в редакцию
20 июня 2016 г.