

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.3:549.743

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
КАЛЬЦИОАНКИЛИТА-(Ce) МЕТОДОМ РИТВЕЛЬДА

© 2013 г. Ю. В. Беловицкая, И. В. Пеков*, Е. Р. Гобечия*, Ю. К. Кабалов*

Институт океанологии РАН, Москва

E-mail: yubelovitskaya@yandex.ru

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

Поступила в редакцию 26.12.2011 г.

Методом Ритвельда определена кристаллическая структура кальциоанкилита-(Ce) с составом $(\text{Ca}_{0.30}\text{Sr}_{0.22})_{\Sigma 0.52}(\text{Ce}_{0.78}\text{La}_{0.47}\text{Nd}_{0.16}\text{Pr}_{0.05}\text{Sm}_{0.02})_{\Sigma 1.48}(\text{CO}_3)_2((\text{OH})_{1.20}\text{F}_{0.28})_{\Sigma 1.48} \cdot 1.97\text{H}_2\text{O}$ из щелочных гидротермалитов массива Сент-Илер, Канада. Использовался дифрактометр АДП-2, $\lambda\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр, $10.50^\circ < 2\theta < 140.00^\circ$, число рефлексов ($\alpha_1 + \alpha_2$) 652. Все расчеты проведены в рамках пр. гр. $Pm\bar{c}n$ ($a = 5.0095(1)$, $b = 8.5006(1)$, $c = 7.2670(1)$ Å, $V = 309.46(1)$ Å³, $R_{wp} = 3.45$) в анизотропном приближении тепловых параметров для катионов.

DOI: 10.7868/S0023476113020057

ВВЕДЕНИЕ

Кальциоанкилит-(Ce) $(\text{Ca}, \text{Sr})(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)_2(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ принадлежит к группе анкилита, объединяющей ромбические и моноклинные карбонаты с общей формулой $M_{2-x}^{2+}REE_x(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $x \approx 1.0-2.0$; $n \approx 1$; $M^{2+} = \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Pb}$: анкилит-(Ce), анкилит-(La), кальциоанкилит-(Ce), кальциоанкилит-(Nd), гисинит-(Nd), козоит-(La) и козоит-(Nd).

В отличие от широко распространенного анкилита-(Ce), стронциевого представителя группы, кальциоанкилит-(Ce) является редким минералом. После первоначального описания [1] он был достоверно определен лишь в нескольких местах. Наиболее хорошо изучен минерал из Корнога (Пенсильвания, США) [2], Илимаусака (Гренландия), Африканды (Кольский полуостров), месторождений Додо и Пуйва (Приполярный Урал) [3]. Везде этот позднегидротермальный карбонат встречался в малых количествах. Наиболее богатое проявление кальциоанкилита-(Ce) расположено в сиенитовых пегматитах ларвикитового карьера Туфтен в Тведалене (Норвегия) [4].

Кристаллическая структура кальциоанкилита-(Ce), открытого в 1903 г. [1], до сих пор оставалась неизученной. Определение кристаллической структуры анкилита-(Ce) было впервые выполнено в 1975 г. в пр. гр. $Pm\bar{c}n$ [5], а затем в 2002 г. было проведено уточнение структуры для двух разновидностей анкилита-(Ce) с пр. гр. $Pm\bar{c}n$ и $Pm\bar{c}2_1$ [6]. В настоящей работе впервые приводятся результаты изучения кристаллической структуры кальциоанкилита-(Ce), оказавшегося изоструктурным высокосимметричному анкилиту-(Ce) с пр. гр. $Pm\bar{c}n$.

Название “анкилит” происходит от греческого слова $\acute{\alpha}\gamma\chi\acute{\upsilon}\lambda\omicron\varsigma$ (изогнутый, кривой). Кристаллы кальциоанкилита-(Ce), как и большинства других представителей группы, несовершенны, расщеплены. В исследованном нами образце у кристаллов плоские грани (рис. 1), но, как показало оптическое изучение и тестирование на монокристалльном дифрактометре, микроблочно-мозаичное внутреннее строение. В связи с невозможностью исследовать монокристалл был выбран полнопрофильный анализ порошка по методу Ритвельда.

Исследование кристаллической структуры кальциоанкилита-(Ce) заполняет давно суще-

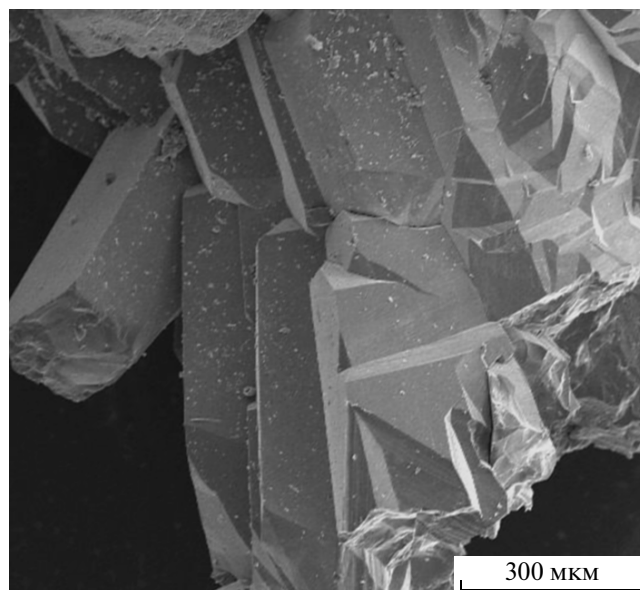


Рис. 1. Длиннопризматические кристаллы кальциоанкилита-(Ce). РЭМ-фото во вторичных электронах.

Таблица 1. Химический состав (мас. %) кальциоанкилита-(Ce) из Сент-Илера

Компоненты	Значение	Компоненты	Значение
CaO	4.07	ThO ₂	0.11
SrO	5.34	F	1.27
BaO	0.08	CO ₂	(20.95)
La ₂ O ₃	18.15	(H ₂ O)1	(2.57)
Ce ₂ O ₃	30.39	(H ₂ O)2	(8.46)
Pr ₂ O ₃	2.11	—O=F ₂	0.53
Nd ₂ O ₃	6.28	Сумма	(100.00)
Sm ₂ O ₃	0.75		

Примечание. В скобки взяты расчетные величины; (H₂O)1 соответствует количеству (ОН)-групп; (H₂O)2 — молекулярная вода. Алгоритм вычисления указан в тексте.

ствовавший пробел в изученности группы анкилита, поскольку структуры других ее членов, за исключением козоита-(La), уже решены [5–10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кальциоанкилит-(Ce) из щелочного массива Сент-Илер (Квебек, Канада) исследован на образце из систематической коллекции Минералогического музея им. А. Е. Ферсмана, № 79655. В оригинальной этикетке к этому образцу значилось “анкилит”, но полученные данные показали преобладание в нем кальция над стронцием и значительное доминирование церия среди редкоземельных элементов. Минерал образует коричневато-розовые длиннопризматические кристаллы (рис. 1) размером до 2.5 мм с сильным стекляннным блеском, нарастающие на светло-серый микроклин совместно с кальцитом, родохрозитом и натролитом.

Химический состав кальциоанкилита-(Ce) из Сент-Илера изучен с помощью микрорентгеноспектрального анализа (Самбах SX 50, аналитик Н.Н. Кононкова). Было определено содержание перечисленных в табл. 1 металлов и фтора (в мас. %, пересчет на оксиды). Эмпирическая формула изученного кальциоанкилита-(Ce) выглядит следующим образом: $(Ca_{0.30}Sr_{0.22})_{\Sigma 0.52}(Ce_{0.78}La_{0.47}Nd_{0.16}Pr_{0.05}Sm_{0.02})_{\Sigma 1.48}(CO_3)_2((OH)_{1.20}F_{0.28})_{\Sigma 1.48} \cdot 1.97H_2O$. При расчете формулы применен широко используемый в минералогической практике алгоритм. Было принято, что сумма катионов равна 2 и расчетный формульный коэффициент (ф. к.) при (CO₃)-группе тоже равен 2. Излишний положительный заряд REE^{3+} компенсируется вхождением (ОН, F)⁻, поэтому суммы ф. к. при REE^{3+} и (ОН, F)⁻ одинаковые. Далее из суммы ф. к. при (ОН, F)⁻ вычитается ф. к. при F⁻, что позволяет получить ф. к. для (ОН)⁻ и из него вычислить содержание (H₂O)1 в

мас. %. Сумма содержаний всех компонентов, включая (H₂O)1, вычитается из 100.00 мас. % для получения содержания (H₂O)2 в мас. %. Далее из содержания (H₂O)2 вычисляется коэффициент *n* для H₂O в формуле.

Для рентгенодифракционного исследования гомогенные зерна кальциоанкилита-(Ce) отбирались под бинокулярной лупой, а потом истирались в ступке. В полученный порошок было добавлено несколько капель спирта, затем эту суспензию поместили на предметное стекло кюветы диаметром 20 мм. После испарения спирта образовался тонкий препарат, равномерно покрывающий стекло.

Порошковая рентгенограмма получена на дифрактометре АДП-2, λCuK_{α} , Ni-фильтр, $10.50^\circ < 2\theta < 140.00^\circ$, число рефлексов ($\alpha_1 + \alpha_2$) 652. Все расчеты проведены по программе WYRIET, версия 3.3 [11], в рамках пр. гр. *Pmcsn*. За исходную структурную модель взяты данные из [6] для высокосимметричной модификации анкилита-(Ce). Известная в природе низкосимметричная модификация анкилита-(Ce) с пр. гр. *Pmc2₁* [6] в качестве исходной модели не рассматривалась, поскольку полученные в пр. гр. *Pmcsn* результаты, в частности $R_{wp} = 3.45\%$, не требуют снижения симметрии.

Использовались ионные кривые рассеяния. Профиль пика аппроксимирован по функции Пирсон-VII при 6FWHM. Асимметрия пиков рассчитывалась при $2\theta < 40^\circ$. Процесс уточнения проводился путем постепенного добавления уточняемых параметров при постоянном автоматическом моделировании фона до стабилизации значений *R*-факторов. После уточнения в изотропном приближении R_{wp} составил 3.51%.

Результаты уточнения структуры кальциоанкилита-(Ce) в анизотропном (атомы металлов и кислорода) и изотропном (атомы углерода) приближениях, а также некоторые параметры сбора данных приведены в табл. 2. На рис. 2 представлены экспериментальная и рассчитанная дифрактограммы кальциоанкилита-(Ce). Координаты атомов, изотропные тепловые параметры и заселенность позиций даны в табл. 3.

Структурная формула кальциоанкилита-(Ce), вычисленная из заселенности катионных позиций, выглядит следующим образом: $(REE_{1.44}Ca_{0.24}Sr_{0.22})_{\Sigma 1.90}(CO_3)_2[(OH)_{1.24}(H_2O)_{0.76}]_{\Sigma 2.00}$; при этом количество ОН-групп рассчитано по стехиометрии, а количество молекулярной воды дополняет позицию до 2.

По данным уточнения структуры заселенность катионной позиции *M* (Ca + Sr + *REE*) составила 0.474 (табл. 3), или 1.90 в пересчете на указанную выше формулу. О присутствии вакансий в структурах минералов группы анкилита с пр. гр. *Pmcsn* в выполненных на монокристаллах работах не гово-

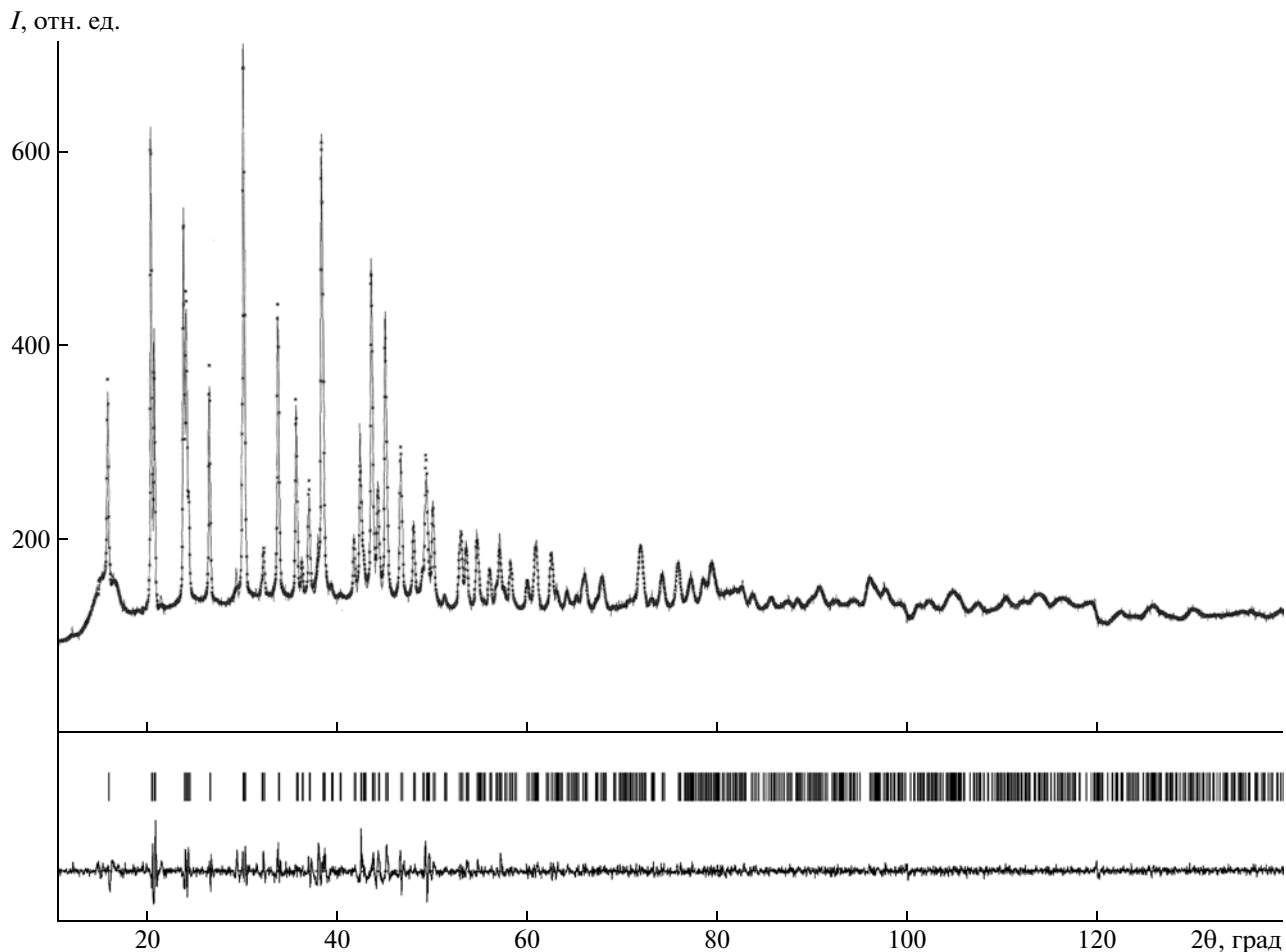


Рис. 2. Экспериментальная (сплошная линия) и рассчитанная (точки) дифрактограммы кальциоанкилита-(Ce).

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки и данные уточнения кристаллической структуры кальциоанкилита-(Ce)

Характеристика	Значение	Характеристика	Значение
$a, \text{Å}$	5.0095(1)	R_p	2.63
$b, \text{Å}$	8.5006(1)	R_{wp}	3.45
$c, \text{Å}$	7.2670(1)	R_{exp}	8.21
$V, \text{Å}^3$	309.46	R_B	2.79
Пространственная группа	$Pmcn$	R_F	2.05
2θ -интервал, град	10.50–140.00	s^*	0.42
Число рефлексов ($\alpha_1 + \alpha_2$)	652	DWD**	1.21
Число уточняемых параметров	50	σ_x^{***}	1.599

* $s = R_{wp}/R_{exp}$, R_{exp} – ожидаемое значение R_{wp} .

** Статистика Дурбина–Уотсона [13].

*** Множитель для вычисления стандартных отклонений [14].

рится [5, 10]. Метод Ритвельда не позволяет однозначно утверждать, приходится ли недостающая величина на вакансию, или, что более вероятно, это отклонение можно объяснить входением в эту позицию малых количеств примесных элементов. Задавать эти элементы при уточнении по отдельности нецелесообразно, поскольку у кальциоанкилита-

Таблица 3. Координаты атомов, изотропные тепловые параметры ($B_j, \text{Å}^2$) и заселенность позиций (q) в кальциоанкилите-(Ce)

Атом	x	y	z	B_j	q
REE*	0.25	0.3394(3)	0.6462(5)	0.56(6)	0.36(1)
Ca	0.25	0.3394(3)	0.6462(5)	0.56(6)	0.06(1)
Sr	0.25	0.3394(3)	0.6462(5)	0.56(6)	0.054(5)
C	0.75	0.196(4)	0.813(7)	1.5(8)	0.5
O(1)	0.75	0.320(3)	0.726(2)	0.7(5)	0.5
O(2)	0.537(2)	0.125(1)	0.847(3)	0.6(3)	1
O(3)	0.25	0.415(2)	0.994(3)	0.6(8)	0.5

* При уточнении для REE задавалась f -кривая церия.

(Ce) сложный катионный состав, к тому же относительно легкий Ca располагается в одной позиции с более тяжелыми элементами. Таким образом, задавались кривые только главных компонентов (Ca, Sr, Ce), причем кривая церия была выбрана для всех REE.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В кристаллической структуре кальциоанкилита-(Ce), как и в структуре высокосимметричной модификации анкилита-(Ce) с пр. гр. *Pmcn* [5, 6], катионы *M* (Ca, Sr, REE) располагаются в десятивершинных полиэдрах, образованных атомами кислорода O(1), O(2) и O(3). Через общие грани O(2)–O(3)–O(2) эти десятивершинники соединены в цепочки, вытянутые вдоль оси *c*. Цепочки в свою очередь соединены друг с другом в трехмерный каркас через (CO₃)-треугольники. Каждый (CO₃)-треугольник соединяется по общим ребрам с тремя катионными полиэдрами (рис. 3). Средние расстояния в полиэдрах составляют: *M*–O 2.62, C–O 1.24 Å. *M*-полиэдры заполнены катионами статистически.

По сравнению с высокосимметричным анкилитом-(Ce), имеющим *a* = 5.03–5.06, *b* = 8.53–8.57, *c* = 7.29–7.32 Å [5, 6], кальциоанкилит-(Ce) обладает уменьшенными параметрами элементарной ячейки (табл. 2) в результате преобладания катионов кальция над более крупными катионами стронция. Сравнение кальциоанкилита-(Ce) с другими представителями группы анкилита подтверждает устойчивость структурного типа высокосимметричного анкилита (пр. гр. *Pmcn*) в широких пределах изоморфных замещений в катионной части. Данная пространственная группа

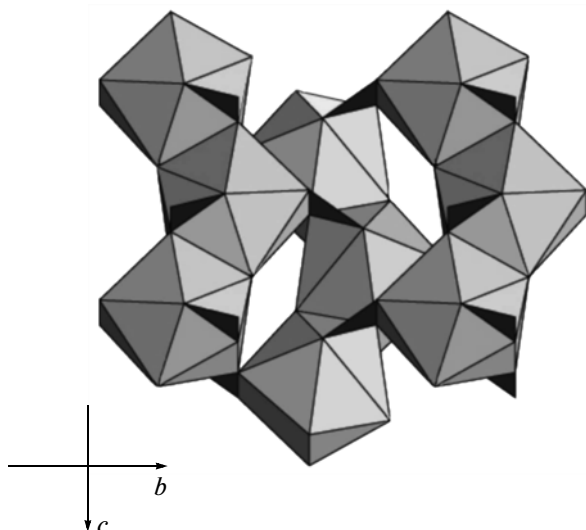


Рис. 3. Проекция структуры кальциоанкилита-(Ce) на плоскость (100). Показаны десятивершинные катионные полиэдры, группы CO₃²⁻ обозначены черными треугольниками.

сохраняется при изменении целого ряда соотношений: Ca/Sr; $\Sigma(\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+})/\Sigma\text{REE}^{3+}$; Ce/La, La/Nd, Ce/Nd. Отметим, что кальциоанкилит-(Nd) из Бавено (Италия) описан как моноклинный, с пр. гр. *Pm* и незначительным отклонением одного из углов элементарной ячейки от 90°: для принятой здесь установки $\alpha = 90.04^\circ$ [8].

Особенности химического состава минералов группы анкилита неоднозначно влияют на величины параметров элементарной ячейки. В пр. гр. *Pmcn* описаны также кристаллические структуры козоита-(Nd) и козоита-(La) – двух других представителей группы анкилита, содержащих малое количество щелочноземельных катионов, – с формулами конечных членов Nd₂(CO₃)₂(OH)₂ и La₂(CO₃)₂(OH)₂ соответственно [9, 12]. В отличие от кальциоанкилита-(Ce) у этих минералов меньше величины *a* (козоит-(Nd) 4.98, козоит-(La) 4.99 Å) и больше – *b* (8.52 и 8.51 Å соответственно). Значение параметра *c* у козоита-(Nd) (7.26 Å) сопоставимо с таковым у кальциоанкилита-(Ce) (7.27 Å), тогда как у козоита-(La) оно ниже (7.23 Å). Изученный кальциоанкилит-(Ce) с упрощенной формулой (Ce,La,Ca)₂(CO₃)₂[(OH),(H₂O)]₂ близок к козоиту-(La) (La,Nd,Ca)₂(CO₃)₂[(OH),(H₂O)]₂ по соотношению $\Sigma(\text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+})/\Sigma\text{REE}^{3+}$ и метрике ячейки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Черник Г.П. // Зап. Императорского минерал. о-ва. 1903. Т. 41. Вып. 1. С. 43.
2. Keidel F.A., Montgomery A., Wolfe C.W. et al. // Mineral. Rec. 1971. V. 2. № 1. P. 18.
3. Pekov I.V., Petersen O.V., Voloshin A.V. // Neues J. Mineral. Abhandlungen. 1997. B. 171. H. 3. S. 309.
4. Larsen A.O., Gault R.A. // Neues J. Mineral. Monatshefte. 2002. H. 9. S. 411.
5. Dal Negro A., Rossi G., Tazzoli V. // Am. Mineral. 1975. V. 60. P. 280.
6. Беловицкая Ю.В., Пеков И.В., Гобечия Е.Р. и др. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 259.
7. Chabot B., Sarp H. // Z. Kristallogr. 1985. B. 171. S. 155.
8. Orlandi P., Pasero M., Vezzolini G. // Eur. J. Mineral. 1990. V. 2. P. 413.
9. Miyawaki R., Matsubara S., Yokoyama K. et al. // Am. Mineral. 2000. V. 85. P. 1076.
10. Petersen O.V., Niedermayr G., Gault R.A. et al. // Neues J. Mineral. Monatshefte. 2001. H. 11. S. 493.
11. Schneider J. // International Workshop on the Rietveld Method. Petten. 1989. P. 71.
12. Miyawaki R., Matsubara S., Yokoyama K. et al. // J. Mineral. Petrol. Sci. 2003. V. 98. № 4. P. 137.
13. Hill R.J., Flack H.D. // J. Appl. Cryst. 1987. V. 20. P. 356.
14. Berar J.-F., Lelann P. // J. Appl. Cryst. 1991. V. 24. № 1. P. 1.