

# СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УНИКАЛЬНОГО МИНЕРАЛА $\text{Ca}_2\text{Mg}_4\text{Fe}^{3+}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$ ИЗ ГОРНОЙ ШОРИИ (ЗАПАДНАЯ СИБИРЬ)

С. М. Аксенов, Р. К. Расцветаева

Институт кристаллографии РАН, г. Москва

Минерал впервые найден в виде сростков очень тонких иголок до 2 мм длиной вблизи реки Ташелга в юго-восточной части Западной Сибири Е. И. Нефедовым [Nefedov, 1955], который назвал его «лодочниковитом» и описал без формулы как сложный оксид Al, Mg, Ca, Fe, сине-зеленого цвета, моноклинный с параметрами ячейки  $a = 23.6$ ,  $b = 17.1$ ,  $c = 5.7$ .

Образцы для рентгеноструктурного анализа нам предоставил С. А. Ананьев, сопроводив их формулой  $(\text{Ca}, \text{Mg})_3\text{Fe}^{3+}_2\text{Al}_{14}\text{O}_{27}$ , полученной на основе электронно-зондового анализа. Параметры псевдомонотригональной ячейки, измеренные на дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction, CCD-детектор  $a = 5.6973(1)$ ,  $b = 17.1823(4)$ ,  $c = 23.5718(5)$  Å,  $\beta = 90^\circ$ , пр. гр. *Pc*.

Структура решена прямыми методами с последующей автоматической процедурой последовательных приближений [Андрианов, 1989]. Все расчеты выполнены с использованием комплекса программ AREN [Андрианов, 1987].

Уточнение полученной модели МНК ( $R = 0.0516$  по 4773  $IFI > 7\sigma(F)$ ) проводилось с учетом двойнирования плоскостью, перпендикулярной  $z$  (компоненты двойника составляют 0.47 и 0.53). Основные особенности состава и структуры минерала отражены в его кристаллохимической формуле ( $Z = 4$ )  $\text{Ca}_2\text{Fe}^{(3+)\text{IV}}_2[\text{Mg}^{\text{IV}}_4(\text{OH})_2][\text{Al}^{\text{VI}}_{14}\text{O}_{31}][\text{Al}^{\text{IV}}_2\text{O}]$ , где римскими цифрами обозначена координация катионов. OH-группы найдены расчетом локального баланса валентностей по Брезе [Brese, 1991] и подтверждены ИК-спектроскопией.

Основой структуры минерала служат ленты из реберно-связанных октаэдров Al (Al-O = 1.68–2.14 Å). Широкие ленты, которые можно считать вырезкой из шпинелевого слоя, тянутся вдоль кратчайшего направления  $x$  под углом к осям  $y$  и  $z$ . Соседние ленты накладываются друг на друга со сдвигом вдоль оси  $y$ , в результате чего формируется ступенчатый слой, в котором чередуется толщина в две ленты с толщиной в три ленты. Между лентами находятся дополнительные октаэдры Al (Al-O = 1.76–2.06), а также тетраэдры Mg (Mg-O = 1.81–2.04 Å) и  $\text{Fe}^{3+}$  (Fe-O = 1.79–2.07 Å). Слой, отражаясь в плоскости  $c$ , образует второй («опрокинутый») слой. «Средние» плоскости обоих слоев параллельны оси  $y$ . Слои объединяются в трехмерную постройку Al-тетраэдрами (Al-O = 1.65–1.85 Å), образующими диортогруппы, Mg-тетраэдрами (Mg-O = 1.62–1.89 Å), Са-полиэдрами и водородными связями OH-групп, расположенных в свободной вершине Mg-тетраэдров (рис. 1).

Атомы кальция, располагаясь в межслоевом пространстве, формируют два типа полиэдров: Са-октаэдры с расстояниями Са-O = 2.30–2.49 Å и Са-семивершинники с расстояниями 2.29–2.61 Å. Эти полиэдры объединяются с Al-октаэдрами слоя и Al-диортогруппами по ребрам, а с магниевыми тетраэдрами только по вершинам.

Ступенчатый характер слоев является одной из особенностей уникальной структуры минерала. Слои подобного типа известны в структуре афвиллита [Расцветаева, 2009], в которой семивершинники кальция, соединяясь друг с другом ребрами, образуют тройные ленты, соединенные друг с другом в ступенчатый слой.

Для алюминия наиболее характерна тетраэдрическая координация. Однако и в октаэдрической координации алюминий формирует разнообразные постройку от дискретных октаэдров (хлоралюминит) до каркасных (диаспор). Колонки из реберно-связанных октаэдров Al найдены в хайдарканите [Расцветаева, 1997]. Слои из реберно-связанных

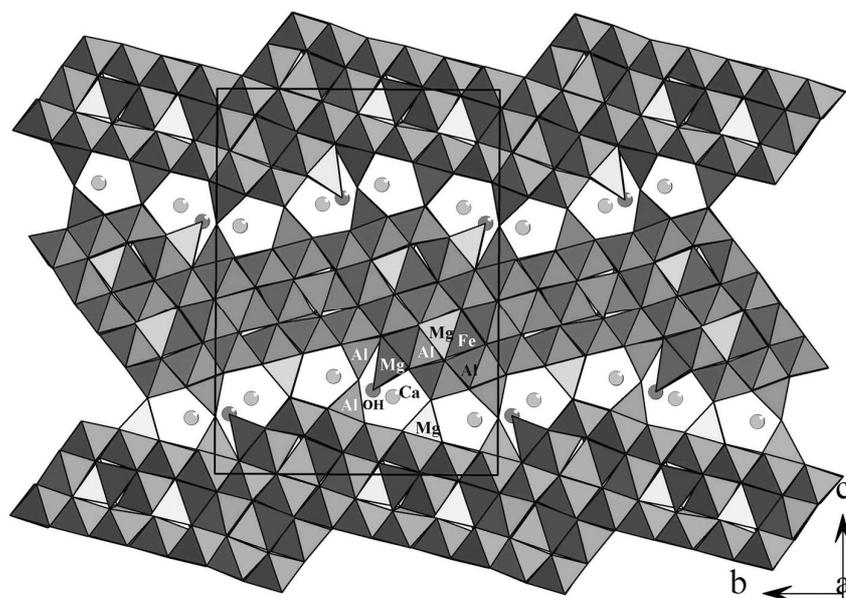


Рис. 1. Общий вид структуры минерала. Ступенчатые слои образуются наложенными друг на друга лентами из реберносвязанных Al-октаэдров.

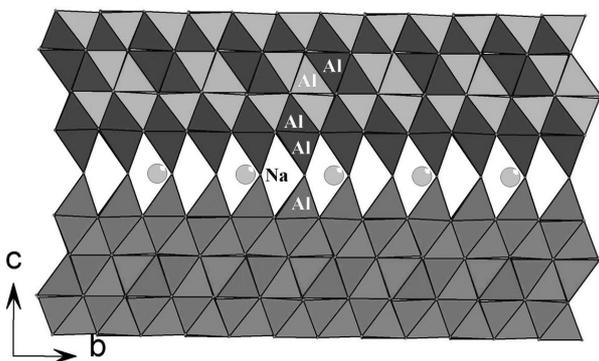


Рис. 2. Структура дяююйдаита.

октаэдров образуются двух типов – шпинелевый и корундовый. Слои корундового типа присутствуют в байерите, гибbsite, дойлеите и нордстрандите (в корунде они непосредственно объединяются в каркас).

По стехиометрии катионов  $\text{Ca}/(\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al}) = 1:11$  изученный минерал ближе всего к гексагональному дяююйдаиту [Zhu, 1992], в котором  $\text{Na}/\text{Al} = 1/11$ . В структуре дяююйдаита Al-октаэдры образуют слои шпинелевого типа, которые попарно объединяются единичными

октаэдрами и тетраэдрами Al в двойные слои. Однако химически и структурно минералы различны: в дяююйдаите сдвоенные слои «гладкие», равномерной толщины и объединяются в трехмерную постройку Al-диортогруппами и атомами Na (рис. 2).

Таким образом, впервые решена структура сложного природного оксида Al, Mg, Fe и Ca. Уточнена его химическая формула. Установлено, что структура уникальна по своей сложности и многоплановости и содержит функционально различные атомы Al в двух типах координации.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-05-00094) и НШ-3848.2010.5.*

#### Литература

- Nefedov E. I. // Geologie. 1955. 4. № 5. С. 525–528.*  
*Андреанов В. И. // Кристаллография. 1989. Т. 34. № 3. С. 592–597.*  
*Андреанов В. И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228–231.*  
*Brese N. E., O'Keefe M. // Acta Cryst. B. 1991. V. 47. P. 192–197.*  
*Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В., Задов А. Е. // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 429–433.*  
*Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В., Карпенко В. Ю. // ДАН. 1997. Т. 353. № 3. С. 354–357.*  
*Zhu N.-J., Guo F., Li Y., Shen S.-X., Chen L.-R., Li A.-C. // Hua Hsueh Hsueh Pao. 1992. V. 50. P. 527–532.*