

# Неуловимый оксоний

доктор геолого-минералогических наук Р.К.Расцветаева

Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва, Россия)

Впервые получены рамановские спектры гидратированных минералов группы эвдиалита, структуры которых мы исследовали ранее. Эти спектры оказались значительно более чувствительными к присутствию гидратированных форм оксония, чем ИК-спектры. На них присутствуют сильные полосы в диапазоне  $1300\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ , которые, согласно квантово-химическим расчетам, соответствуют расстояниям  $\text{O}\cdots\text{O}$  в пределах  $2.4\text{--}2.8\text{ \AA}$  в структурах гидратированных эвдиалитов. Таким образом, присутствие оксония в эвдиалитах подтверждается не только косвенными признаками, но и получает прямое доказательство.

**Ключевые слова:** эвдиалит, оксониевые группы, кристаллохимия, рамановские спектры, квантово-химические расчеты.

Об истории открытия и изучения минералов группы эвдиалита мы неоднократно писали в «Природе»\*. В эту группу входят цирконосиликаты сложного состава с разнообразными особенностями микропористой структуры [1–3]. Со времени открытия эвдиалита 200 лет назад его группа постоянно пополнялась и сейчас объединяет 30 минеральных видов, а исследование их структуры, которое началось ровно 50 лет назад (1972), продолжается до сих пор. Несмотря на многолетнюю историю изучения эвдиалита, он по-прежнему таит в себе немало загадок, и одной из них стало меньше совсем недавно. Она связана с оксонием, который содержится в составе гидратированных представителей группы.

До недавнего времени гидратированные эвдиалиты были известны только в Хибинском (Кольский п-ов) и Инаглинском (Республика Саха — Якутия) щелочных массивах и считались редкими находками. В последние годы география Н-эвдиалитов (по терминологии А.П.Хомякова) значительно расширилась. Они обнаружены также в Кондёрском (Хабаровский край) и Хубсугульском (Монголия) массивах, а новая находка аквалита  $(\text{H}_3\text{O})_8(\text{Na},\text{K},\text{Sr})_5\text{Ca}_6\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{66}(\text{OH})_9\text{Cl}$ , который характеризуется максимальной степенью гидратированности среди эвдиалитов (что нашло свое отражение в его названии), относится к Ковдорскому массиву (Кольский п-ов).

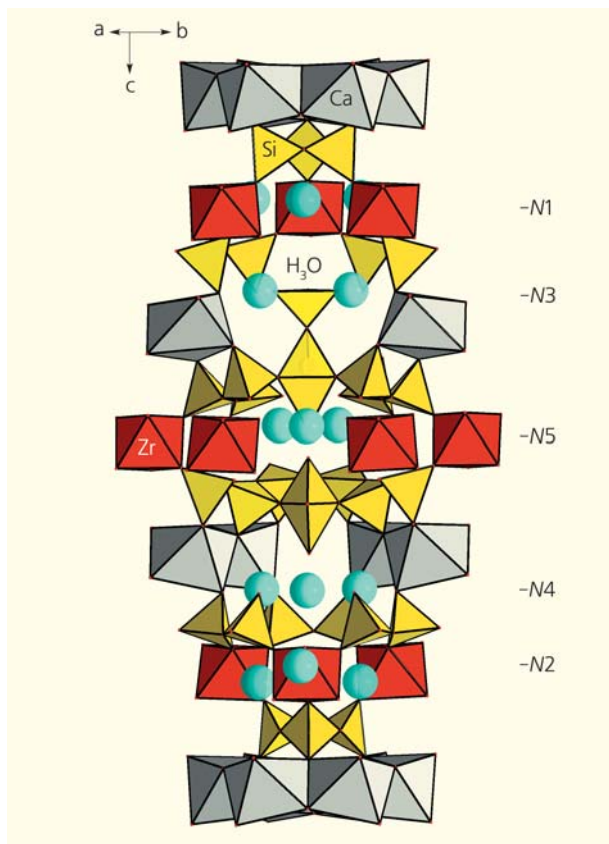
Гидратация эвдиалитов, связанная с наличием в структуре протон-кислородных группировок  $\text{OH}$

и  $\text{H}_2\text{O}$ , имеет подчиненное значение, а основную их часть мы отождествляем с ионами оксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . В Н-эвдиалитах (с отношением  $\text{H}_3\text{O}/\text{Na} > 1$ ) оксониевые группы играют важную роль и компенсируют вплоть до 75–80% дефицит заряда катионов Na, K, Ca и др. Полное замещение катионов  $\text{H}_3\text{O}^+$ -группами невозможно, так как структура минерала становится нестабильной. Оксониевые группы располагаются в пяти ( $N1\text{--}N5$ ) полосках структуры, а также в дополнительных  $N6$ - и  $N7$ -позициях — вершинах  $M2$ -октаэдра, который объединяет соседние шестичленные кольца Ca-октаэдров (рис.). Мы установили, что наибольшую предпочтительность к оксонию, где он доминирует над другими катионами, проявляют позиции  $N3$  и  $N4$ , а что касается  $N5\text{--}N7$ , то преобладающие в них оксония зависят от количества катионов в  $M2$ -октаэдре и от количества  $\text{OH}$ -групп в межкольцевой полости  $N5$ .

Тем не менее в адрес кристаллографов можно услышать критику со стороны минералогов, которые настаивают на замещении удаленных катионов в эвдиалитах молекулами воды. В частности, несмотря на то что аквалит был утвержден большинством голосов, некоторые члены международной Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации (IMA) высказывали сомнение по поводу присутствия в нем  $\text{H}_3\text{O}$ -групп, не считая доказанной их роль в компенсации отрицательных зарядов. Недоверие по поводу присутствия оксония в эвдиалитах можно слышать и до сих пор.

Конечно, очень крупные катионы Цунделя  $\text{H}_5\text{O}_2^+$  и Айгена  $\text{H}_9\text{O}_4^+$  в цеолитоподобных полостях эвдиалита разместиться не могут, но размерные ограничения для менее крупных  $\text{H}_3\text{O}^+$ -групп отсутствуют.

\* Расцветаева Р.К., Аксёнов С.М. Эвдиалиту 200 лет: история открытия и изучения. 2019; 11: 73–76; Расцветаева Р.К. От R3-эвдиалитов к P3-эвдиалитам. 2021; 6: 45–53.



Структура аквалита в проекции на ось  $z$  (вверху) и на плоскость (001).

Существует также немало косвенных признаков наличия оксония в структуре эвдиалитов. Прежде всего, необходимость компенсации большого отрицательного заряда ( $-24$ ) гетерополиэдрического каркаса не позволяет рассматривать альтернативное заполнение внутрикаркасных позиций молекулами воды как в цеолитных минералах. Исключается также возможность протонирования атомов кислорода в каркасе, поскольку они служат мостиками между высокозарядными катионами  $\text{Si}-\text{O}-\text{Zr}$ ,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$

и  $\text{Si}-\text{O}-2\text{Ca}$ . Протонирование допускается лишь для атомов кислорода в свободных вершинах тетраэдров девятичленных колец  $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$  и только в случае вакансий в катионных позициях на оси  $z$ . Кроме того, вхождение рыхлых оксониевых групп в структуру приводит к ее разуплотнению и, как следствие, к заметной вытянутости вдоль оси  $z$ :  $c$ -параметр в ячейках гидратированных эвдиалитов намного больше (вплоть до  $31.525 \text{ \AA}$ ), чем в типичных эвдиалитах ( $29.96-30.35 \text{ \AA}$ ). При этом  $a$ -параметр может уменьшаться до минимального  $14.08 \text{ \AA}$  при максимальном значении  $14.296(1) \text{ \AA}$ . Так, в аквалите параметры ячейки следующие:  $a = 14.078$ ,  $c = 31.24 \text{ \AA}$  и  $a = 14.1435(4)$ ,  $c = 31.410(1) \text{ \AA}$ , измеренные при комнатной и низкой ( $110 \text{ K}$ ) температуре соответственно. Пространственная группа аквалита, как и в большинстве других высокооксониевых эвдиалитах, понижена до  $R3$ , по сравнению с недеканированными членами с симметрией  $R3m$  из-за специфической подвижности оксониевых групп. Присутствие ионов  $\text{H}_3\text{O}^+$  в Н-эвдиалитах подтверждается и данными ИК-спектроскопии. Однако полосы оксония в ИК-спектре слабые и перекрываются полосами обертонов и молекул воды, что затрудняет их интерпретацию.

Прямым доказательством существования оксония была бы локализация атомов водорода, как в ряде оксониевых минералов (в частности, гидроярозите и синтетическом натро-гидроярозите), но сделать это в структурах эвдиалитов не удастся из-за высокой подвижности водородсодержащих молекул и ионов, а также расщепления и неполной заселенности их позиций.

Вместе с тем, согласно данным квантовохимических расчетов, ион оксония способен к образованию гидратированных форм (включая катионы Цунделя  $\text{H}_3\text{O}_2^+$  и Айгена  $\text{H}_5\text{O}_4^+$ ) с очень прочными водородными связями и расстояниями  $\text{O}-\text{O}$  в пределах  $2.40-2.55 \text{ \AA}$  [4], для которых предсказаны аномальные частоты  $\text{O}-\text{H}$ -валентных колебаний в диапазоне  $1300-2800 \text{ cm}^{-1}$  [5]. Комплексы оксония с расстояниями  $\text{O}-\text{O}$  в этих пределах мы нашли в структурах ряда Н-эвдиалитов [6], включая аквалит [7], калиево-оксониевый эвдиалит [8] и шесть образцов эвдиалитов из щелочных массивов различных регионов [9]. Эти минералы отличаются от типичных эвдиалитов низким содержанием щелочных и щелочноземельных катионов и высокой гидратированностью (до  $\approx 10 \text{ мас.}\%$   $\text{H}_2\text{O}$ ). Для перечисленных образцов М.Ф.Вигасина (геологический факультет Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова) впервые получила рамановские спектры, которые оказались значительно более чувствительными к присут-

ствию гидратированных форм оксония, чем инфракрасные. В отличие от обычного эвдиалита, в рамановских спектрах данных минералов присутствуют сильные полосы в диапазоне  $1300\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ , положения которых соответствуют расстояниям  $\text{O}\cdots\text{O}$  в пределах  $2.4\text{--}2.8\text{ \AA}$ .

Таким образом, данные рамановской спектроскопии подтвердили вхождение групп  $\text{H}_3\text{O}^+$  в структуру эвдиалитов в результате их гидролитического преобразования.

Однако некоторые вопросы, связанные с процессами гидратации эвдиалитов, остаются. Например, неизвестно, когда имело место декатионирование — при изменении минералов после оконча-

ния их кристаллизации или в процессе кристаллизации. Мы можем только предполагать, что изученные образцы первоначально кристаллизовались в группе  $R3m$  как недекатированные и, возможно, длительное время существовали в этой модификации. В дальнейшем при наложении вторичных процессов минералы были декатионированы и одновременно понизили свою симметрию до  $R3$  вследствие специфической подвижности оксония. Но главное наше достижение в том, что оксоний в эвдиалитах реабилитирован, а метод рамановской спектроскопии и в дальнейшем будет использоваться для надежной фиксации оксония в структурах минералов. ■

## Литература / References

1. *Расцветова П.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород, 2012. [*Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M.* Minerals of Eudialyte Group: crystal chemistry, properties, genesis. Nizhniy Novgorod, 2012. (In Russ.).]
2. *Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V. et al.* New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 1. Crystal chemistry of eudialyte-group members with Na incorporated into the framework as a marker of hyperagpaite conditions. *Minerals*. 2020; 10: 587.
3. *Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V.* New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 2. Crystal-chemical mechanisms of blocky isomorphism at the key sites (review). *Minerals*. 2020; 10: 720.
4. *Asttagiri D., Pratt L.R., Kress J.D.* *Ab initio* molecular dynamics and quasicheical study of  $\text{H}^+(aq)$ . *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2005; 102: 6704–6708.
5. *Sobolewski A.L., Domcke W.* Hydrated hydronium: a cluster moder or solvated electron? *Physical Chemistry*. 2002; 4: 4–10.
6. *Chukanov N.V., Vigasina M.F., Rastsvetaeva R.K. et al.* The evidence of hydrated proton in Raman spectroscopy data. *Journal of Raman Spectroscopy*. 2022. (In press).
7. *Расцветова П.К., Викторова К.А., Аксенов С.М.* Новые данные об изоморфизме в минералах группы эвдиалита. II. Уточнение структуры аквалита при 110 К. *Кристаллография*. 2018; 63(6): 884–889. [*Rastsvetaeva R.K., Viktorova K.A., Aksenov S.M.* New data on the Isomorphism in Eudialyte-Group Minerals. II. Refinement of the aquaite crystal structure at 110 K. *Cryst. Rep.* 2018; 63: 884–889.]
8. *Расцветова П.К., Соколова М.Н., Боруцкий Б.Е.* Кристаллическая структура калиево-оксониевого эвдиалита. *Кристаллография*. 1990; 35(6): 1381–1387. [*Rastsvetaeva R.K., Sokolova M.N., Borutzky B.E.* The crystal structure of potassium-oxonium eudialyte. *Sov. Physic Crystallogr.* 1990; 35: 1381–1387.]
9. *Rozenberg K.A., Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P.* Decationized and hydrated eudialytes. Oxonium problem. *Eur. J. Mineral.* 2005; 17: 875–882.

## Elusive Oxonium

R.K. Rastsvetaeva

Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics”, RAS (Moscow, Russia)

First data on Raman vibrational spectra of a series of sodium-deficient hydrated eudialyte group minerals which crystal structures were investigated earlier have been obtained. These spectra turned out to be much more sensitive to the presence of hydrated forms of oxonium than the IR spectra. They contain strong bands in the range of  $1300\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$ , which, by quantum electronic calculations correspond to the  $\text{O}\cdots\text{O}$  distances of  $\approx 2.40\text{--}2.8\text{ \AA}$  in hydrated eudialyte-related minerals. Thus, the presence of oxonium in eudialytes is confirmed not only by indirect, but also by the direct evidences.

**Keywords:** eudialyte, hydronium group, crystal chemistry, Raman spectroscopy, quantum-chemical calculations.