

А почему он такой зеленый? Открытие слюдянкаита – нового минерала группы содалита

Р. К. Расцветаева

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

В статье рассказывается об открытии нового минерала группы содалита – слюдянкаита $\text{Na}_{28}\text{Ca}_4(\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_4)_6(\text{S}_6)_{1/3}(\text{CO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который был найден в Восточной Сибири в лазуритовых породах Мало-Быстринского месторождения в районе оз. Байкал. В структуре минерала вдоль длинной оси с чередуются два типа полостей. Полости первого типа содержат анионы $(\text{SO}_4)^{2-}$ и крупные катионы, а второго типа – нейтральные молекулы $(\text{S}_6, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ и $\text{S}_4)$. Это привело к понижению симметрии слюдянкаита от характерной для содалитов кубической до триклинной, а присутствие нескольких сульфидных группировок стало причиной необычного зеленого цвета кристаллов.

Ключевые слова: слюдянкаит, новый минерал, группа содалита, кристаллическая структура, рентгеноструктурный анализ, спектроскопия.

Группа содалита включает кубические минералы с алюмосиликатным каркасом $[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]$ из Si- и Al-тетраэдров, в крупных полостях которого находятся катионы Na^+ , $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]^+$, Ca^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} и Zn^{2+} , анионы Cl^- , F^- , OH^- , HS^- , S^{2-} , SO_4^{2-} и нейтральные молекулы H_2O . Все они играют роль главных видообразующих компонентов, в то время как другие (K^+ , S_2 , S_3 , S_4 , S_6 , CO_2 и COS) содержатся в содалитовых полостях в подчиненных количествах и могут быть идентифицированы, главным образом, спектроскопическими методами [1].

Недавно Н. В. Чуканов с соавторами установили новые минералы группы содалита: **сапожниковит** $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$ из Ловозерского массива (Кольский п-ов) и **болотинаит** $(\text{Na}_6\text{KCl})(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{F} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ из палеовулкана Айфель (Германия) [2, 3], о которых я писала и в «Природе»¹.

И вот новое открытие – минерал слюдянкаит $\text{Na}_{28}\text{Ca}_4(\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_4)_6(\text{S}_6)_{1/3}(\text{CO}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [4]. Он принадлежит семейству лазурита – наиболее распространенных представителей группы содалита, в полостях которых содержатся атомы серы в разных формах.

Ярко-зеленые кристаллы слюдянкаита размером до 0.5 см в поперечнике в ассоциации с диопсидом, кальцитом, фторапатитом, флогопитом, лазуритом и пиритом нашли на Мало-Быстринском



Рамиза Кераровна Расцветаева, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, соавтор открытий более 85 минералов. Область научных интересов – структурная минералогия, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ. Постоянный автор «Природы».

e-mail: rast.crys@gmail.com; rascrystal.ru

лазуритовом месторождении близ города Слюдянка в районе оз. Байкал.

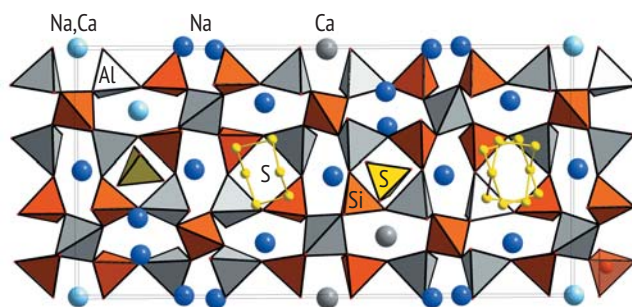
Слюдянкаит обладает необычным составом, в связи с чем, кроме химического и рентгеноструктурного анализа, был использован комплекс спектроскопических методов: ИК-спектроскопия, рамановская, электронно-спиновой резонанса, оптического поглощения (NIR-Vis-UV) и фотолюминесцентная. Эти методы позволили подтвердить присутствие нейтральных групп S_6 , S_4 , CO_2 и некоторых других, статистически заполняющих полости каркаса.

Слюдянкаит характеризуется и необычной для содалита группой симметрии $P1$ с параметрами ячейки $a = 9.0523 \text{ \AA}$, $b = 12.8806 \text{ \AA}$, $c = 25.681 \text{ \AA}$, $\alpha = 89.988^\circ$, $\beta = 90.052^\circ$, $\gamma = 90.221^\circ$, $V = 2994.4 \text{ \AA}^3$. Хотя он топологически идентичен другим минералам группы, особенность его алюмосиликатного каркаса в модулированности из-за периодических искажений вдоль оси a и, в меньшей степени, вдоль оси b .

¹ Расцветаева Р. К. И содалиты тоже разные: открытие двух новых минералов группы содалита. Природа. 2022; 12: 37–39.

Такие периодические сдвиги атомов Al и Si из их частных позиций привели к трансформации ячейки из кубической в триклинную (псевдоромбическую) с утроенным параметром *c* и понижением симметрии до триклинной. Подобную трансформацию методом рентгеноструктурного анализа на образце «триклинного лазурита» 25 лет назад под моим руководством установил аспирант (тогда еще Володя) В.Г.Евсюнин [5]. Однако экспериментальные возможности того времени не позволили нам локализовать в полостях структуры наряду с анионами (SO₄)²⁻ позиции атомов сульфидной серы (главным образом, молекул S₆, а также S₄ и S₃), которые и вызывали трансформацию ячейки. Недавно другими авторами при повторном рентгеноструктурном анализе триклинного лазурита были установлены такие же нейтральные молекулы, и их наличие подтвердили спектральные методы, что и послужило основанием рассматривать слюдянкаит в качестве нового минерального вида [4]. Минерал и его название утверждены Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации (КНМНК) Международной минералогической ассоциации (IMA No. 2021-062a), а образец хранится в Минералогическом музее имени А. В. Сидорова Иркутского национального исследовательского технического университета (регистрационный номер ММУ/МФ 27296).

В содалитовых полостях структуры слюдянкаита расположились крупные катионы Na и Ca, молекулы H₂O и CO₂, а также статистически замещающие друг друга нейтральные молекулы сульфидной серы. Новый минерал оказался первым членом группы содалита, содержащим S₆-молекулу в качестве видообразующего компонента. Группировка S₆ имеет вид шестичленного кольца с расстояниями между атомами S—S 1.79–2.16 Å (среднее значение 2.00 Å). Углы S—S—S составляют 99.6–106.3° (среднее 102°).



Чередование двух типов полостей (содержащих SO₄-тетраэдр и S₆-молекулы) вдоль длинной оси *c* структуры слюдянкаита.

Присутствующая в меньшем количестве S₄-группа, которая статистически замещает S₆-группу, имеет форму скобы. Она состоит из четырех атомов с расстояниями между позициями 1–2, 2–3, 3–4 и 4–1 соответственно 2.08, 1.98, 1.98 и 2.53 Å. А углы между позициями 1–2–3 и 2–3–4 составляют 101.1° и 94.1°. Одна из наиболее стабильных сульфидных групп в минералах — S₃-группа — присутствует в минимальных количествах. Она характеризуется уголковой формой с расстояниями между позициями 1–2 и 2–3 соответственно 1.93 Å и 1.91 Å и углом 115.6°. Эти группировки вытеснили из некоторых содалитовых полостей катионы Na⁺ и Ca²⁺, а вместе с ними и анионы (SO₄)²⁻, компенсирующие их положительный заряд. Ячейки с полостями, занятыми нейтральными группировками S₆, CO₂, H₂O и S₄, чередуются с обычными для лазуритов ячейками, содержащими Na, Ca и SO₄.

Цвет минералов группы содалита зависит от комбинаций содержащихся в них хромофоров: S₆ обуславливает бледно-желтую окраску, S₂ — желтую, S₃ — голубую, а S₄ — красную [6]. Смесь голубых и желтых хромофоров сульфидной серы в слюдянкаите и придает ему зеленый цвет, в отли-

Таблица

Кристаллографические данные слюдянкаита и других содержащих серу содалитов с каркасом [Al₆Si₆O₂₄]

Минерал, ссылка	Формула	Симметрия, пространственная группа	Параметры ячейки (Å), объем ячейки (Å ³)
Слюдянкаит, [4]	Na ₂₈ Ca ₄ (Si ₂₄ Al ₂₄ O ₉₆)(SO ₄) ₆ (S ₆) _{1/3} (CO ₂)·2H ₂ O	триклинная, <i>P</i> 1	<i>a</i> = 9.0523, <i>b</i> = 12.8806, <i>c</i> = 25.681, α = 89.988°, β = 90.052°, γ = 90.221°, <i>V</i> = 2994.4
Владимировановит, [8]	Na ₆ Ca ₂ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(SO ₄)S ³⁻ S ²⁻ Cl·H ₂ O	ромбическая, <i>Pnca</i>	<i>a</i> = 9.066, <i>b</i> = 12.851, <i>c</i> = 38.558, <i>V</i> = 4492
Лазурит, [9]	Na ₇ Ca(Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(SO ₄)S ³⁻ ·H ₂ O	кубическая, <i>P</i> 43 <i>n</i>	<i>a</i> = 9.08–9.13, <i>V</i> = 746.4–750.3
Нозеан, [10]	Na ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(SO ₄)·H ₂ O	кубическая, <i>P</i> 43 <i>n</i>	<i>a</i> = 9.05–9.08, <i>V</i> = 741–749.6
Гаяун, [11]	Na ₆ Ca ₂ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(SO ₄)·H ₂ O	кубическая, <i>P</i> 43 <i>n</i>	<i>a</i> = 9.071–9.09, <i>V</i> = 748.6–761.0
Сапожниковит, [2]	Na ₈ (Al ₆ Si ₆ O ₂₄)(HS) ₂	кубическая, <i>P</i> 43 <i>n</i>	<i>a</i> = 8.9146, <i>V</i> = 708.45

чие от бесцветного содалита и окрашенных в синий цвет других лазуритовых представителей группы.

Эксперименты с нагреванием триклинного лазурита при 600°C в течение одного дня привели к полной и необратимой трансформации минерала в кубическую форму. Данный процесс замедлялся при более низких температурах [7]. Поэтому можно предположить, что слюдянкаит — результат перекристаллизации первичного кубического лазурита (который образуется при $T \approx 550\text{--}600^\circ$) при понижении температуры и увеличении летучего компонента SO_2 . Последний способствует окислению серы, о чем свидетельствует наличие в пустотах каркаса слюдянкаита молекул CO_2 .

Сравнение слюдянкаита с другими содержащими серу содалитами приводится в таблице. Общие морфологические и генетические свойства слюдянкаита с минералом владимиривановитом [8] свидетельствуют об условиях кристаллизации обоих минералов, отличных от условий образования кубического лазурита. Они возникают на контакте доломитовых и гранитных пород, а затем могут перекристаллизоваться при более низких температурах. Другими словами, слюдянкаит образуется на поздней стадии магматического процесса, когда возникают бескислородные формы комплексов серы, и таким образом он может служить важным геохимическим маркером летучих компонентов.

Литература / References

1. Chukanov N. V., Vigasina M. F., Zubkova N. V. et al. Extra-framework content in sodalite-group minerals: Complexity and new aspects of its study using infrared and Raman spectroscopy. *Minerals*. 2020; 10: 363. DOI:10.3390/min10040363.
2. Chukanov N. V., Zubkova N. V., Pekov I. V. et al. Sapozhnikovite, $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$, a new sodalite-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula. *Mineral. Mag.* 2022; 86: 49–59. DOI:10.1180/mgm.2021.94.
3. Chukanov N., Zubkova N., Schäfer C. et al. Bolotinaite, ideally $(\text{Na}_7\text{Cl})(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{F}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new sodalite-group mineral from the Eifel palaeovolcanic region, Germany. *Mineralogical Magazine*. 2022; 86: 1–9. DOI:10.1180/mgm.2022.95.
4. Sapozhnikov A. N., Bolotina N. B., Chukanov N. V. et al. Slyudyankaite, $\text{Na}_{28}\text{Ca}_4(\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_4)_6(\text{S}_6)_{1/3}(\text{CO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a new sodalite-group mineral from the Malo-Bystrinskoe lazurite deposit, Baikal Lake area, Russia. *American Mineralogist*. 2023; 108: 1805–1817. DOI:10.2138/am-2022-8598.
5. Евсюнин В. Г., Сапожников А. Н., Кашаев А. А., Расцветяева П. К. Кристаллическая структура триклинного лазурита. Кристаллография. 1997; 42(6): 1014–1021. [Evsyunin V. G., Sapozhnikov A. N., Kashaev A. A., Rastsvetaeva R. K. Crystal structure of triclinic lazurite. *Crystallography Reports*. 1997; 42: 938–945.]
6. Sapozhnikov A. N., Tauson V. L., Lipko S. V. et al. On the crystal chemistry of sulfur-rich lazurite, ideally $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)(\text{S}_3)\cdot n\text{H}_2\text{O}$. *American Mineralogist*. 2021; 106: 226–234. DOI:10.2138/am-2020-7317.
7. Tauson V. L., Akimov V. V., Sapozhnikov A. N., Kuznetsov K. E. Investigation of the stability conditions and structural-chemical transformations of Baikal lazurite. *Geochemistry International*. 1998; 36: 717–733.
8. Сапожников А. Н., Канева Е. В., Черепанов Д. И. и др. Владимиривановит, $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{S}^{3-}, \text{S}^{2-}, \text{Cl})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, новый минерал группы содалитов. Геология рудных месторождений. 2012; 54: 557–564. [Sapozhnikov A. N., Kaneva E. V., Cherepanov D. I. et al. Vladimiriwanovite $\text{Na}_6\text{Ca}_2[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}](\text{SO}_4, \text{S}^{3-}, \text{S}^{2-}, \text{Cl})_2\cdot \text{H}_2\text{O}$, a new mineral of sodalite group. *Geology of Ore Deposits*. 2012; 54: 557–564. (In Russ.)] DOI:10.1134/S1075701512070070.
9. Hassan I., Peterson R. C., Grundy H. D. The structure of lazurite, ideally $\text{Na}_6\text{Ca}_2(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_2$, a member of the sodalite group. *Acta Crystallographica*. 1985; C41: 827–832.
10. Hassan I., Grundy H. D. The structure of nosean, ideally $\text{Na}_8[\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}]\text{SO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$. *Canadian Mineralogist*. 1989; 27: 165–172.
11. Hassan I., Grundy H. D. The crystal structure of hauyne at 293 and 153 K. *Canadian Mineralogist*. 1991; 29: 123–130.

Why Is It So Green? Discovery of Slyudyankaite, a New Mineral of the Sodalite Group

R. K. Rastsvetaeva

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

In this paper the discovering of new sodalite-group mineral species is reported. Slyudyankaite, $\text{Na}_{28}\text{Ca}_4(\text{Si}_{24}\text{Al}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_4)_6(\text{S}_6)_{1/3}(\text{CO}_2)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, was found in lazurite-bearing rock at the Malo-Bystrinskoe deposit, Baikal Lake area, eastern Siberia, Russia. Its structure contains two kinds of sodalite cages alternating along the *c* axis. Cages of the first kind are completely occupied by $(\text{SO}_4)^{2-}$ anions and extra-framework cations, while cages of the second type contain only neutral molecules (S_6 , CO_2 , H_2O , and minor S_4). These structural features lead to lowering the symmetry from cubic to triclinic and the presence of several sulfide molecules resulted in an unusual green color of its crystals.

Keywords: Slyudyankaite, sodalite group, new minerals, polysulfide groups, crystal structure, X-ray diffraction, spectroscopy.