

Федот, да не тот: к вопросу об упорядоченности нефелина

Р. К. Расцветаева¹, С. М. Аксёнов²

¹Институт кристаллографии имени А. В. Шубникова Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва, Россия)

²Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН» (Апатиты, Россия)

Нефелин $\text{KNa}_3[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}]$ – широко распространенный породообразующий минерал щелочных пород. Методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа исследовалась структура нефелина из высокотемпературной пневматолитовой ассоциации месторождения Грауляй (вулканический регион Айфель, Германия). Параметры гексагональной ячейки: $a = 10.0438(1) \text{ \AA}$, $c = 8.4145(1) \text{ \AA}$, пространственная группа $R\bar{6}_3$. Были установлены разупорядоченность структуры нефелина из Грауляя и соотношение Si и Al в T-тетраэдрах его каркаса. Нефелин-содержащие горные породы считаются вторым по важности типом алюминиевого сырья, которое широко используется в производстве керамики, кожи, резины, древесины, текстиля и нефтепродуктов.

Ключевые слова: нефелин, упорядочение катионов, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия, месторождение Грауляй.

Нефелин – алюмосиликат Na и K – относится к фельдшпатоидам и считается одним из главных породообразующих минералов щелочных комплексов. Он присутствует в пересыщенных кремнеземом изверженных породах и связанных с ними пегматитах в Ловозерском и Хибинском массивах Кольского п-ова, в интрузивном комплексе Илимауссак в Гренландии, в метаморфических породах вулканических комплексов Африки, Италии (Монте-Сомма, Везувий), Канады, Японии и многих других регионов мира.

Общая формула нефелина: $\text{AB}_3[\text{T}(1)\text{T}(2)\text{T}(3)_3\text{T}(4)_3\text{O}_{16}]$, где T – атомы Si и Al в тетраэдрической координации, A – крупные катионы, B – мелкие катионы, располагающиеся в различных структурных каналах каркаса. Собственно нефелин характеризуется идеализированной формулой $\text{KNa}_3[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}]$, в которой соотношения Na/K и Al/Si могут меняться в определенных пределах в зависимости от генезиса.

Основа кристаллической структуры нефелина – тридимитовый каркас из вершинносвязанных кремнекислородных тетраэдров, где половина атомов Si замещена на Al. Тетраэдры Si и Al в соотношении 1 : 1 чередуются друг с другом, а широкие каналы каркаса, характеризующиеся правильным шестиугольным сечением, заполняются атомами



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



Сергей Михайлович Аксёнов, доктор химических наук, заведующий лабораторией арктической минералогии и материаловедения Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН», соавтор открытий 32 минералов. Специалист в области неорганической кристаллохимии, физики минералов и рентгеноструктурного анализа.
e-mail: aks.crys@gmail.com

K, в то время как атомы Na располагаются также в каналах с шестиугольным сечением, но овальной формы (рис. 1).

Гексагональные ячейки для большинства образцов нефелина характеризуются параметрами

$a \approx 10 \text{ \AA}$ и $c \approx 8 \text{ \AA}$, пространственной группой $P6_3$. Поскольку нефелин-содержащие горные породы – второй по важности тип алюминиевого сырья [1], вопрос о соотношении Si/Al и их упорядочении в структуре нефелина привлекает внимание специалистов. Однако степень упорядоченности чередования Si- и Al-тетраэдров в нефелине и ее зависимость от режима остывания нефелин-содержащих пород остаются дискуссионными. Так, в статье по кристаллохимии нефелина на основе уточнения структуры трех образцов из разных месторождений (Хибино-Ловозерский комплекс на Кольском полуострове, Бэнкрофт в провинции Онтарио Канады и Монте-Сомма в Италии) сделан вывод, что нефелин максимально упорядочен независимо от его происхождения [2]. Такой вывод противоречит предыдущим работам, в том числе статьям исследователей из групп У. Б. Симмонса и Г. Балассоне [3, 4], в которых была установлена высокая степень разупорядочения Al и Si в структуре нефелина из высокотемпературных пород Монте-Соммы. Неупорядоченность распределения Si и Al в тетраэдрических позициях структуры вулканического нефелина, связанная с температурным режимом кристаллизации, подтверждена также У. Ф. Долласом. Исследователь показал увеличение степени Al–Si разупорядочения нефелина в ряду метаморфические – интрузивные – вулканические породы [5]. Экспериментально в работе И. Хассана установлено, что позиционные смещения всех атомов кислорода каркаса начинаются при 292°C , а трансформация упорядоченного распределения Al–Si происходит при 963°C [6].

Для решения вопроса о характере катионного упорядочения в высокотемпературных нефелинах требовались дополнительные исследования. И неудивительно, что к нам обратился Н. В. Чуканов из Института проблем химической физики РАН (ныне Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН) с предложением выполнить рентгеноструктурный анализ образца нефелина, отобранного из высокотемпературных пород пневматолитовой ассоциации месторождения Грауляй (горный регион палеовулкана Айфель, Германия). Он изучал этот образец методами ИК-спектроскопии и рентгеноспектрального анализа. Эмпирическая формула $\text{Na}_{2.8}\text{K}_{1.2}\text{Si}_4\text{Al}_{3.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{16}$, полученная на основе электронно-зондового анализа, соответствовала составу изученных ранее образцов нефелина из разных месторождений. Однако Чуканов обнаружил, что в отличие от большинства образцов нефелина из интрузивных пород и пегматитов изученный

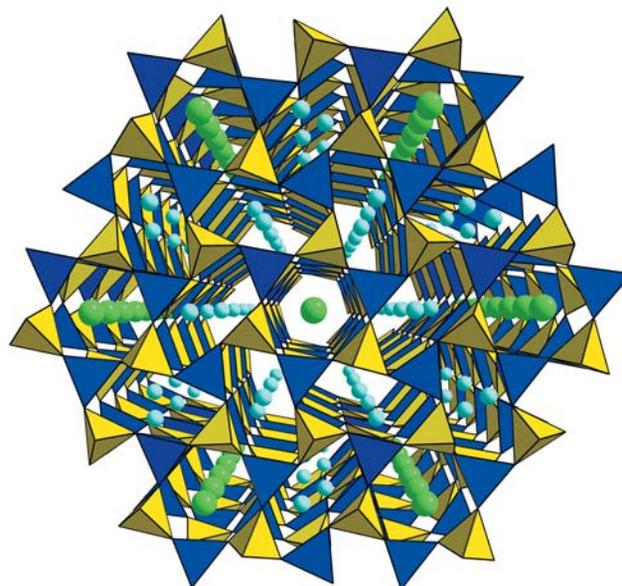


Рис. 1. Общий вид структуры нефелина в перспективном изображении. Синим показаны тетраэдры AlO_4 , желтым – тетраэдры SiO_4 . Шарами изображены атомы К (крупные зеленые) и Na (мелкие голубые).

образец характеризовался индивидуальным ИК-спектром. В ИК-спектрах большинства силикатов структурно-чувствительные полосы проявляются в диапазоне $500\text{--}800 \text{ см}^{-1}$, причем при степени катионной разупорядоченности выше порогового значения некоторые из этих полос (так называемые полосы регулярности) могут пропадать. В образце из Грауляй полоса регулярности отсутствовала при $578\text{--}579 \text{ см}^{-1}$, что указывало на его значительную неупорядоченность. Такая необычная особенность нефелина очень заинтересовала нас, и мы приступили к работе.

Параметры гексагональной ячейки, измеренные на монокристалльном дифрактометре «Xcalibur Oxford Diffraction» (CCD-детектор) не отличались от обычных для нефелина: $a = 10.0438(1) \text{ \AA}$, $c = 8.4145(1) \text{ \AA}$, пространственная группа $P6_3$. Модель структуры нефелина мы получили с использованием комплекса программ AREN [7] прямыми методами и уточнили методом наименьших квадратов до итогового фактора достоверности $R = 0.029$. Такое низкое значение R -фактора – не редкость для структур нефелинов, так как кристаллы этого минерала, как правило, совершенны и дают дифракционный эксперимент хорошего качества. Однако, поскольку атомные веса Si и Al близки, они не различимы для рентгеноструктурного анализа напрямую, а их распределение базируется на разнице ионных радиусов. Исходя из того, что средние расстояния Si–O и Al–O в тетраэдрах, заселенных только Si и Al, составляют 1.64 \AA и 1.77 \AA соответственно, можно

Таблица
Характеристики TO_4 -тетраэдров в структуре нефелина из Грауляя

Позиция	Состав ($Z=2$)	Расстояния катион–анион, Å		
		минимальное	максимальное	среднее
T1	$Al_{0.6}Si_{0.4}$	1.692(1)	1.71(1)	1.698
T2	$Si_{0.8}Al_{0.2}$	1.62(1)	1.642(2)	1.636
T3	$Si_{2.1}Al_{0.9}$	1.631(1)	1.665(1)	1.652
T4	$Al_{2.22}Si_{0.69}Fe_{0.09}$	1.683(1)	1.716(1)	1.700

ожидать, что в упорядоченной структуре нефелина средние расстояния во всех четырех тетраэдрах будут находиться в пределах этих значений, а в разупорядоченных — они должны быть примерно одинаковыми.

Установленные нами в структуре нефелина из Грауляя средние расстояния катион–анион в четырех независимых тетраэдрах колебались в пределах 1.64–1.70 Å и были близки к значениям, полученным ранее Симмонсом для высоко-температурного образца из Монте-Соммы [3], но отличались от полученных (1.60–1.73 Å) значений К. Т. Таит с соавторами [2]. Хотя наши данные указывали на смешанный состав тетраэдров с разным соотношением Si/Al, о количестве этих элементов можно было судить лишь косвенно по размерам T-тетраэдров, которые обусловлены величиной ионных радиусов. Такой подход универсален и широко применяется для определения заселенности тетраэдров в структурах фельдшпатоидов, например, в минералах структурного семейства канкринита [8]. Используя формулы расчета с учетом корреляций между расстояниями в тетраэдрах T–O и составом T-позиции [9], мы рассчитали смешанный состав в T1–T4 тетраэдрах нашего образца (табл.).

Локальный баланс валентностей по И. Д. Брауну подтвердил найденное распределение элементов в этих тетраэдрах [10]. Расчет значений валентных усилий на атомах кислорода проводился для двух вариантов заполнения позиции — целиком катионами Si или Al. Расчеты для Al дают избыточное значение валентного усилия на атоме O6 (2.21 валентных единиц, в. е.), а для Si — заниженное на O1 (1.86 в. е.) и O2 (1.88 в. е.). В то же время величины валентных усилий на катионах были завышены для Al и занижены для Si. Значения, скоррелированные с учетом смешанных составов, отвечают оптимальным валентным усилиям как на атомах O (≈ 2.0 в. е.), так и на катионах (≈ 3 и ≈ 4 в. е. для Al и Si соответственно).

Еще одно подтверждение разупорядоченности исследованного образца получено нами при анализе разностного синтеза электронной плотности. Вхождение мелких атомов Na сопровождается уменьшением размеров и изменением формы колец тридимитового каркаса вокруг этого катиона, что приводит к смещению атома кислорода O1 (мостикового между T1- и T2-тетраэдрами) с оси третьего

порядка. Мы установили, что атом O1 смещается с оси на 0.3 Å и все три его позиции находятся на расстояниях O1a–O1a = 0.68(1) Å друг от друга при заселенности каждой 0.21% (рис. 2). Такие расстояния делают невозможным одновременное присутствие всех трех атомов и указывают на статистическое их распределение по ячейкам с участием одной из трех позиций с заселенностью $0.21 \times 3 = 0.63\%$. Разупорядочение позиции O1 вокруг оси третьего порядка в структуре нефелина фиксировалось и ранее. Однако мы из разностного синтеза локализовали еще одну O1b-позицию, которая находится непосредственно на оси третьего порядка и дополняет заселенность единой позиции O1 до 100%. Все четыре расщепленные позиции атома O1 участвуют в формировании каркаса статистически, а O1b объединяет тетраэдры T1 и T2 (расстояния T1–O1b = 1.65 Å и T2–O1b = 1.62 Å), когда они заселяются атомами Si одновременно. Такая высокая степень расщепления была зафиксирована впервые, и она свидетельствует о разупорядочении нефелина из Грауляя при очень высоких температурах его кристаллизации.

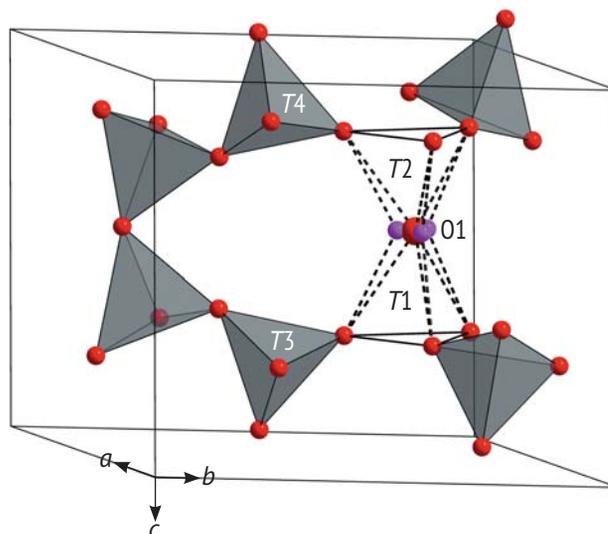


Рис. 2. Фрагмент каркаса из TO_4 -тетраэдров и расщепление позиции атома O1.

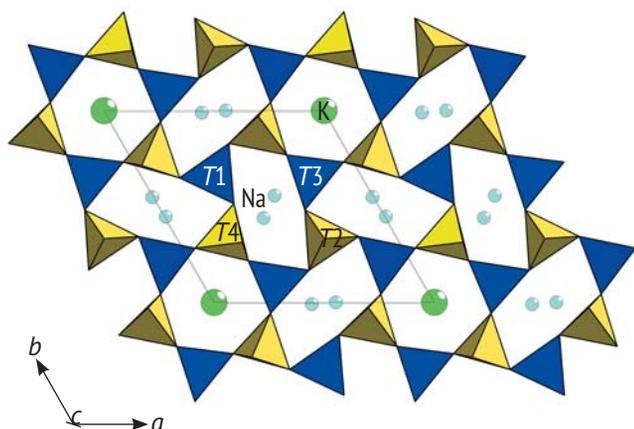


Рис. 3. Распределение T1–T4 тетраэдров и крупных катионов Na и K в структуре нефелина.

В изученном нами образце найден избыток атомов K, который восполнил недостаток Na в более узких каналах овальной формы, где он вместе с Na занимает восьмивершинник со средним расстоянием катион–анион 2.60 Å. Основная же позиция K находится в более крупном и изометричном канале в девятивершиннике со средним расстоянием K–O = 3.013 Å (рис. 3).

Таким образом, в согласии с данными ИК-спектроскопии, результаты уточнения нефелина из Грауляя показали разупорядочение Al и Si по позициям структуры [11]. Основываясь на наших результатах (и в соответствии с литературными данными), можно утверждать, что структура нефелина изменяется в зависимости от температуры его кристаллизации, и температура контролирует упорядочение Si и Al в нефелинах.

Вопросы упорядочения структуры нефелина, рассмотренные в нашем очерке, — лишь одна из проблем этого минерала, и изучение нефелиноподобных минералов продолжается. Так, в недавней работе Ю. Михайловой с соавторами рассматривается форма замещения алюминия не только трехвалентным, но и двухвалентным железом, которое часто в виде примеси присутствует в нефелинах Ловозерского щелочного массива [12]. В ряде работ исследовались также Са-содержащие, обогащенные калием и низконатриевые нефелины; зависимость структуры и состава нефелинов от состава расплава, модуляция, люминесценция и многие другие химические и физические свойства этого интересного и важного природного соединения [13–18].

Литература / References

1. *Bagani M., Balomenos E., Panias D.* Nepheline syenite as an alternative source for aluminum production. *Minerals*. 2021; 11: 734. DOI:10.3390/min11070734.
2. *Tait K. T., Sokolova E. V., Hawthorne F. C., Khomyakov A. P.* The crystal chemistry of nepheline. *Canadian Mineralogist*. 2003; 41: 61–70. DOI:10.2113/gscanmin.41.1.61.
3. *Simmons W. B., Peacor D. R.* Refinement of the crystal structure of a volcanic nepheline. *American Mineralogist*. 1972; 57: 1711–1719.
4. *Balassone G., Kahlenberg V., Altomare A. et al.* Nephelines from the Somma-Vesuvius volcanic complex (Southern Italy): Crystal-chemical, structural and genetic investigations. *Mineralogy and Petrology*. 2014; 108: 71–90. DOI:10.1007/s00710-013-0290-6.
5. *Dollase W. A., Peacor D. R.* Si–Al ordering in nephelines. *Contributions to Mineralogy and Petrology*. 1971; 30(2): 129–134.
6. *Hassan I., Antao S. M., Hersi A. A. M.* Single-crystal XRD, TEM, and thermal studies of the satellite reflections in nepheline. *Canadian Mineralogist*. 2003; 41: 759–783. DOI:10.2113/gscanmin.41.3.759.
7. *Андрианов В. И.* AREN-85 — развитие системы кристаллографических программ РЕНТГЕН на ЭВМ NORD, CM-4 и ЕС. *Кристаллография*. 1987; 32: 228–231. [*Andrianov V. I.* AREN-85 — system of crystallographical programs RENTGEN on NORD, CM-4 and EC. *Crystallography Reports*. 1987; 32: 228–231. (In Russ.).]
8. *Chukanov N. V., Aksenov S. M., Rastsvetaeva R. K.* Structural chemistry, IR spectroscopy, properties, and genesis of natural and synthetic microporous cancrinite- and sodalite-related materials: A review. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2021; 323: 1–44. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111098
9. *Jones J. B.* Al–O and Si–O tetrahedral distances in aluminosilicate framework structures. *Acta Crystallographica*. 1968; B24: 355–358. DOI:10.1107/S0567740868002360.
10. *Brown I. D.* The bond-valence method: an empirical approach to crystal structure and bonding. *Structure and Bonding in Crystals II*. M. O’Keeffe, A. Navrotsky (eds.). New York, 1981; 1–30.
11. *Расцветоваева Р. К., Аксенов С. М., Чуканов Н. В.* Разупорядочение Al и Si в нефелине из Грауляя (Германия). *Доклады РАН*. 2010; 435(6): 760–763. [*Rastsvetaeva R. K., Aksenov S. M., Chukanov N. V.* Disordering of Al and Si in nepheline from Grauliai (Germany). *Proceedings of RAS*. 2010; 435(6): 760–763. (In Russ.).]
12. *Mikhailova J. A., Aksenov S. M., Pakhomovsky Y. A. et al.* Iron in nepheline: crystal chemical features and petrological applications. *Minerals*. 2022; 12: 1257. DOI:10.3390/min12101257.

13. Yoneoka K., Hamada M., Arai Sh. Crystallisation of Ca-bearing nepheline in basanites from Kajishiyama of Tsuyama Basin, Southwest Japan. Published online by Cambridge University Press Mineralogical Magazine. DOI:10.1180/mgm.2023.32.
14. Hamada M., Akasaka M., Ohfuji H. Crystal chemistry of K-rich nepheline in nephelinite from Hamada, Shimane Prefecture, Japan. Mineralogical Magazine. 2019; 83: 239–247.
15. Vulic P., Balić-Žunić T., Belmonte L.J., Kahlenberg V. Crystal chemistry of nephelines from ijolites and nepheline-rich pegmatites: Influence of composition and genesis on the crystal structure investigated by X-ray diffraction. Mineralogy and Petrology. 2011; 101: 185–194. DOI:10.1007/s00710-010-0143-5
16. Vulic P., Kahlenberg V., Gspan Ch., Dimitrijevic R. Reinvestigation of pure Na-nepheline like compounds obtained from the thermal conversion of zeolite LTA. European Journal of Mineralogy. 2013; 25: 473–478. DOI:10.1127/0935-1221/2013/0025-2293.
17. Friese K., Grzechnik A., Petricek V. et al. Modulated structure of nepheline. Acta Crystallographica. 2011; B67: 18–29. DOI:10.1107/S0108768110050822.
18. Marcia J., Crum J., Neill O., McCloy J. Nepheline structural and chemical dependence on melt composition. American Mineralogist. 2016; 101: 266–276. DOI:10.2138/am-2016-5370.

Every Fish Is Not a Sturgeon: On the Problem of Nepheline Ordering

R. K. Rastsvetaeva¹, S. M. Aksenov²

¹Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics”, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

²Federal Research Centre “Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences” (Apatity, Russia)

Nepheline with idealized formula $\text{Na}_3\text{K}[\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{16}]$ is a widespread rock-forming mineral of alkaline rocks. Nepheline from the high-temperature pneumatolyte association of the Grauliai deposit (Eifel volcanic region, Germany) has been investigated by means of single-crystal X-ray structure analysis and infrared spectroscopy. Hexagonal unit-cell parameters are: $a = 10.0438(1)$, $c = 8.4145(1)$ Å, space group $P6_3$. It was established that nepheline from Grauliai region is disordered in Al and Si over the framework tetrahedral sites. Nepheline is considered to be the second most important type of aluminum raw material and is widely used in ceramics, leather, rubber, textiles, wood, and the oil industry.

Keywords: nepheline, cation ordering, X-ray analysis, IR spectroscopy, Grauliai region.