

МИНЕРАЛОГИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

МОДЕЛЬ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НИЗКОНАТРИЕВОГО САКРОФАНИТА. ПРОБЛЕМА ИДЕНТИФИКАЦИИ САКРОФАНИТА

© 2024 г. Д. чл. Н. В. Чуканов^{1, 2}, Н. В. Зубкова¹, почетн. чл. И. В. Пеков^{1, 3},
Д. А. Ксенофонов¹, почетн. чл. Д. Ю. Пушаровский¹

¹Московский государственный университет, Геологический факультет, Воробьевы горы, Москва, 119991 Россия

²Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр-т Академика Семенова, 1, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

³Институт геохимии и аналитической химии (ГЕОХИ) РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

Поступила в редакцию: 25.01.2024 г.

После доработки: 12.04.2024 г.

Принята к публикации: 14.04.2024 г.

Получена структурная модель низконатриевого аналога сакрофанита — 28-слойного минерала группы канкринита с эмпирической формулой $(\text{Na}_{3.18}\text{Ca}_{2.81}\text{K}_{1.93})(\text{Si}_{6.10}\text{Al}_{5.83}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.95}\text{F}_{0.51}\text{Cl}_{0.19}(\text{OH})_{0.23} \cdot 0.155\text{H}_2\text{O}$ из санидинового сиенита палеовулкана Сакрофано (Лацио, Италия). Изученный минерал гексагональный, пространственная группа $P-62c$; параметры элементарной ячейки [$a = 12.90519(13)$, $c = 74.2181(10)$ Å, $V = 10704.6(3)$ Å³] близки к таковым голотипного сакрофанита. Алюмосиликатный каркас низконатриевого сакрофанита содержит колонки цеолитных полостей четырех типов (канкринитовых, содалитовых, лосодовых и лиоттитовых), присутствие которых подтверждается данными ИК-спектроскопии, в отличие от голотипа сакрофанита, в опубликованном ИК-спектре которого характерная полоса лиоттитовой полости при 547 ± 4 см⁻¹ отсутствует

Ключевые слова: группа канкринита, сакрофанит, кристаллическая структура, инфракрасная спектроскопия, палеовулкан Сакрофано, вулканическая область Лацио

DOI: 10.31857/S0869605524040069, **EDN:** PDDDRС

ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы канкринита (МГК) рассматриваются как модели и природные прототипы материалов с технологически важными свойствами (Chukanov et al., 2021a). Основу структур членов группы канкринита, включающей 27 минеральных видов, составляют алюмосиликатные каркасы, имеющие гексагональную или тригональную симметрию и построенные чередованием слоев тетраэдров $(\text{Si}, \text{Al})\text{O}_4$, перпендикулярных оси c . Расположение слоев относительно элементарной ячейки может осуществляться одним из трех способов — А, В или С (соответственно, без сдвига в плоскости ab или со сдвигом в плоскости ab в одном из двух направлений: Ballirano et al., 1996; Bonaccorsi, Merlino, 2005). Разнообразие каркасов МГК определяется как количеством (N) слоев тетраэдров в периоде вдоль оси c , так и последовательностью чередования этих слоев. Величина N варьирует от 2 для минералов с канкринитовым каркасом АВ-типа до 48 для кирхерита.

Характерной особенностью каркасов МГК является присутствие полостей разных размеров — канкринитовой, содалитовой, лосодовой (быстритовой), лиоттитовой и джузеппеттитовой, которые образованы атомами 3, 4, 5, 7 и 9 слоев соответственно. Каркасы двухслойных МГК с законом чередования слоев АВ содержат широкий цеолитный канал вдоль оси c и колонки канкринитовых полостей. В каркасах многослойных МГК широкий канал отсутствует, а полости разного размера образуют колонки вдоль оси, заполненные различными внекаркасными компонентами. Последние в различных МГК представлены катионами (в основном Na^+ , K^+ и Ca^{2+}), анионами (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , SO_3^{2-} , PO_4^{3-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, OH^- , F^- , S_n^{m-} и др.) и нейтральными молекулами (H_2O , CO_2). Отметим, что многие МГК содержат сульфатные группы, максимальное количество которых составляет 1, 2, 3 и 4 для содалитовой, лосодовой, лиоттитовой и джузеппеттитовой полостей соответственно.

Инфракрасная (ИК) спектроскопия является эффективным методом идентификации МГК. Наиболее важный для диагностики минеральных видов спектральный диапазон ($510\text{--}760\text{ см}^{-1}$) соответствует деформационным колебаниям O--T--O ($\text{T} = \text{Si}, \text{Al}$). В частности, показано, что полосы при 705 ± 8 , 528 ± 5 , 547 ± 4 и $555\pm 3\text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие в МГК содалитовых, лосодовых, лиоттитовых и джузеппеттитовых полостей соответственно. В тех случаях, когда лосодовая полость содержит карбонатный анион, полоса при $528\pm 5\text{ см}^{-1}$ смещается к 518 см^{-1} (Chukanov et al., 2023). В то же время имеющиеся литературные данные о сакрофаните выпадают из этой эмпирически найденной закономерности, и это единственное исключение среди многослойных МГК.

Все изученные образцы сакрофанита происходят из фрагментов одного крупного эруптивного обломка санидинового сиенита. Первоначально сакрофанит был описан как многослойный (с $N = 28$) МГК с параметрами элементарной ячейки $a = 12.87(1)\text{ \AA}$ и $c = 74.22(2)\text{ \AA}$ (Burrigato et al., 1980). В этой работе кристаллическая структура сакрофанита не была изучена, но был получен его ИК-спектр, в котором характеристическая полоса лиоттитовой полости при $547\pm 4\text{ см}^{-1}$ отсутствовала.

Последующее изучение кристаллической структуры МГК с параметрами элементарной ячейки $a = 12.903(2)\text{ \AA}$ и $c = 74.284(8)\text{ \AA}$, описанного как сакрофанит (Bonaccorsi et al., 2012) показало присутствие в его каркасе лиоттитовой полости. К сожалению, в цитированной работе не приведен ИК-спектр изученного кристалла. Совокупность этих фактов может соответствовать одной из трех альтернативных версий:

1) сакрофанит по какой-то причине является единственным исключением из сформулированной выше закономерности;

2) в работе Burrigato et al. (1980) приведен ИК-спектр не сакрофанита, а другого МГК. Такую возможность исключить нельзя, учитывая, что сакрофанит тесно ассоциирует сразу с несколькими другими многослойными МГК, в том числе с лиоттитом, аллориитом, сульфитным аналогом аллориита, штойделитом и бякеллаитом (Чуканов и др., 2008, 2021b, 2022);

3) в работе Bonaccorsi et al. (2012) изучена структура не сакрофанита, а другого 28-слойного МГК. Это также возможно, т. к. теоретически возможное число вариантов чередования слоев (а следовательно, и количество различных топологических типов каркаса) при $N = 28$ превышает 80 000.

В настоящей работе с целью решения проблемы идентификации сакрофанита топологические характеристики AlSiO -каркаса и ИК-спектр 28-слойного МГК исследованы на одном кристалле, отобранном из фрагмента голотипного образца сакрофанита. Мы трактуем изученный нами минерал как низконатриевую разновидность сакрофанита.

УСЛОВИЯ НАХОЖДЕНИЯ

Описываемый в настоящей работе минерал находился в виде бесцветного таблитчатого гексагонального кристалла, имеющего размеры $6 \times 6 \times 3\text{ мм}^3$, в полости

кавернозного метасоматически измененного санидинового сиенита, слагающего крупный взрывной обломок. Он был найден Э. Курти (E. Curti) в конце 1970-х годов в небольшом гравийном карьере, разрабатывавшемся в долине Бьякелла (Valle Biachella) в северо-восточной части кальдеры палеовулкана Сакрофано. Этот вулкан был наиболее активным в пределах вулканического комплекса Сабатино, расположенного в области Лацио в Италии (De Rita, Zarlenga, 2001; Liotti, Tealdi, 1983; Чуканов и др., 2008; Chukanov et al., 2021b). Ранее в образцах из этого же обломка были открыты три МГК — сакрофанит (Burrigato et al., 1980), бьякеллаит (Чуканов и др., 2008) и штойделит (Chukanov et al., 2022), а также диагностирован ряд других минералов группы канкринита, включая аллорит, его сульфитный аналог и лиоттит (Чуканов и др., 2021).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав минерала определен методом электронно-зондового микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составлял 157—180 нм.

Содержание H₂O определено методом газовой хроматографии продуктов прокалывания при температуре 1200 °С с использованием HCN-анализатора Vario MICRO cube analyser (Elementar GmbH, Германия). Содержание CO₂ — ниже порога обнаружения этим методом.

ИК-спектр фрагмента кристалла, предварительно растертого в агатовой ступке и запрессованного в таблетку с KBr, снят на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360—3800 см⁻¹, при разрешающей способности 4 см⁻¹ и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка из чистого KBr.

Рентгеновское исследование монокристалла низконатриевого сакрофанита выполнено при комнатной температуре на дифрактометре XCalibur S CCD на MoK α -излучении ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) для более чем половины сферы обратного пространства. Обработка эксперимента проводилась с использованием программы CrysAlisPro, v. 1.171.39.46 (Rigaku OD, 2018). Данные монокристалльного эксперимента приведены

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные монокристалльного эксперимента и параметры уточнения структурной модели низконатриевого сакрофанита

Table 1. Crystal data, data collection information and refinement details for the crystal structure model of the sodium-depleted sacrofanite

Сингония, пространственная группа	Гексагональная, <i>P</i> -62с
Параметры элементарной ячейки, Å	<i>a</i> = 12.90519(13), <i>c</i> = 74.2181(10)
<i>V</i> , Å ³	10704.6(3)
Температура, К	293
Дифрактометр, излучение; λ , Å	Xcalibur S CCD, MoK α ; 0.71073
$\theta_{\text{мин}} / \theta_{\text{макс}}$, °	2.648 / 28.277
Интервалы сканирования	$-16 \leq h \leq 17, -17 \leq k \leq 17, -98 \leq l \leq 98$
Число рефлексов измеренных/независимых	94350 / 8943
Число независимых рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	8700
Метод уточнения	МНК по F^2
Число уточняемых параметров	324
$R1 [I > 2\sigma(I)]$	0.1891
$\Delta\rho_{\text{макс}}/\text{мин}$, е/Å ³	3.50 / -3.81

в табл. 1. Модель атомной структуры получена методом Charge flipping по программе Superflip в комплексе JANA2006 (Petříček et al., 2006). Уточнение проведено с использованием комплекса программ SHELX (Sheldrick, 2015). Отметим, что это независимое уточнение привело к той же топологии каркаса, которая приведена в работе (Bonaccorsi et al., 2012).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Химический состав изученного в настоящей работе минерала приведен в табл. 2. Эмпирическая формула, рассчитанная на 12 атомов Si+Al+Fe с учетом условия баланса зарядов: $(\text{Na}_{3.18}\text{Ca}_{2.81}\text{K}_{1.93})(\text{Si}_{6.10}\text{Al}_{5.83}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.95}\text{F}_{0.51}\text{Cl}_{0.19}(\text{OH})_{0.23}\cdot 0.155\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 2. Химический состав низконатриевого сакрофанита (по данным трех локальных анализов, мас. %)

Table 2. Chemical data for the sodium-depleted sacrofanite based on three spot analyses (wt %)

Компонент	Среднее содержание	Пределы	Эталоны
Na ₂ O	8.27	8.12—8.43	Альбит
K ₂ O	7.64	7.50—7.85	Ортоклаз
CaO	13.24	13.11—13.37	Волластонит
Al ₂ O ₃	24.95	24.79—25.08	Альбит
Fe ₂ O ₃	0.47	0.39—0.55	Fe
SiO ₂	30.79	30.64—30.90	Кварц
SO ₃	13.11	12.93—13.30	BaSO ₄
F	0.82	0.62—1.14	CaF ₂
Cl	0.57	0.54—0.60	NaCl
H ₂ O	0.41	—	
—O=(F, Cl)	—0.47		
Сумма	99.80		

В ИК-спектре изученного образца (рис. 1) присутствуют полосы при 701, 524 и 548 см^{−1}, соответствующие деформационным колебаниям каркаса, вовлекающим преимущественно атомы содалитовых, лосодовых и лиоттитовых полостей соответственно. Относительно высокая интенсивность полосы при 701 см^{−1} свидетельствует о том, что содалитовые ячейки играют значительную роль в построении каркаса. Поглощение в диапазоне 600—630 см^{−1} предположительно связано с канкринитовыми полостями: полосы в этой области присутствуют в ИК-спектрах всех МГК, содержащих конечные или бесконечные колонки канкринитовых полостей.

К сожалению, исследованный кристалл не является совершенным, что сказалось на качестве монокристалльных экспериментальных данных и не позволило получить низкий фактор расхожимости, поэтому мы говорим только о модели структуры нашего низконатриевого сакрофанита. Тем не менее топологический тип каркаса установлен надежно, что наиболее важно для решения проблемы соответствия кристаллической структуры и ИК-спектра минерала.

Структурная модель уточнена до $R = 0.1891$ для 8700 независимых отражений с $I > 2\sigma(I)$ в рамках пространственной группы $P-62c$. В основе структуры лежит каркас, построенный из строго упорядоченных тетраэдров SiO₄ и AlO₄, аналогичный описанному ранее для сакрофанита в работе Bonaccorsi et al. (2012). Координаты атомов

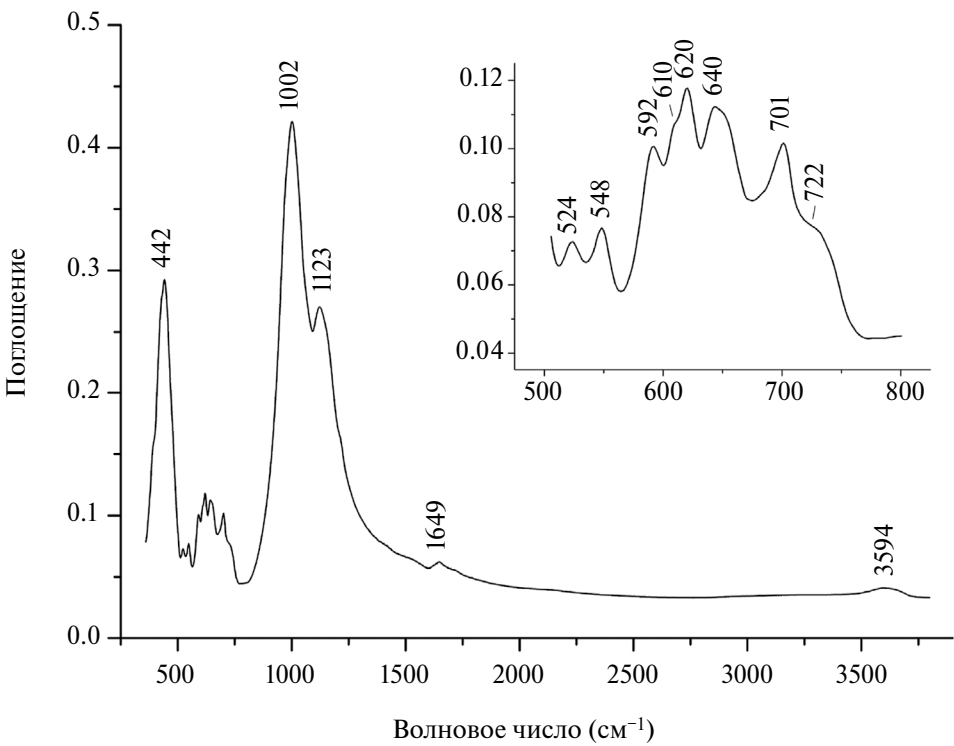


Рис. 1. Инфракрасный спектр поглощения низконатриевого сакрофанита. На вставке показана «область отпечатков пальцев».

Fig. 1. Infrared absorption spectrum of the sodium-depleted sacrofanite. The “fingerprint region” is shown in the inset.

Таблица 3. Координаты и параметры смещений ($\text{\AA}^2$) атомов тетраэдрического каркаса в структурной модели низконатриевого сакрофанита

Table 3. Coordinates and displacement parameters (in $\text{\AA}^2$) of atoms of the tetrahedral framework in the structure of the sodium-depleted sacrofanite

Позиция	x	y	z	U_{iso}
Si1	0.2492(7)	0	0	0.001*
Al2	0.5821(7)	0.6685(7)	0.03609(9)	0.0066(15)
Si3	0.4178(6)	0.0827(6)	0.07043(8)	0.0054(13)
Al4	0.2535(6)	0.0059(6)	0.10685(9)	0.0010(12)
Si5	0.5855(7)	0.6647(6)	0.14127(10)	0.0086(13)
Al6	0.2588(7)	0.0049(6)	0.17772(9)	0.0059(14)
Si7	0.4162(5)	0.0785(6)	0.21453(8)	0.001*
Al8	0.2578(9)	0.0063(8)	$\frac{1}{4}$	0.001*
Al1	0	0.7520(10)	0	0.011(2)
Si2	0.4173(6)	0.3338(5)	0.53398(8)	0.0002(11)
Al3	0.5877(6)	0.9191(6)	0.56972(9)	0.0026(13)
Si4	0.7489(6)	0.0021(6)	0.60574(8)	0.0026(12)
Al5	0.4098(7)	0.3248(7)	0.64092(11)	0.0087(15)

Таблица 3 (окончание)

Позиция	x	y	z	U_{iso}
Si6	0.7525(5)	0.0022(5)	0.67712(8)	0.0008(11)
Al7	0.5923(6)	0.9131(6)	0.71455(8)	0.001*
Si8	0.9952(8)	0.7443(9)	$\frac{3}{4}$	0.0069(17)
O1	0.882(2)	0.7599(14)	0.3265(2)	0.014(3)
O2	0.892(3)	0.7705(18)	$\frac{1}{4}$	0.009(4)
O3	0.754(2)	0.875(4)	$\frac{1}{4}$	0.026(6)
O4	0.7661(15)	0.5503(12)	0.28193(18)	0.004(3)
O5	0.5361(19)	0.4629(18)	0.28632(18)	0.007(3)
O6	0.641(2)	0.665(2)	0.3393(3)	0.026(5)
O7	0.7646(17)	0.885(2)	0.3191(2)	0.024(4)
O8	0.3277(16)	0.3474(15)	0.3385(2)	0.004(3)
O9	0.9822(17)	0.6686(17)	0.3048(2)	0.008(4)
O10	0.6589(18)	0.6583(18)	0.2682(2)	0.014(4)
O11	0.6716(19)	0.6505(19)	0.3039(2)	0.014(4)
O12	1.0062(18)	0.6720(18)	0.2673(2)	0.010(4)
O13	0.324(2)	0.325(2)	0.3762(3)	0.022(5)
O14	0.2159(17)	0.4524(13)	0.3606(2)	0.009(3)
O15	0.463(2)	0.541(2)	0.3609(2)	0.017(3)
O16	0.333(2)	0.316(2)	0.4112(3)	0.023(5)
O17	0.667(2)	0.642(2)	0.4106(3)	0.022(5)
O18	0.343(3)	0.349(3)	0.4476(3)	0.035(6)
O19	0.559(2)	0.452(3)	0.4287(3)	0.025(4)
O20	0.647(3)	0.664(3)	0.4456(4)	0.037(7)
O21	0.456(3)	0.535(3)	0.4690(3)	0.034(5)
O22	0.3225(19)	0.0055(19)	0.3742(3)	0.015(4)
O23	0.652(3)	0.679(3)	0.4843(4)	0.046(7)
O24	0.226(4)	0.451(2)	0.4632(3)	0.046(6)
O25	0.2144(14)	0.111(2)	0.3937(2)	0.015(3)
O26	0.128(2)	0.2567(14)	0.3980(2)	0.015(3)
O27	0.4234(17)	0.209(3)	0.4342(3)	0.024(4)
O28	0.305(3)	0.318(3)	0.4809(3)	0.036(6)
O29	0.771(3)	0.884(5)	0.5032(5)	0.070(9)

Примечание. * Зафиксировано в процессе уточнения.

алюмосиликатного каркаса в изученном образце приведены в таблице 3. Колонки из канкринитовых, содалитовых, лосодовых и лиоттитовых полостей в каркасе и сами полости показаны на рис. 2. Локализованные позиции внекаркасных катионов Ca, Na, K, молекул воды, анионов Cl и позиции S также очень близки к данным Bonaccorsi et al. (2012). Часть атомов кислорода, координирующих S, локализовать не удалось, по-видимому, из-за довольно низкого качества экспериментальных данных и возможного разупорядочения атомов O сульфатных анионов в тетраэдрах SO_4 .

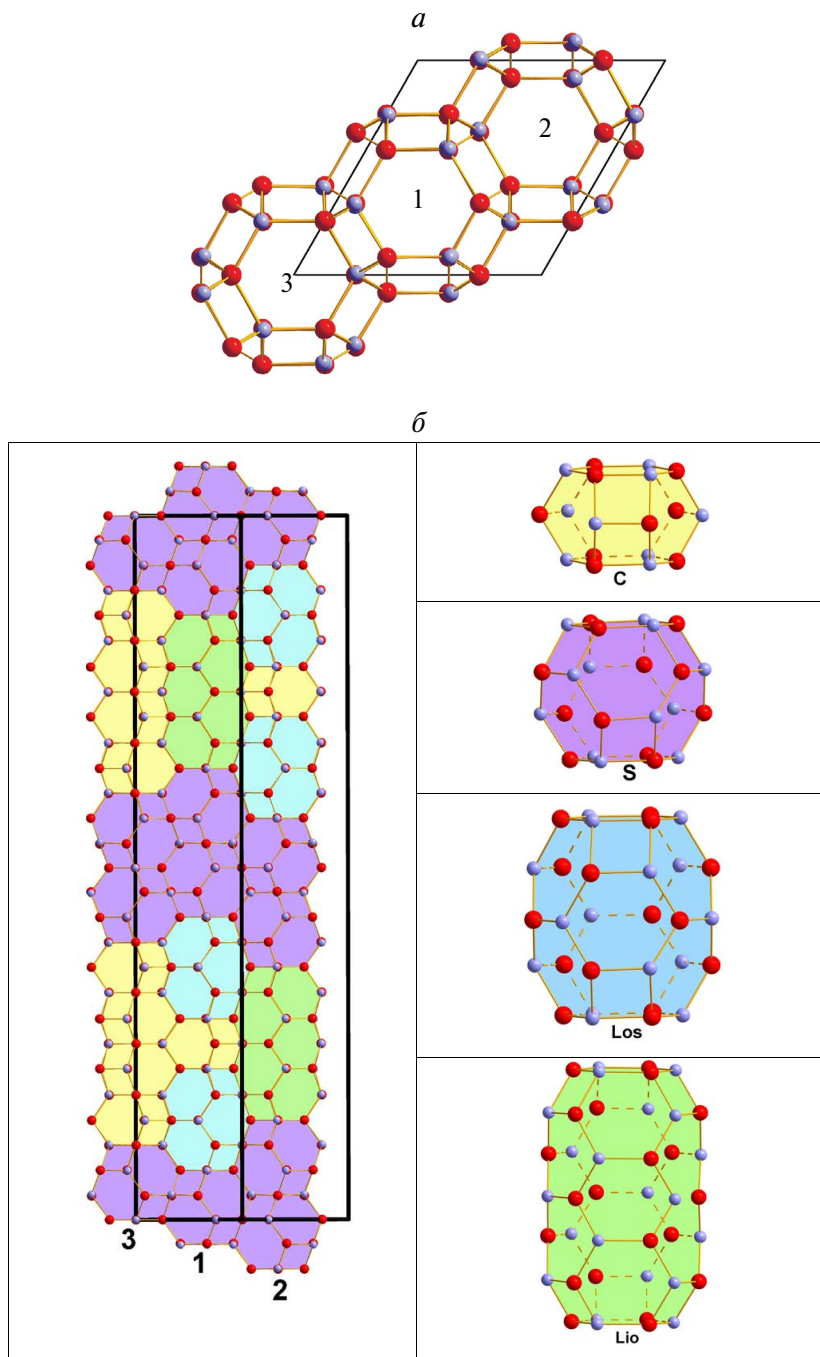


Рис. 2. Расположение колонок в структуре низконатриевого сакрофанита — вид вдоль (a) и перпендикулярно (b , слева) оси c , а также различные виды полостей, составляющие колонки: С — канкринитовая, S — содалитовая, Los — лосодовая и Lio — лиоттитовая полости (b , справа).

Fig. 2. The arrangement of columns in the structure of the sodium-depleted sacrofanite: views along (a) and perpendicular to (b , left) the c axis as well as different types of cages building the columns: C — cancrinite, S — sodalite, Los — losod and Lio — liottite cages (b , right).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Структурная модель, полученная для изученного нами образца, топологически очень близка к описанной ранее структуре в работе Bonaccorsi et al. (2012). Обе структуры характеризуются одинаковым алюмосиликатным каркасом с упорядоченным распределением Al и Si в тетраэдрических позициях и схожим расположением внекаркасных катионов, анионов и молекул воды.

Как отмечалось выше, характеристическая полоса колебаний атомов лиоттитовой полости при $547 \pm 4 \text{ см}^{-1}$ (Chukanov et al., 2023) отсутствует в ИК-спектре голотипного образца сакрофанита (Burrigato et al., 1980), хотя в структуре 28-слойного МГК, описанного тоже как сакрофанит (Bonaccorsi et al., 2012), лиоттитовая полость есть. Это отмечалось нами как единственное исключение из закономерности, согласно которой полосы при 705 ± 8 , 528 ± 5 , 5474 и $555 \pm 3 \text{ см}^{-1}$ указывают на присутствие в МГК содалитовых, лосодовых, лиоттитовых и джузеппеттитовых полостей соответственно, а отсутствие какой-либо из этих полос указывает на отсутствие соответствующей полости (Chukanov et al., 2023). Полученные в настоящей работе данные снимают это противоречие: в ИК-спектре нашего образца, в структурно-топологическом отношении идентичного образцу, изученному в работе (Bonaccorsi et al., 2012) и содержащему лиоттитовую полость, присутствует характеристическая полоса лиоттитовой полости при 548 см^{-1} . Таким образом, нам остается предположить, что либо изученный нами МГК не является сакрофанитом и имеет каркас с иным законом чередования слоев тетраэдров, либо опубликованный ранее ИК-спектр (Burrigato et al., 1980) не относится к сакрофаниту. Последнее представляется нам более вероятным с учетом того, что во фрагменте кавернозного сиенита, где был первоначально найден сакрофанит, также присутствуют схожие друг с другом и с сакрофанитом визуально быкеллаит, аллориит, сульфитный аналог аллориита и лиоттит, причем некоторые из них образуют тесные сращения друг с другом, как гомоосевые, так и незакономерные. По сравнению с голотипным образцом сакрофанита, имеющим эмпирическую формулу ($Z = 14$) $\text{Na}_{6.25}\text{Ca}_{1.83}\text{K}_{1.49}\text{Fe}^{3+}_{0.005}(\text{Si}_{6.26}\text{Al}_{5.74}\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.14}(\text{CO}_3)_{0.27}\text{Cl}_{0.20} \cdot 0.27\text{H}_2\text{O}$ (Burrigato et al., 1980), изученный в настоящей работе 28-слойный МГК содержит больше кальция и почти вдвое меньше натрия, что позволяет рассматривать наш минерал как низконатриевую разновидность сакрофанита.

Исследование 28-слойного МГК, выполненное в настоящей работе для фрагментов того же кристалла, что изучался ранее, подтверждает выявленное ранее существование в ИК-спектре полос, характеризующих наличие в каркасе полостей разных типов. Однако ИК-спектроскопия позволяет лишь выявить эти полости и оценить их относительное количество в элементарной ячейке, но не является методом, достаточным для идентификации топологического типа каркаса. Единственным надежным методом решения последней задачи остается рентгеноструктурный анализ.

Возможные механизмы образования многослойных МГК, в которых количество слоев в периоде повторяемости вдоль оси c может достигать 36, обсуждались нами ранее (Чуканов и др., 2021; Chukanov et al., 2021a). В частности, отмечалось, что нарушение периодичности чередования различных полостей должно приводить к возникновению механических напряжений в кристалле, что является термодинамически невыгодным. Кроме того, для кристаллов средних сингоний характерен рост вдоль главной оси по дислокационному механизму, когда высота ступеньки слоя, навивающегося на винтовую дислокацию, совпадает с величиной параметра c . Дислокационный механизм кристаллизации многослойных МГК подтверждается их морфологическими характеристиками (короткостолбчатый, изометричный или таблитчатый облик, гармошкообразные формы, в отличие от двухслойных МГК, для которых более типичны вытянутые вдоль $[001]$ кристаллы). В то же время интригует, почему установленная ранее топология каркаса 28-слойного МГК (Bonaccorsi et al., 2012) в точности совпадает

с топологией каркаса кристалла, изученного в настоящей работе, при том что, согласно законам комбинаторики, теоретическое количество возможных вариантов чередования слоёв при $N = 28$ превышает 80 000.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-17-00006 (НВЧ, НВЗ и ИВП: структурное исследование, кристаллохимический и минералогенетический анализ). Изучение химического состава и ИК-спектроскопическое исследование минерала выполнено по теме государственного задания, номер государственной регистрации 124013100858-3. Авторы благодарны Р. Аллори за предоставленный для исследований образец.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Пеков И.В., Задов А.Е., Аллори Р., Зубкова Н.В., Густер Г., Пуцаровский Д.Ю., Ван К.В. Бьякеллаит $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_8(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$ — новый минерал группы канкринита // ЗРМО. 2008. Т. 137. № 3. С. 57—66.

Чуканов Н.В., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Густер Г., Пуцаровский Д.Ю. Сульфитный аналог аллориита из Сакрофано (Лацио, Италия): кристаллохимия и генетические особенности // ЗРМО. 2021. Т. 150. № 1. С. 48—62.

Crystal Structure Model of Sodium-Depleted Sacrofanite. Problem of the Sacrofanite Identification

N. V. Chukanov^{1, 2}, N. V. Zubkova¹, I. V. Pekov^{1, 3}, D. A. Ksenofontov¹, D. Yu. Pushcharovsky¹

¹Faculty of Geology, Moscow State University, Vorobievy Gory, Moscow, 119991 Russia

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry RAS, Chernogolovka, Moscow Oblast, Russia

³Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Kosygina str. 19, Moscow, 119991 Russia

A structural model of the sodium-depleted analogue of sacrofanite, a 28-layer mineral of the cancrinite group with the empirical formula $(\text{Na}_{3.18}\text{Ca}_{2.81}\text{K}_{1.93})(\text{Si}_{6.10}\text{Al}_{5.83}\text{Fe}_{0.07}\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_{1.95}\text{F}_{0.51}\text{Cl}_{0.19}(\text{OH})_{0.23}\cdot 0.155\text{H}_2\text{O}$ from sanidine syenite of the Sacrofano paleovolcano, Latium, Italy was obtained. The studied mineral is hexagonal, space group $P-62c$; the unit cell parameters [$a = 12.90519(13)$, $c = 74.2181(10)$ Å, $V = 10704.6(3)$ Å³] are close to those of holotype sacrofanite. The aluminosilicate framework of the studied sodium-depleted sacrofanite contains columns of zeolitic cavities of four types (cancrinite, sodalite, Losod, and liottite ones). Their presence is confirmed by IR spectroscopy data, unlike holotype sacrofanite whose published IR spectrum does not contain characteristic band of liottite cage at 547 ± 4 cm⁻¹.

Keywords: cancrinite group, sacrofanite, crystal structure, infrared spectroscopy, Sacrofano paleovolcano, Latium volcanic region

REFERENCES

Ballirano P., Maras A., Buseck P.R. Crystal chemistry and IR spectroscopy of Cl- and SO₄-bearing cancrinite-like minerals. *Amer. Miner.* 1996. Vol. 81. P. 1003—1012.

Bonaccorsi E., Merlino S. Modular microporous minerals: Cancrinite-davyne group and C-S-H phases. *Revs. Miner. Geochem.* 2005. Vol. 57. P. 241—290.

Bonaccorsi E., Ballirano P., Cámara F. The crystal structure of sacrofanite, the 74 Å phase of the cancrinite–sodalite supergroup. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2012**. Vol. 147. P. 318–326.

Burragato F., Parodi G.C., Zanazzi P.F. Sacrofanite — a new mineral of the cancrinite group. *N. Jahrb. Miner. Monatsh.* **1980**. Vol. 140(1). P. 102–110.

Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Pekov I.V., Zadov A.E., Allori R., Zubkova N.V., Giester G., Pushcharovsky D. Yu., Van K.V. Biachellaite, $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K})_8(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_{0.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$, a new mineral species of the cancrinite group. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2008**. Vol. 137. N 4. P. 57–66 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. **2009**. Vol. 51. N 7. P. 588–594).

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. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2021a**. Vol. 323. Article N111098.

Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Giester G., Pushcharovsky D. Yu. Sulfite analogue of aloriite from Sacrofano, Latium, Italy: Crystal chemistry and specific features of genesis. *Zapiski RMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2021b**. Vol. 150. N 1. P. 48–62 (in Russian, English translation: *Geol. Ore Deposits*. 2021. Vol. 63. N 8. P. 793–804).

Chukanov N.V., Zubkova N.V., Varlamov D.A., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Britvin S.N., V. Van K.V., Ermolaeva V.N., Vozchikova S.A., Pushcharovsky D. Yu. Steudelite, $(\text{Na}_3)[(\text{K}, \text{Na})_{17}\text{Ca}_7]\text{Ca}_4(\text{Al}_{24}\text{Si}_{24}\text{O}_{96})(\text{SO}_3)_6\text{F}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, a new cancrinite-group mineral with afghanite-type framework topology. *Phys. Chem. Miner.* **2022**. Vol. 49. N1.

Chukanov N.V., Aksenov S.M., Pekov I.V. Infrared spectroscopy as a tool for the analysis of framework topology and extraframework components in microporous cancrinite- and sodalite-related aluminosilicates. *Spectr. Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. **2023**. Vol. 287. N 1. Paper 121993. P. 1–10.

De Rita D., Zarlenga F. Middle Pleistocene geology of the “Bassa Campagna Romana”. *Working Papers of Int. Congress “World of Elephants”*. Rome, **2001**. P. 38–42.

Liotti L., Tealdi E. Il vulcanesimo Sabatino ed i minerali della caldera di Sacrofano. *Rivista Minerologica Italiana*. **1983**. Vol. 2. P. 35–58.

Petríček V., Dušek M., Palatinus L. JANA2006. The crystallographic computing system. Praha: Institute of Physics, **2006**.

Rigaku Oxford Diffraction. CrysAlisPro Software System, v. 1.171.39.46, Oxford, UK: Rigaku Corporation, **2018**.

Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. *Acta Crystallogr.* **2015**. Vol. C71. P. 3–8.