

Опыт систематики карбонатов Y и REE

А.В. Волошин

Геологический институт КНЦ РАН; Естественно-технический факультет МГТУ, кафедра геологии и полезных ископаемых

Аннотация. Данные по кристаллическим структурам карбонатов Y и REE позволяют проводить кристаллохимический анализ и систематизировать по структурно-геометрическим признакам. Рассматривая кристаллические модели Y и REE карбонатов с позиций эволюции трех главных полиморфных модификаций CaCO₃: ватерита, кальцита и арагонита, можно вывести все известные структуры Y-REE карбонатов или фрагменты их кристаллических построек. По типу координации атомов Y и REE карбонатными группами (CO₃) в этих минералах выделяется четыре группы. Опыт систематики Y-REE карбонатов может быть использован при кристаллохимическом анализе подобных минералов других классов.

Abstract. Data on crystalline structures of Y and REE carbonates allow one to carry out the crystal chemical analysis and to classify them according to structural-geometrical features. Studying the crystalline models of Y and REE carbonates in the context of evolution of three main polymorphic modifications of CaCO₃: vaterite, calcite and aragonite, it is possible to create all known structures of Y-REE carbonates or fragments of their crystalline structures. There are four groups in these minerals distinguished by the type of atom coordination of Y and REE by (CO₃) groups. An experience of classification of Y-REE carbonates may be used in crystal chemical analysis of similar minerals of other classes.

1. Введение

Широкая гамма координационных полиэдров, свойственных группе Y-REE катионов в структурах собственных минеральных видов, также реализуется и для других катионов в структурах разных классов соединений. Сродство Y-REE со щелочноземельными и другими катионами, обычное участие последних в архитектурной постройке структур Y-REE минералов свидетельствует, что основных критериев для создания единой кристаллохимической систематики Y-REE нет. И в этом нет необходимости, а структуры Y-REE минералов возможно рассматривать в общей систематике химических классов минерального мира. Вероятно, на этой основе *R. Miyawaki* и *I. Nakai* (1993) и предложили классификацию структур Y-REE минералов с выделением двух таксонов структурного типа: класс и подкласс. В минералогической практике, по-видимому, главную нагрузку в классификационной систематике следует перенести на химическую конституцию минерального вида, группу изотипных или изоструктурных соединений и класс.

В каждом структурном типе возможно использование структурно-геометрического анализа для более детального систематического рассмотрения включенных в этот тип групп минералов и отдельных минеральных видов. Подходы могут быть различными, но определяться они должны только параметрами (структурными и химическими), свойственными одному классу или нескольким изотипным классам. Такая систематика выполнена в данной работе для карбонатов Y-REE. Не всегда или не сразу можно применить такие результаты структурно-геометрического анализа для генетических построений.

2. Принципы систематики Y-REE карбонатов

Карбонаты Y-REE объединяют около 50 минеральных видов (табл. 1). В основном минеральные виды выделены по доминирующему редкоземельному элементу в формуле минерала. Кроме того, для группы бастнезита минеральные виды различаются еще и ведущей ролью F или групп OH. Для некоторых карбонатов этой же группы с явно выраженным слоистым мотивом структуры свойственно проявление полиптипии. Так, к примеру, для паризита установлены три политипа: 3R, 6R и 3H.

Следует отметить, что для большинства Y-REE карбонатов в настоящее время известны кристаллические структуры; для некоторых видов редкоземельных карбонатов установлены и полиморфные модификации, которые не имеют пока статуса минерального вида (*Чинь Тхи Ле Тхы и др.*, 1992). Это прежде всего относится к доннейиту, который кристаллизуется как в тригональной, так и триклинной сингониях. По-видимому, это также может быть справедливо и для маккельвита-(Y) и эвальдита. Все эти минералы могут рассматриваться в одной группе карбонатов.

Данные по кристаллическим структурам рассматриваемых карбонатов позволяют проводить кристаллохимический анализ с целью выявления особенностей строения, а также систематизировать карбонаты по некоторым общим структурно-геометрическим признакам.

Таблица 1. Минеральные виды Y-REE карбонатов

Минеральный вид	Формула
Группа бастнезита	
Бастнезит-(Ce)	(Ce,La)(CO ₃)F
Бастнезит-(La)	(La,Ce)(CO ₃)F
Бастнезит-(Nd)	(Nd,La,Ce)(CO ₃)F
Бастнезит-(Y)	(Y,Ce)(CO ₃)F
Гидроксилбастнезит-(Ce)	(Ce,La)(CO ₃)(OH,F)
Гидроксилбастнезит-(La)	(La,Nd)(CO ₃)(OH,F)
Гидроксилбастнезит-(Nd)	(Nd,Ce,La)(CO ₃)(OH,F)
Торбастнезит	Th(Ca,Ce)(CO ₃) ₂ F ₂ *3H ₂ O
Синхизит-(Ce)	(Ce,La)Ca(CO ₃) ₂ F
Синхизит-(Nd)	Ca(Nd,Y)(CO ₃) ₂ F
Синхизит-(Y)	Ca(Y,Ce)(CO ₃) ₂ F
Паризит-(Ce)	Ca(Ce,La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂
Паризит-(Nd)	Ca(Nd,Ce,La) ₂ (CO ₃) ₃ F ₂
Рентгенит-(Ce)	Ca ₂ (Ce,La) ₃ (CO ₃) ₅ F ₃
Группа кордилита	
Кордилит-(Ce)	Ba(Ce,La) ₂ (CO ₃) ₄ F
Кухаренкоит-(Ce)	Ba ₂ Ce(CO ₃) ₃ F
Хуанхэит-(Ce)	BaCe(CO ₃) ₂ F
Цебаит-(Ce)	Ba ₃ Ce ₂ (CO ₃) ₅ F ₂
Группа тенгерита	
Тенгерит-(Y)	Y ₂ (CO ₃) ₃ *nH ₂ O (n=2;3)
Локкаит-(Y)	(Y,Ca) ₂ (CO ₃) ₃ *2H ₂ O
Кимураит-(Y)	CaY ₂ (CO ₃) ₄ *6H ₂ O
Камфаугит-(Y)	Ca ₂ Y ₂ (CO ₃) ₄ (OH) ₂ *3H ₂ O
Шомиокит-(Y)	Na ₃ Y(CO ₃) ₃ *3H ₂ O
Группа лантанита	
Лантанит-(Ce)	(Ce,La,Nd) ₂ (CO ₃) ₃ *8H ₂ O
Лантанит-(La)	(La,Ce) ₂ (CO ₃) ₃ *8H ₂ O
Лантанит-(Nd)	(Nd,La) ₂ (CO ₃) ₃ *8H ₂ O
Калькинсит-(Ce)	(Ce,La) ₂ (CO ₃) ₃ *4H ₂ O
Мойдит-(Y)	(Y,REE)(CO ₃)B(OH) ₄
Группа доннейита	
Доннейит-(Y)	Sr ₃ NaCaY(CO ₃) ₆ *3H ₂ O
Маккельвиит-(Y)	Ba ₃ Na(Ca,U)Y(CO ₃) ₆ *3H ₂ O
Эвальдит	Ba(Ca,Y,Na,K)(CO ₃) ₂ *nH ₂ O
Группа бурбанкита	
Бурбанкит	(Na,Ca) ₃ (Sr,Ce,Ba) ₃ (CO ₃) ₅
Кальциобурбанкит	(Na,Ca) ₃ (Ca,Ce,Sr) ₃ (CO ₃) ₅
Ханнешит	(Na,Ca) ₃ (Ba,Sr,Ce,Ca) ₃ (CO ₃) ₅
Петерсенит-(Ce)	Na ₄ (Ce,La,Sr) ₂ (CO ₃) ₅
Ремондит-(Ce)	Na ₃ (Ce,La,Ca,Na,Sr) ₃ (CO ₃) ₅
Карбоцернаит	(Ca,Na)(Sr,Ce,Ba)(CO ₃) ₂
Дациншанит-(Ce)	(Sr,Ca,Ba) ₃ (Ce,La)(PO ₄)(CO ₃) _{3-x} (OH,F) _x
Минесвит-(Y)	Na ₂₅ Ba(Y,Gd) ₂ (CO ₃) ₁₁ (HCO ₃) ₄ (SO ₄) ₂ F ₂ Cl
Группа анкилита	
Анкилит-(Ce)	SrCe(CO ₃) ₂ (OH)*H ₂ O
Кальцио-анкилит-(Ce)	(Ca,Sr)Ce ₃ (CO ₃) ₄ (OH) ₃ *H ₂ O
Кальцио-анкилит-(Nd)	CaNd ₃ (CO ₃) ₄ (OH) ₃ *H ₂ O
Гисинит-(Nd)	Pb(Nd,La)(CO ₃) ₂ (OH)*H ₂ O
Другие карбонаты	
Сахамалит-(Ce)	(Mg,Fe)Ce ₂ (CO ₃) ₄
Бижветит-(Y)	(Y,Dy,Gd)(UO ₂) ₄ (CO ₃) ₄ (OH) ₆ *11H ₂ O
Ридерит-(Y)	Na ₁₅ Y ₂ (CO ₃) ₉ (SO ₃ F)Cl
Камотоит-(Y)	(Y,Nd,Gd,Sm,Dy) ₂ U ₄ (CO ₃) ₃ O ₁₂ *14.5H ₂ O
Шабаит-(Nd)	Ca(Nd,Ce) ₂ (UO ₂)(CO ₃) ₄ (OH) ₂ *6H ₂ O
Шуилингит-(Nd)	Pb(Nd,La)(CO ₃) ₂ (OH)*H ₂ O

3. Систематика на основе полиморфных модификаций CaCO₃

На основе трех главных полиморфных модификаций CaCO₃ – фатерита, кальцита и арагонита – можно рассмотреть трансформацию структурных типов этих минералов для всех карбонатов. Используя геометрию полиморфных модификаций CaCO₃, практически можно вывести все известные структуры Y-REE карбонатов или фрагменты их кристаллических построек. Таким образом, группы Y-REE карбонатов можно систематизировать, как это показано в табл. 2.

Таблица 2. Распределение групп Y-REE карбонатов по структурным мотивам полиморфов CaCO₃

Структурный мотив		
Фатеритовый	Кальцитовый	Арагонитовый
Группа бастнезита Группа кордилита Группа тенгерита Группа лантанита Группа доннейита	Группа бурбанкита	Группа анкилита

Вопрос кристаллохимического родства отдельных структурных типов отдельных групп минералов с главными мотивами не всегда очевиден, и некоторые группы показаны условно, в частности, группа доннейита. Не вызывает сомнения фатеритовый мотив кристаллической постройки для минералов групп бастнезита, кордилита и тенгерита. Если первые две объединяют, главным образом, редкоземельные карбонаты, то группа тенгерита состоит из Y-содержащих минеральных видов. Следует еще добавить и своеобразную гофрированность слоев в структурах минералов группы тенгерита и согласное расположение в них слоев молекул воды. В составе рассматриваемых групп минералов важную роль играют щелочные и щелочно-земельные элементы. Соотношение между формульными значениями последних и катионными позициями Y-REE определяет минеральный вид, как это показано в табл. 3.

Таблица 3. Карбонаты Y-REE с типовой формулой A_n(Y,REE)_m(CO₃)_pX^{*}qH₂O, A = Ca, Sr Ba, Na

Водосодержащие (q > 1)		n	m	Безводные (q = 0)	
Y				REE	
Na	Ca			Ca	Ba
	Тенгерит-(Y)	0	1	Группа бастнезита	
	Локкаит-(Y)	1	>5		
	Кимураит-(Y)	1	2	Паризит-(Ce), -(La)	Кордилит-(Ce)
	Камфаугит-(Y)	2	3	Рентгенит-(Ce)	
		1	1	Синхизит-(Ce)	Хуанхэит-(Ce)
				Синхизит -(Nd)	
				Синхизит-(Y)	
		2	1		Кухаренкоит-(Ce)
		3	2		Цебаит-(Ce)
Шомиокит-(Y)		3	1		

Обращает на себя внимание, с одной стороны, значительное число незаполненных полей в матрице таблицы, а с другой – отсутствие минеральных видов с участием Sr, хотя этот элемент нередко присутствует в качестве существенной примеси, прежде всего в составе минералов группы кордилита. В минеральных ассоциациях минералов группы кордилита всегда участвует стронцианит, что свидетельствует и о достаточно высоком геохимическом потенциале Sr. Возможно, что в данном случае мы имеем дело с кристаллохимическим контролем именно в аспекте фатеритового мотива для карбонатов Sr.

4. Координация атомов Y-REE группами (CO₃)

По сравнению с другими кислородными соединениями, в карбонатных кристаллических структурах Y и REE обладают самыми высокими координационными числами и, в то же время, во всем этом классе соединений проявляют практически полный спектр характерных для этих элементов координационных полиэдров. Это предполагает возможность систематизации всех кристаллографически изученных редкоземельных карбонатов по типу координационного полиэдра (по величине к.ч.) и по типу сочленения этого полиэдра с карбонатными группами (CO₃).

По типу координации атомов Y и редкоземельных элементов (далее эти атомы для краткости будут обозначаться Ln) карбонатными группами (CO₃) аналогично изотипным группам в боратах и нитратах (Вигдорчик, 1993; Вигдорчик, Малиновский, 1995), отмечается четыре типа: монодентатный, бидентатный, мостиковый бидентатный и тридентатный (рис. 1).

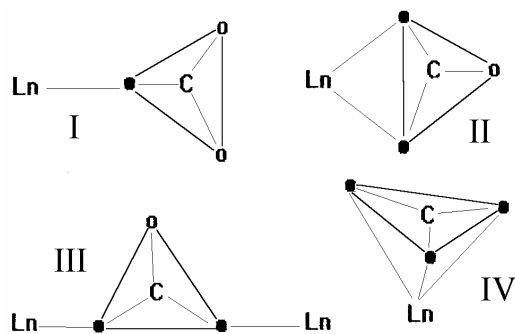


Рис. 1. Типы координации атомов Ln в иттрий-редкоземельных карбонатах:

I – монодентатный,

II – симметричный бидентатный,

III – симметричный мостиковый бидентатный,

IV – тридентатный

структурах паризита, синхизита и др. аналогичны таковым в фатерите. Гидроксилбастнезит-(Ce) является (ОН)-аналогом бастнезита-(Ce). С другой стороны, структура синтетического соединения $Nd(CO_3)(OH)$ имеет пониженную симметрию по сравнению с бастнезитом-(Ce), но структурно подобна последнему.

В структуре бастнезита-(Ce) атомы Ce (к.ч. 11) координируются тремя атомами F и восемью атомами кислорода. Полиэдры Ce, соединяясь гранями, образуют слои, которые, соединяясь через вершины между собой, создают трехмерный каркас. Группы (CO_3) располагаются между слоями соединенных гранями полиэдров Ce (рис. 2).

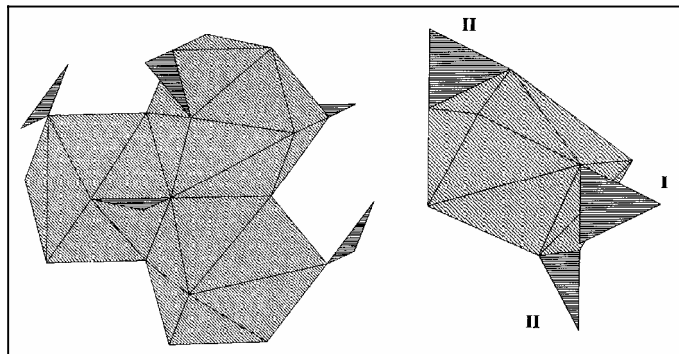


Рис. 2. Тройка цериевых полиэдров (слева) и одиночный координационный полиэдр (справа) с карбонатными группами в структуре бастнезита-(Ce)

Здесь и на последующих рисунках римскими цифрами показаны типы координации полиэдров Ln группами (CO_3) согласно рис. 1.

4.2. Группа кордилита

Барий-редкоземельные карбонаты по общему мотиву кристаллической структуры объединены в группу кордилита и включают, кроме кордилита-(Ce), хуанхэит-(Ce), кухаренкоит-(Ce), цебаит-(Ce). В деталях структуры этих минералов имеют некоторые различия, но в общем плане их, как и минералы группы бастнезита, можно рассматривать как производные от фатерита.

Кристаллическая структура кордилита-(Ce) состоит из трех видов слоев: слоя Ce в координации 10 (9 атомов кислорода и один атом F), слоя Ba в координации 12 атомов кислорода и слоя Na-полиэдров (к.ч.9: 6 атомов кислорода и 3 атома F). Слои создают пакет в направлении (001) в порядке Ba-Ce-Na-Ce-Ba. Треугольные группы (CO_3) находятся в плоскости (001) и локализованы между слоями катионов (рис. 3).

В кристаллической структуре хуанхэита-(Ce) оба атома Ce занимают независимые позиции и координируются 9 атомами кислорода и одним атомом F. С другой стороны, два вида атомов Ba показывают разные виды координационных полиэдров. Структуру хуанхэита-(Ce) можно рассматривать в наиболее близкой связи со структурой кордилита-(Ce). Соединение с карбонатными группами происходит по I и II типам (рис. 4).

Кристаллическая структура синтетического аналога кухаренкоита-(Ce) также построена из слоев полиэдров Ce в десятичной координации и двух типов полиэдров Ba (к.ч. 10 и 11) в соединении с карбонатными группами I, II и III типов (рис. 5).

Перейдем к рассмотрению кристаллических структур отдельных карбонатов и изоструктурных групп и выделению типов координации атомов Ln, т.е. типов сочленения полиэдров Ln с карбонатными группами. Характеристика кристаллических структур Y-REE карбонатов приводится по R. Miyawaki и I. Nakai (1993).

4.1. Группа бастнезита

Группа бастнезита объединяет ряд карбонатов с явно выраженным слоистым мотивом кристаллической структуры. Кристаллическая структура построена из полиэдров Ce, соединенных вершинами в трехмерный каркас. Структура бастнезита рассматривается как производная от фатерита, и эта близость особенно видна в сравнении слоев катионных полиэдров (Donnay, Donnay, 1953). Слои бастнезитового типа структуры (слои Ce и атомов F) могут быть получены из слоев фатеритового типа путем замены Ca на Ce и введением атомов F. В то же время слои щелочно-земельных металлов в

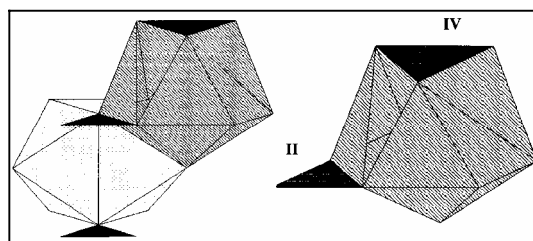


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры кордилита-(Ce): сочленение Ln-полиэдра с полиэдром Ba и треугольными группами (CO_3) (слева) и одиночный Ln-полиэдр (справа)

Основа кристаллической структуры цебаита-(Ce) (рис. 6) подобна таковой хуанхэита-(Ce). В отличие от последнего, в цебаите-(Ce) нет отдельных слоев полиэдров Ba и Ce, и слои построены из полиэдров этих двух дополнительных атомов. Кроме того, кристаллические структуры цебаита-(Ce), хуанхэита-(Ce) и кордилита-(Ce) различаются расположением атомов F.

4.3. Группа тенгерита

Группа тенгерита включает собственно тенгерит-(Y), локкаит-(Y), кимураит-(Y), камфаугит-(Y) и шомиакит-(Y). Все минералы этой группы характеризуются общим мотивом кристаллической структуры, которую формируют полиэдры Y в девятерной координации с группами CO₃ в виде гофрированных слоев. Соединяясь через группы CO₃ сверху и снизу, такие слои образуют каркас. В отличие от структуры тенгерита, в структурах кимураита и локкаита они разделяются слоями полиэдров Ca и молекул воды.

На рис. 7 показано строение координационных полиэдров Ln в структуре тенгерита-(Y), из которого видно, что два типа (I и II) карбонатных групп обеспечивают связь с внешних сторон гофрированного слоя, а тип III участвует в мостиковом соединении двух вершинносоединенных полиэдров внутри слоя (рис. 7). Если же рассматривать изолированно один полиэдр Ln, то можно сказать, что карбонатные группы имеют связь только двух типов: 4 группы II типа и две группы I типа.

В кристаллической структуре камфаугита-(Y) в гофрированных слоях, в отличие от типа тенгерита, участвуют два вида полиэдров: девятивершинники Y и полиэдры Ca в восьмерной координации. Между слоями располагаются молекулы воды в цеолитной форме. Полиэдр Ln координируется двумя видами карбонатных групп: четыре группы CO₃ первого типа и две – второго типа.

4.4. Группа лантанида

Кристаллическая структура лантанита-(La) содержит две позиции редкоземельных элементов в десятерной координации. Полиэдры лантана соединяются вершинами и ребрами, создавая пластины параллельно плоскости (010). Лантанит-(La) – сильно гидратированный минерал, и слои полиэдров лантана соединяются между собой только водородными связями.

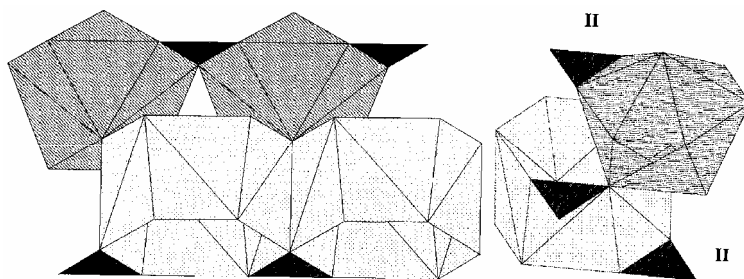


Рис. 4. Фрагменты структуры хуанхэита-(Ce). Слева – сочленение полиэдров разного сорта в разных слоях, справа – одиночные полиэдры Ba (светлый) и Ln (темный)

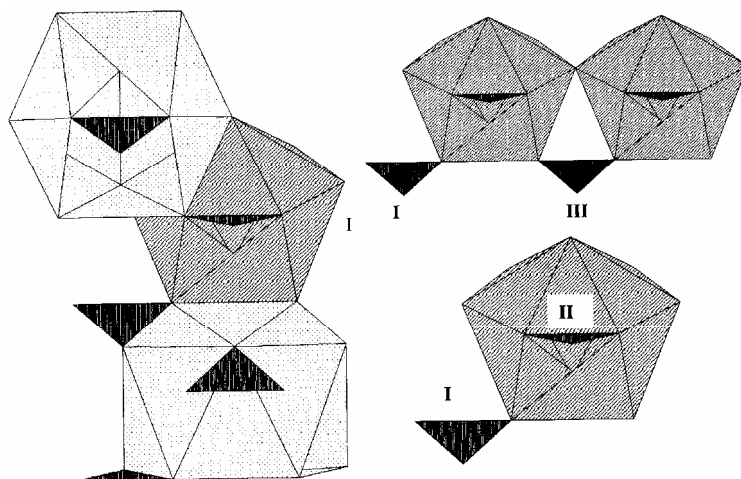


Рис. 5. Фрагменты кристаллической структуры кухаренкоита-(Ce)

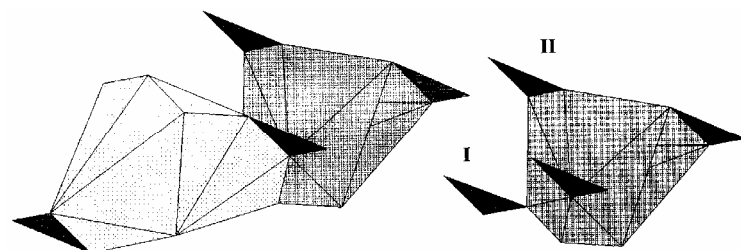


Рис. 6. Фрагменты кристаллической структуры цебаита-(Ce)

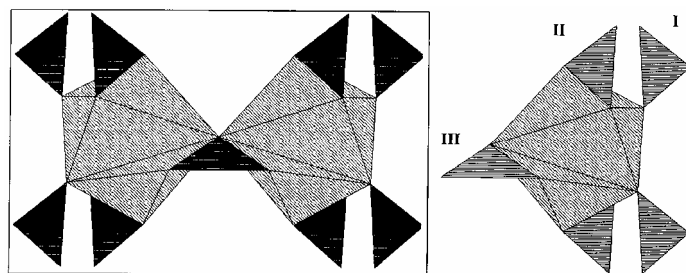


Рис. 7. Пара вершинносоединенных полиэдров в гофрированном слое структуры (слева) и одиночный координационный полиэдр Ln в структуре тенгерита-(Y) (справа)

Структура калькинсита-(Ce) не изучалась, но сравнение параметров решетки предполагает структурную связь между лантанитом-(La) и калькинситом-(Ce) (рис. 8).

Полиэдры лантана в структуре лантанита-(La) соединяются I, II и III типом карбонатных групп, создавая пластины вдоль плоскости (010). Для отдельного полиэдра характерны группы CO_3 I и II типа.

Мойдит-(Y) – борокарбонат иттрия. Кристаллическая структура имеет явно выраженный слоистый тип и создана слоями вершинсоединенных полиэдров иттрия в девятёрной координации кислорода параллельно плоскости (010). В этой плоскости в основном располагаются группы CO_3 первого и второго типа (рис. 9). Слои соединяются изолированными тетраэдрами $[\text{B}(\text{OH})_4]$. Возможно, существует тесная связь между структурами мойдита-(Y) и лантанита-(La).

4.5. Группа доннеита

Доннеит-(Y), маккельвиит-(Y) и эвальдит могут быть рассмотрены на примере кристаллической структуры триклинной и ромбоэдрической модификаций доннеита (*Чинь Тхи и др., 1992*). Атомы Na и REE распределены в структуре по трем независимым позициям (с к.ч. 6, 6 и 9, соответственно). Полиэдры представляют собой искаженную тригональную призму, октаэдр и трехшапочную тригональную призму. Полиэдры Sr (к.ч. 10) – в виде искаженной гексагональной бипирамиды с заменой одной вершины треугольной гранью. В кристаллической структуре вдоль оси [001] чередуются два типа слоев: слои полиэдров Sr, соединенные общими вершинами и карбонатными группами; Na-REE слои из дискретных полиэдров, связанных группами (CO_3). В структуре следует отметить связующие карбонатные группы первого и второго типа.

4.6. Группа бурбанкита

Группа бурбанкита включает собственно бурбанкит, кальциобурбанкит, петерсенит, ханешит и ремондит. Ремондит изоструктурен бурбанкиту и является моноклинной его модификацией. В этой группе уместно рассмотреть карбоцернаит, дациншанит-(Ce), минеевит и тулюокит.

Структура бурбанкита включает две независимых позиции M1, M2 и три карбонатных иона C1, C2 и C3. Редкоземельные элементы занимают 10-вершинный (к.ч. 10) полиэдр M2 вместе с Sr и Ca. Полиэдры M2 соединяются карбонатными ионами C2 и C3 вершинами и образуют слои шестичленных колец, параллельных плоскости (001). Вдоль оси "с" полиэдры связаны наклонно расположенными карбонатными группами C1. Катионы Na и Ca занимают восьмивершинные полиэдры M1, которые находятся в каналах, перпендикулярных полиэдрическим слоям. Для полиэдров M2 характерны карбонатные группы первого и второго типа (рис.10).

В кристаллической структуре карбоцернаита Ln полиэдры с координацией 10 соединяются вдоль тройной оси с образованием зигзагообразных цепочек, цепочки соединяются вершинами, формируя гофрированные слои

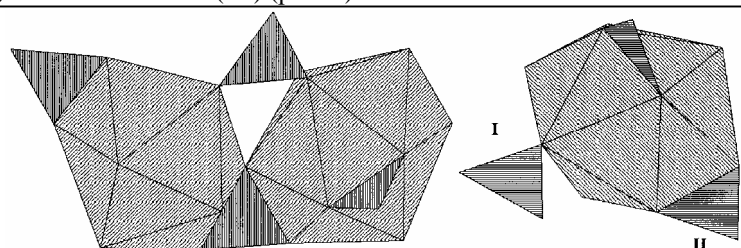


Рис. 8. Фрагмент из двух полиэдров Ln с карбонатными группами в кристаллической структуре лантанита-(La)

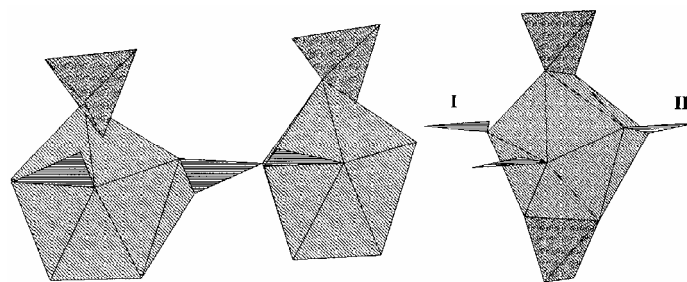


Рис. 9. Фрагмент из двух иттриевых полиэдров (слева) и одиночный координационный полиэдр (справа) с карбонатными группами и тетраэдрами $[\text{B}(\text{OH})_4]$ в кристаллической структуре мойдита-(Y)

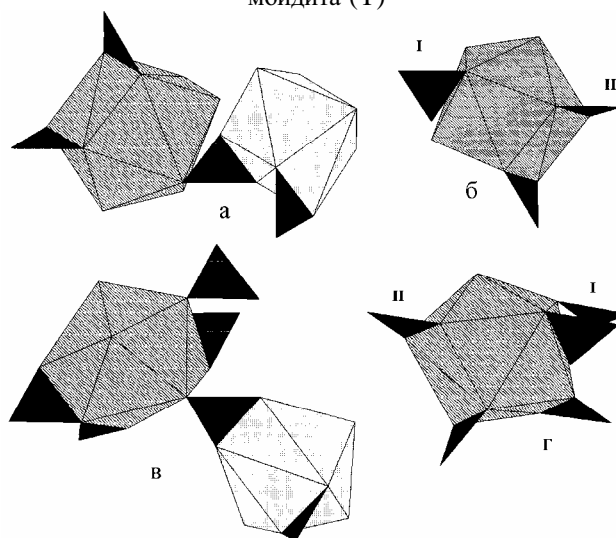


Рис. 10. Фрагменты кристаллических структур с полиэдрами редкоземельных (Ln) и щелочно-земельных катионов и карбонатных групп: а и б – бурбанкит, в и г – ремондит

параллельно плоскости (100). Эти слои согласуются с подобными с помощью слоев полиэдров щелочных и щелочноземельных катионов, которые выполняют цементирующую роль. Гофрированные слои структурно отличны от свойственных тенгериту-(Y). Для отдельных полиэдров Ln характерны группы CO₃ I и II типов (рис. 11).

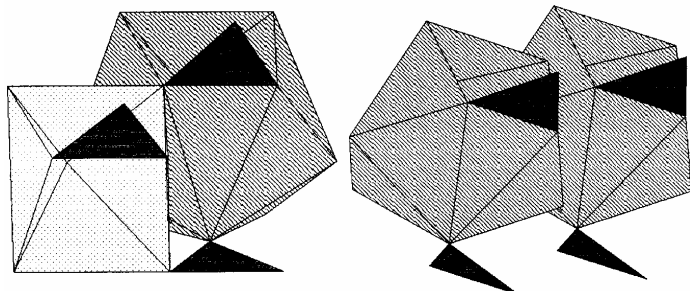


Рис. 11. Фрагменты структуры карбоцернита: сочленение полиэдров редкоземельных элементов (Ln) и Ca (слева), двух редкоземельных полиэдров (справа)

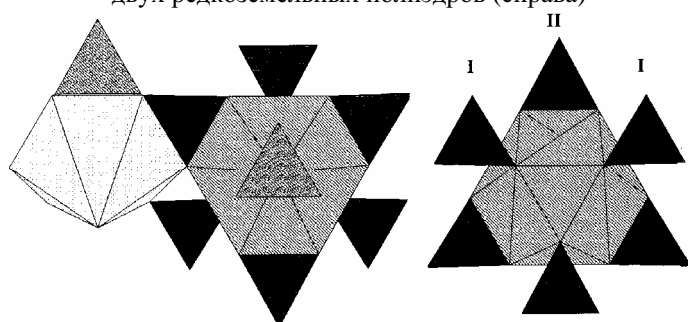


Рис. 12. Фрагменты структуры дациншанита-(Ce). Сочленение двух типов полиэдров и анионных групп (слева) и одиночный Ln-полиэдр с карбонатными группами (справа)

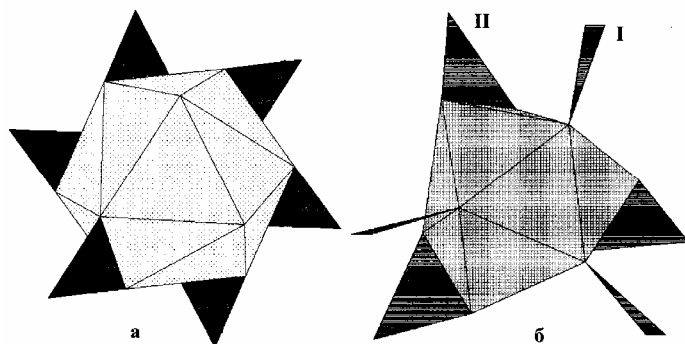


Рис. 13. Координационные полиэдры Ba (а) и Y-REE (б) с карбонатными группами в структуре минеевита-(Y)

минеевиту-(Y), в структуре кордилита-(Ce) более плотные Ba,CO₃ и Ce,CO₃-слои чередуются с рыхлыми NaF-слоями, а в структуре доннеита-(Y) триклинного плотные Sr,CO₃ и (Na,REE)-слои чередуются с рыхлыми CO₃, H₂O-слоями с неупорядоченным расположением атомов. В структуре же без щелочных металлов хуанхэита-(Ce) плотные Ba,F,Ce,CO₃- и Ba,CO₃-слои равномерно распределены по всей длине оси "с" ячейки.

Со структурами этих минералов можно также связать и структуру тулюокита, в которой часть позиций крупных катионов замещается на тройки Na-полиэдров. В структуре тулюокита слои из расположенных по закону плотнейшей упаковки крупных катионов Ba и Th также чередуются вдоль оси "с". Таким образом, вдоль оси "с" формируются бесконечные колонки из Th-Ba-Th-икосаэдров, по периферии которых располагаются шестерки Na-полиэдров, создавая плотную каркасную постройку.

Следует отметить, что координационные полиэдры Ba в минеевите-(Y) и тория в тулюоките полностью аналогичны. Также аналогично эти полиэдры координируются карбонатными группами.

4.7. Группа анкилита

Дациншанит-(Ce) – необычный редкоземельно-стронциевый фосфокарбонат: изоструктурный с гунтитом, Mg₃Ca(CO₃)₄, характеризующимся кальцитовым типом структуры. В кристаллической структуре дациншанита-(Ce) Ce и Sr занимают индивидуальные позиции и образуют 10 и 9 координационные полиэдры, соответственно, которые окружают карбонатные группы I и II типов (рис. 12).

В кристаллической структуре минеевита-(Y) атомы Ba располагаются в икосаэдрах, Y-REE – в 9-вершинниках, Na – в 5-, 6- и 7-вершинниках. Полиэдры катионов образуют три типа пакетов, причем более плотные [Ba,Na,CO₃F]-пакеты и сдвоенные [REE,Na,CO₃Cl]-блоки чередуются вдоль оси "с" с рыхлыми [Na,SO₄]-слоями. Отдельные слои объединяются по общим кислородным вершинам, а в сдвоенном блоке пары REE-девятивершинников связаны по общей грани, лежащей в зеркальной плоскости симметрии. Изолированные SO₄-тетраэдры и атомы F и Cl, расположенные на тройных осях, связывают тройки Na-полиэдров. Чередование соединенных по общим вершинам и граням слоев вдоль оси "с" создает смешанную каркасную постройку. В координации полиэдров редкоземельных элементов каркаса структуры минеевита-(Y) участвуют карбонатные группы I и II типов (рис. 13).

Структуру минеевита-(Y) можно рассматривать, как производную от близких по составу редкоземельных карбонатов со щелочными и щелочноземельными металлами: хуанхэита-(Ce), кордилита-(Ce) и доннеита-(Y). В структурах этих минералов вдоль оси "с" элементарной ячейки чередуются слои из расположенных по закону плотнейшей упаковки на тройных и шестерных осях крупных катионов Ba и REE, меньших по размеру Na, анионов F и треугольников CO₃, плоскости которых параллельны (001). Подобно

В кристаллической структуре анкилита-(Ce) атомы REE и Ca, Sr окружаются 10 атомами кислорода. Эти полиэдры, соединяясь гранями, ребрами и вершинами, создают трехмерный каркас структуры. Кристаллическая структура анкилита может быть получена из структуры арагонита при замещении части атомов Ca на REE и дополнении ее группами OH. Десятивершинные полиэдры окружены карбонатными группами второго и первого типа; в построении каркаса следует отметить группы (CO₃) третьего типа.

5. Заключение

Типы координации полиэдров редкоземельных элементов карбонатными группами по всем рассмотренным структурам сведены в таблицу 4.

Таблица 4. Систематика карбонатов по типу координации Y-REE (Ln) полиэдров

Минерал	к.ч. Ln	Тип сочленения видов Y,REE полиэдра Ln с группами [CO ₃]
Бастнезит	11	I+II
Паризит	11	I+II
Рентгенит	11	I+II
Синхизит	11	I+II
Лантанит	10	I+II+III
Калькинсит	10	I+II+III
Анкилит	10	I+II
Бурбанкит	10	I+II
Ханнешит	10	I+II
Ремондит	10	I+II
Карбоцернаит	10	I+II
Дациншанит	10	I+II
Кордилит	10	I+II+IV
Хуанхэит	10	I+II
Кухаренкоит	10	I+II
Цебаит	10	I+II
Тенгерит	9	I+II+III
Кимураит	9	I+II+III
Локкаит	9	I+II+III
Камфаугит	9	I+II
Мойдит	9	I+II
Минсевит	9	I+II
Доннеит-Т	6,9	I+II
Доннеит-Р	6,9	I+II
Маккельвиит	6,9	I+II
Эвальдит	6,9	I+II

В результате проведенной систематизации Y,REE-карбонатов со щелочными и щелочноземельными катионами по типу связи Y,REE-полиэдров с группами (CO₃) можно выявить следующие закономерности:

- Наиболее распространенными типами связи являются монодентатный и симметричный бидентатный, когда треугольники (CO₃) соединяются с полиэдром посредством общей вершины и ребра соответственно.
- Симметричный мостиковый бидентатный тип связи (CO₃) характерен для Ln-полиэдров структур группы анкилита, группы тенгерита и группы лантанита.
- Наименее встречаемый тип соединения групп (CO₃) с Y,REE-полиэдрами – тридентатный, когда все три вершины карбонатного аниона соединяются с Ln-полиэдром. Такой тип групп (CO₃) отмечен только в структуре кордилита.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 98-05-64365).

Литература

- Donnay G., Donnay J.D.H.** The crystallography of bastnaesite, parisite, roentgenite and synchisite. *Amer.Miner.*, v.38, No.11-12, p.962-963, 1953.
- Miyawaki R., Nakai I.** Crystal structures of rare-earth minerals. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, v.16, ch.108, p.249-518, 1993.
- Вигдорчик А.Г.** Рентгеноструктурное исследование и кристаллохимический анализ щелочных редкоземельных нитратов. *Москва, автореферат канд. дисс.*, 23 с., 1993.

- Вигдорчик А.Г., Малиновский Ю.А.** Особенности строения редкоземельных полиэдров в щелочных нитратах лантаноидов. *Кристаллография*, т.40, № 1, с.79-85, 1995.
- Чинь Тхи Ле Тхы, Победимская Е.А., Надежина Т.Н., Хомяков А.П.** Полиморфизм доннейита (Na,TR)Sr(CO₃)₂·H₂O. *Вестник МГУ*, сер.4, № 5, с.69-78, 1992.