

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В МИНЕРАЛАХ
ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА. V. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА
ПРОМЕЖУТОЧНОГО ЧЛЕНА ИЗОМОРФНОГО РЯДА
МАНГАНОЭВДИАЛИТ–ИЛЮХИНИТ© 2020 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}, Н. В. Чуканов², Ш. Мёккель³, А. П. Дудка¹, С. М. Аксенов¹¹Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия³Альфа-Геофизик в Саксонии, Готтхельффридрихсгруд, Германия

*E-mail: rast@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 12.07.2019 г.

После доработки 30.07.2019 г.

Принята к публикации 30.07.2019 г.

Методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии исследована кристаллическая структура высокосимметричного представителя группы эвдиалита из массива Норра Шер (Norra Kärr), Швеция. Параметры тригональной элементарной ячейки: $a = 14.1767(4)$, $c = 30.286(1)$ Å, $V = 5271.3(3)$ Å³, пр. гр. $R\bar{3}m$. Кристаллическая структура уточнена до итогового фактора расходимости $R = 6.4\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 1071 рефлекса с $F > 3\sigma(F)$. Идеализированная формула минерала ($Z = 3$): $[(\text{Na}, \text{H}_3\text{O})_{13.5}\text{REE}_{1.5}]\text{Ca}_6\text{Mn}_2\text{Zr}_3[\text{Si}_{25.5}\text{O}_{73.5}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Обсуждаются проблемы гидролиза и центросимметричности минералов со структурным типом эвдиалита.

DOI: 10.31857/S0023476120010208

ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы эвдиалита – широко распространенные цирконосиликаты с параметрами тригональной ячейки $a \sim 14$ и $c \sim 30$ Å и пр. гр. $R3$, $R3m$ и $R\bar{3}m$. Каркас структуры эвдиалитов, состоящий из колец Si_9O_{27} , Si_3O_9 и Ca_6O_{24} и объединяющих их изолированных ZrO_6 -октаэдров, центросимметричен, а распределение катионов в его полостях нарушает центр симметрии. Структура большинства минералов группы ацентрична, и лишь несколько представителей описываются центросимметричной пространственной группой [1]. В настоящей работе методами рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии изучен высокосимметричный образец из щелочного интрузивного комплекса Норра Шер (Norra Kärr), Швеция, являющийся промежуточным членом в ряду твердых растворов манганозвдиалит $\text{Na}_{14}\text{Ca}_6\text{Mn}_3\text{Zr}_3[\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_2]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ –илюхинит $(\text{H}_3\text{O}, \text{Na})_{14}\text{Ca}_6\text{Mn}_2\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Этот минерал (образец 7639) найден одним из авторов (Ш.М.) в пегматите, где он образует красно-бурые монокристаллические зерна размером до 1 см в ассоциации с эгирином, арфведсонитом и микроклином.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Химический состав исследовали методом рентгеноспектрального 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 157–180 нм. Диаметр зоны возбуждения – не более 5 мкм. Время накопления сигнала составляло 100 с. Расстояние от образца до детектора 25 мм. В качестве стандартов использовали: альбит на Na, Al_2O_3 на Al, SiO_2 на Si, NaCl на Cl, санидин на K, волластонит на Ca, монофосфаты Ln на соответствующие лантаноиды и чистые Ti, Mn, Fe, Y, Zr, Nb и Hf на соответствующие элементы. Эмпирическая формула образца 7639 с учетом неоднородности состава, рассчитанная на 25.5 атомов Si, имеет вид ($Z = 3$): $\text{Na}_{9.1-11.2}\text{K}_{0.7-0.8}\text{Ln}_{0.6-0.9}\text{Y}_{0.4-0.7}\text{Ca}_{4.2-4.7}\text{Mn}_{1.2-1.3}\text{Fe}_{0.8-1.0}\text{Zr}_{2.9-3.15}\text{Hf}_{0.04}\text{Nb}_{0.25-0.3}\text{Si}_{25.5}\text{Al}_{0.1-0.3}\text{Cl}_{0.4-0.7}\text{O}_x \cdot n(\text{H}_3\text{O}, \text{H}_2\text{O})$.

ИК-спектр образца 7639, предварительно растертого в агатовой ступке и запрессованного в таблетку с KBr, снят на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапа-

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры

Идеализированная формула ($Z = 3$)	$[(\text{Na}, \text{H}_3\text{O})_{13.5}\text{REE}_{1.5}]\text{Ca}_6\text{Mn}_2\text{Zr}_3[\text{Si}_{25.5}\text{O}_{73.5}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
$a, c, \text{Å}$	14.1767(4), 30.286(1)
$V, \text{Å}^3$	5271.3(3)
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $R\bar{3}m, 3$
Размеры кристалла, мм	$0.2 \times 0.2 \times 0.3$
Дифрактометр	Xcalibur Eos CCD Oxford Diffraction
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha; 0.71073$
Тип сканирования	Ω
Пределы h, k, l	$-22 < h < 20, -20 < k < 22, -48 < l < 44$
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$	0.798
Число независимых отражений с $F > 3\sigma F$	1233
Метод уточнения	МНК по F
$R, \%$	6.4
Программы	AREN [3]

зоне волновых чисел $360\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$ при разрешающей способности 4 см^{-1} и числе сканирований 16. В качестве образца сравнения использовали аналогичную таблетку из чистого KBr.

Для сбора дифракционных данных на CCD-дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction ($\text{MoK}\alpha$ -излучение) использован красно-бурый фрагмент монокристалла изометричной формы. Характеристика кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 1. Параметры тригональной ячей-

ки: $a = 14.1767(4), c = 30.286(1) \text{ Å}, V = 5271.3(3) \text{ Å}^3$, пр. гр. $R\bar{3}m$. При неоднозначности выбора пространственной группы уточнение структуры проводилось в рамках обеих пр. гр. $R3m$ и $R\bar{3}m$. Поскольку результаты в обоих вариантах оказались близкими, предпочтение было отдано центросимметричной группе. Косвенным подтверждением центросимметричности структуры можно считать и ограниченное количество экспериментальных данных (минимальные три–четыре отражения на уточняемый параметр), полученных для данного монокристалла. Учитывая близость химического состава кристалла к составу центросимметричного 12-слойного низкожелезистого образца [2], в качестве стартового набора для исследования структуры использовали координаты атомов его каркаса. Остальные позиции найдены из серии разностных синтезов электронной плотности. Ряд позиций уточняли с учетом смешанных кривых атомного рассеяния. Все расчеты выполнены по системе кристаллографических программ AREN [3]. Уточненные структурные параметры и характеристики координационных полиэдров приведены в табл. 2 и 3 соответственно.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

ИК-спектр образца 7639 приведен на рис. 1. Для отнесения спектральных полос были приняты во внимание данные, полученные на основе статистического анализа ИК-спектров 22 образцов минералов группы эвдиалита, для которых были изучены кристаллические структуры [1]. Для изученного образца в области O–H-валентных колебаний проявляются полосы OH-групп и молекул воды (при 3560 и 3420 см^{-1}), а также плечи при 3240 и 2840 см^{-1} , относящиеся к кислотным группам (предположительно, ионам гидроксония H_3O^+). Аналогичные, но более интенсивные полосы наблюдаются в ИК-спектре илюхинита [4], тогда как в ИК-спектре манганоэвдиалита [5] поглощение кислотных групп не проявляется в явном виде (возможно, из-за перекрывания с полосой H_2O). Полоса при 1636 см^{-1} обусловлена НОН-деформационными колебаниями.

В области Si–O-валентных колебаний можно выделить полосы, относящиеся к кольцам кремнекислородных тетраэдров (в диапазоне $980\text{--}1120 \text{ см}^{-1}$) и тетраэдров SiO_4 в позициях M3 и M4 (полоса при 941 см^{-1}). Деформационные и смешанные колебания групп из кремнекислородных тетраэдров проявляются в интервалах $440\text{--}480$ и $660\text{--}750 \text{ см}^{-1}$ соответственно. Полоса при 522 см^{-1} может относиться как к (Mn,Fe)–O-валентным колебаниям ионов Mn^{2+} и Fe^{2+} с координационным числом (КЧ) 5, так и к ионам Fe^{3+} , имеющим

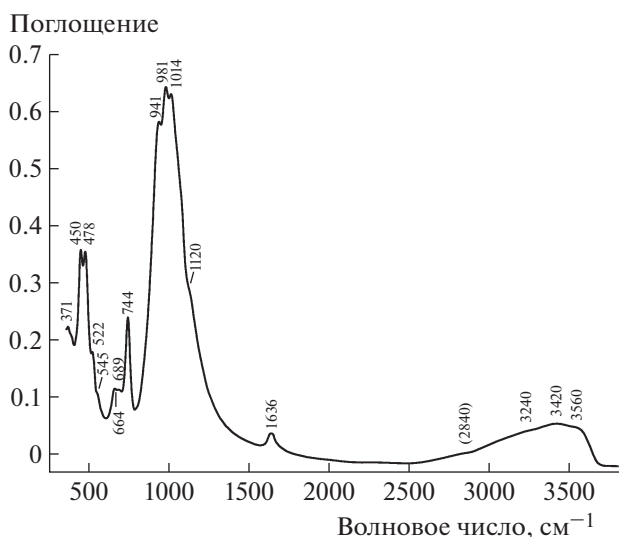


Рис. 1. ИК-спектр поглощения образца 7639.

Таблица 2. Координаты атомов, кратность (Q) и заселенность (q) позиций и эквивалентные/изотропные параметры атомных смещений ($B_{\text{экв/изо}}$)

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	q	$B_{\text{экв/изо}}, \text{\AA}^2$
<i>M</i>	0.3333	0.1667	0.1667	9	1	2.00(5)
<i>M1</i>	0.4041(1)	0.3334	0.3334	18	1	0.84(4)
<i>T1</i>	0.5264(2)	0.2632(1)	0.2524(1)	18	1	1.7(1)
<i>T2</i>	-0.0066(1)	0.6042(1)	0.0974(1)	36	1	1.56(7)
<i>T3</i>	0.2067(1)	0.4135(2)	0.0772(1)	18	1	2.2(1)
<i>O1</i>	0.4703(8)	0.2351(6)	0.2050(3)	18	1	3.4(4)
<i>O2</i>	0.2573(5)	0.0265(5)	0.2050(2)	36	1	2.8(2)
<i>O3</i>	0.6044(3)	0.3956(3)	0.2545(3)	18	1	2.7(4)
<i>O4</i>	0.4454(9)	0.2222(6)	0.2930(3)	18	1	3.3(4)
<i>O5</i>	0.4066(5)	0.0340(6)	0.0457(2)	36	1	2.9(2)
<i>O6</i>	0.0985(5)	0.3756(5)	0.1071(1)	36	1	2.5(2)
<i>O7</i>	0.0226(8)	0.5113(5)	0.1119(3)	18	1	2.8(3)
<i>O8</i>	0.2718(4)	0.5436(6)	0.0753(4)	18	1	4.1(4)
<i>O9</i>	0.1785(4)	0.3570(6)	0.0307(3)	18	1	3.2(3)
<i>M2a</i>	0	0.5	0	9	0.70	6.0(1)
<i>M2b</i>	0.176(3)	0.588(2)	0.006(2)	18	0.15	4.3(6)
<i>M3a</i>	0.3334	0.6667	0.1000(7)	6	0.76	8.4(1)
<i>M3b</i>	0.3334	0.6667	0.0425(5)	6	0.14	3.3(3)
<i>M3c</i>	0.3334	0.6667	0.059(1)	6	0.10	1.1(8)
<i>N</i>	0	0	0	3	0.50	6.7(8)
<i>N1a</i>	0.1145(4)	0.2291(5)	0.1515(2)	18	0.48	2.8(2)
<i>N1b</i>	0.5685(5)	0.4315(5)	0.1717(3)	18	0.52	3.3(3)
<i>N3a</i>	0.4667(3)	0.2333(2)	0.0463(1)	18	0.14	1.61(1)
<i>N3b</i>	0.502(2)	0.251(1)	0.0523(6)	18	0.88	6.3(3)
<i>N5a</i>	0.257(2)	0.515(2)	0.168(1)	18	0.10	3(2)*
<i>N5b</i>	0.213(2)	0.607(1)	0.152(1)	18	0.10	4(3)*
<i>N5c</i>	0.357(3)	0.589(3)	0.163(2)	36	0.10	3(1)*
<i>X1a</i>	0.6667	0.3334	0.151(2)	6	0.30	2.6(6)*
<i>X1b</i>	0.6667	0.3334	0.098(2)	6	0.70	7.9(8)
(O,OH)1	0.3334	0.6667	0.1545(7)	6	0.76	7.8(1)
(O,OH)2	0.213(2)	0.607(2)	0.005(2)	18	0.14	3(2)*
(O,OH)3	0.623(6)	0.312(4)	-0.000(2)	18	0.10	3(2)*

Примечание. Здесь и в табл. 3 нумерация катионных позиций соответствует ацентричной группе $R3m$.

координацию плоского квадрата. Плечо при 545 см^{-1} соответствует небольшой примеси Fe^{2+} в координации плоского квадрата. Колебания $M2$ -катионов, имеющих октаэдрическую координацию, не проявляются в ИК-спектре, так как их полосы экранированы более интенсивными полосами Si–O–Si-деформационных колебаний (ниже 500 см^{-1}).

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные особенности состава и строения минерала отражены в его кристаллохимической формуле ($Z=3$), которая находится в хорошем согласии с эмпирической: $[\text{Na}_{11.37}(\text{H}_3\text{O})_{1.5}\text{K}_{0.75}\text{Ln}_{0.78}][(\text{H}_3\text{O})_{0.5}][\text{Ca}_{5.37}\text{Y}_{0.63}][\text{Si}_{24}\text{O}_{72}][\text{Zr}_3][^{IV}\text{Fe}_{0.9}^{VI}\text{Mn}_{1.2}^{VII}\text{Na}_{0.9}][\text{Si}_{1.52}(\text{Al}_{0.2}\text{Nb}_{0.28})](\text{O,OH})_3\text{Cl}_{0.6} \cdot 1.4\text{H}_2\text{O}$,

Таблица 3. Характеристика некоторых полиэдров в ключевых позициях структуры

Позиция	Состав	КЧ	Расстояния катион–анион		
			Минимальное	Максимальное	Среднее
<i>M</i>	3Zr	6	2.04(1)	2.083(6)	2.065
<i>M1</i>	5.37Ca + 0.63Y	6	2.276(8)	2.381(6)	2.323
<i>M2a</i>	0.9Fe	4	2.130(4)	2.130(4)	2.130
	1.2Mn	6	2.130(4)	2.62(2)	2.290
<i>M2b</i>	0.9Na	7	2.23(4)	2.96(3)	2.650
<i>M3a</i>	1.52Si	4	1.68(1)	1.65(4)	1.670
<i>M3b</i>	0.28Nb	6	1.81(1)	1.87(3)	1.840
<i>M3c</i>	0.2Al	6	1.59(1)	1.84(7)	1.710
<i>T1</i>	1Si	4	1.58(1)	1.63(1)	1.610
<i>T2</i>	1Si	4	1.58(1)	1.62(1)	1.610
<i>T3</i>	1Si	4	1.57(1)	1.62(1)	1.600
<i>N</i>	0.5H ₃ O	12	2.835(8)	2.978(9)	2.906
<i>N1a</i>	2.13Na + 0.75K	9	2.54(1)	2.96(2)	2.650
<i>N1b</i>	3.12Na	7	2.438(9)	2.66(1)	2.560
<i>N3a</i>	0.78Ln	9	2.38(6)	2.959(9)	2.620
<i>N3b</i>	5.22Na	5	2.44(3)	2.94(2)	2.750
<i>N5a</i>	0.6Na	6	2.0(1)	2.8(1)	2.410

где квадратными скобками выделены составы ключевых позиций структуры, а римскими цифрами обозначены КЧ катионов. Идеализированная формула ($Z = 3$): $[(Na, H_3O)_{13.5} REE_{1.5}] Ca_6 Mn_2 Zr_3 [Si_{25.5} O_{73.5}] Cl \cdot H_2O$.

Каркас минерала аналогично другим представителям группы эвдиалита [1] состоит из колец Si_9O_{27} , Si_3O_9 и Ca_6O_{24} и объединяющих их изолированных ZrO_6 -октаэдров. Позиция *M* полностью занята атомами *Zr* с небольшой примесью *Hf*. Недостающее до шести атомов количество *Ca*

в *M1*-позиции восполняется за счет *Y*. Остальные катионы распределяются по позициям в полостях каркаса. Особенностью состава образца является высокое содержание марганца, который занимает одну из ключевых позиций структуры *M2*. Она располагается в пространстве между соседними шестичленными кольцами *Ca*-октаэдров, образующих своими ребрами плоский квадрат. В центре квадрата находится позиция *M2a*, занятая атомами железа и марганца, а по обе стороны от него на расстоянии 2.16(4) Å локализована *M2b*-позиция атомов *Na*. Если координационная сфера атомов железа представляет собой плоский квадрат с расстояниями *Fe*–*O* 2.13 Å, то для атомов марганца он дополняется до октаэдра атомами кислорода, отстоящими от квадрата на 2.62 Å (среднее для октаэдра расстояние – 2.29 Å) (рис. 2). Координационный полиэдр *Na* построен на основе того же квадрата и дополнен атомами кислорода до семи-вершинника со средним расстоянием *Na*–*O*, равным 2.65 Å. Связанные центром симметрии позиции *Na* находятся на расстоянии более 4 Å, и оба полиэдра могут существовать одновременно, статистически замещая *Fe*(*Mn*)-полиэдры. Среди конкурирующих катионов в этой микрообласти доминирует Mn^{2+} .

Позиция *M3*, располагающаяся на оси третьего порядка, расщеплена на три подпозиции, находящиеся на коротких расстояниях $M3a$ – $M3b$ = 1.25(4), $M3a$ – $M3c$ = 1.74(2) и $M3b$ – $M3c$ = 0.49 Å и занятые *Si*, *Nb* и *Al* соответственно при домини-

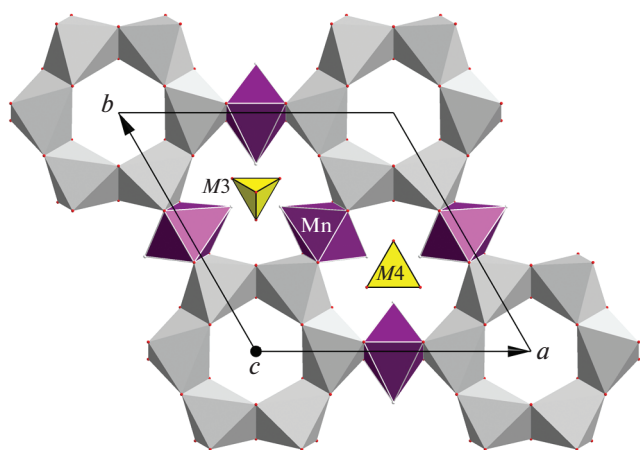


Рис. 2. MnO_6 -октаэдры в структурах манганоевдиалита и образца 7639.

Таблица 4. Доминирующий состав внутрикаркасных ключевых позиций в структурах изоморфного ряда манганозвдиалит–иллюхинит и его промежуточных членов

Минерал	<i>N1</i>	<i>N2</i>	<i>N3</i>	<i>N4</i>	<i>N5</i>	<i>M2</i>	<i>M3</i>	<i>M4</i>	<i>X1</i>	<i>X2</i>	Литература
Манганозвдиалит	Na	Na	Na	Na	Na	Mn ^{VI}	Si	Si	H ₂ O	H ₂ O	[5]
Иллюхинит	H ₃ O	Na	H ₃ O	Na	H ₃ O	Mn ^V	Si	Si	H ₂ O	H ₂ O	[6]
Гидратированный эвдиалит-6	Na	H ₃ O	H ₃ O	H ₃ O	ОН	Mn ^V	Si	Si	H ₂ O	H ₂ O	[7]
Образец 7639	Na	Na	Na	Na	H ₃ O	Mn ^{VI}	Si	Si	H ₂ O	H ₂ O	Настоящая работа

ровании атомов Si. Позиции для крупных катионов тоже расщеплены на две или три подпозиции. Позиции *N1a* и *N1b* находятся на расстоянии 0.50(1) Å друг от друга и заняты преимущественно атомами Na с примесью K. В позиции *N3a* и *N3b*, находящиеся на расстоянии 0.47(2) Å, входят атомы лантаноидов и натрия соответственно. Подпозиции расщепленной позиции *N5* заняты преимущественно оксониевыми группами и частично атомами Na.

Исследованный образец по составу наиболее близок к голотипу манганозвдиалита [5] из Минас-Жераис (Бразилия), в котором заполнение *M2*-микрообласти атомами Fe, Mn и Na аналогично образцу 7639. Доминирующие атомы Mn также формируют полиэдр на базе квадрата с дополнением его до октаэдра двумя атомами O на расстоянии 2.78 Å со средним для октаэдра расстоянием Mn–O, равным 2.30 Å (рис. 2). Различие лишь в том, что статистически замещающие полиэдры Fe и Na – пятивершинники.

Отличие в заполнении этой микрообласти в структуре иллюхинита из Хибинского массива более существенное. В этом минерале атомы Fe и Mn занимают одну общую позицию в пятивершиннике при доминировании Mn и отсутствии Na. Оксониевые группы входят во все *N*-позиции наряду с атомами натрия, доминируя в трех из них (*N1*, *N3*, *N5*). Аналогично в гидратированном образце-6 из Кондерского массива (Хабаровский край) имеет место заполнение позиции *M2*-пятивершинника атомами железа и марганца с преобладанием последних, а среди *N*-позиций оксоний-доминантными являются *N2*, *N3* и *N4*.

Несмотря на индивидуальные особенности распределения примесных катионов, в ключевых *M*-позициях всех четырех образцов доминируют однотипные катионы (табл. 4). Различие между этими минералами в заселенности крупных полостей катионами натрия и изоморфно замещающих их оксониевых групп говорит о разной степени гидратации образцов и позволяет судить об особенностях генезиса манганозвдиалита, наиболее гидратированного иллюхинита и двух промежуточных разновидностей. Изучение структуры образца 7639 позволяет сделать вывод, что иллюхинит скорее всего образовался в результате

гидролитического изменения манганозвдиалита, и образец 7639 – продукт промежуточной стадии этого процесса.

Проблема центросимметричности эвдиалитов связана не только с особенностями их генезиса в высокотемпературных условиях кристаллизации, но и с их составом. Как правило, высокосимметричные образцы характеризуются относительно простым химическим составом (без существенных примесей). Из ~80 структурно охарактеризованных образцов [1] к центросимметричным эвдиалитам относятся: эвдиалит, исследованный Джузепетти [8], фенченит [9], цирконо-ниобосиликат [10], Na-эвдиалит-3043 [2] и несколько высококремнистых образцов, исследованных Йонсенсом и Грайсом [11], а также семь 24-слойных образцов с удвоенной ячейкой. По мнению авторов [11], решающим фактором центросимметричности структуры является высокое содержание в ней кремния. Однако исследования большого числа образцов показали, что только на основании этого критерия нельзя структуру эвдиалита считать центросимметричной. Среди структур, в которых сохраняется центр симметрии, фенченит содержит всего 25 атомов кремния, образец 3043 – 25.1, образец Джузепетти характеризуется еще более низким содержанием кремния (~24 атома Si), как и цирконо-ниобосиликатный минерал (24.4 атома Si). В *M3*- и *M4*-позициях в структуре эвдиалита Джузепетти находятся атомы циркония, а в цирконо-ниобосиликатном минерале в этих позициях доминируют атомы титана. И наоборот, в исследованном давинчиите [12] – максимально кремнеземистом эвдиалите (26 атомов Si) – причина ацентричности структуры заключается в упорядочении атомов K и Na и преимущественном их вхождении соответственно в позиции *N3* и *N4*, которые связаны псевдоцентром симметрии. В образцах, представленных в табл. 4, общее количество кремния изменяется в небольших пределах (25.21–25.52 атома, $Z = 3$). Однако три из них ацентричны (пр. гр. $R3m$ и $R3$), и только образец 7639 центросимметричен (пр. гр. $R\bar{3}m$).

Количество кремния, дополнительного к 24 атомам колец кремнекислородных тетраэдров, участвующих в построении гетерополиэдриче-

ского каркаса, влияет на тип $M2$ -полиэдра. В высококремнистых образцах, как, например, в давинчиите, $M2$ -позиция представлена Fe в квадратной координации. При статистической заселенности полиэдров на оси третьего порядка октаэдрическими катионами вокруг этой оси возникают позиции для дополнительных атомов кислорода (или OH-групп), координирующих эти катионы, которые становятся общими для $M2$ -полиэдров, дополняя “квадратную” координацию до пяти- или шестивершинников. В манганозвдиалите и образце 7639 вокруг атомов Mn формируются октаэдры, а в структуре илюхинита и его разновидности – Mn-пятивершинники. Учитывая, что данные ИК-спектроскопии указывают на присутствие в образце 7639 разновалентного железа, можно предположить, что трансформация октаэдров в пятивершинники связана с тем, что гидролиз манганозвдиалита сопровождается изменением отношения $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ в соседней подпозиции.

ВЫВОДЫ

Полученные данные и их сравнение с полученными ранее результатами рентгеноструктурного исследования Mn-доминантных (в позиции $M2$) высококремниевых минералов группы звдиалита позволяют сделать вывод о том, что гидролиз манганозвдиалита в природных гидротермальных системах сопровождается постепенным замещением ионов Na^+ на H_3O^+ и трансформацией октаэдра MnO_6 в тетрагональную пирамиду MnO_5 . Наличие или отсутствие центра симметрии в таких минералах не связано со степенью гидrolитического изменения манганозвдиалита.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография

и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования (проект RFMEFI62119X0035) в части рентгеноструктурного анализа, Российского фонда фундаментальных исследований в части кристаллохимического анализа микропористых минералов группы звдиалита (проект № 18-29-12005) и в части ИК-спектроскопии и анализа химического состава (проект № 18-29-12007_мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Расцветова Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* Минералы группы звдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.
2. *Розенберг К.А., Расцветова Р.К., Верин И.А.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 446.
3. *Андрианов В.И.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 1. С. 228.
4. *Чуканов Н.В., Расцветова Р.К., Розенберг К.А. и др.* // Записки РМО. 2016. Т. 145(2). С. 44.
5. *Номура С.Ф., Атенцио Д., Чуканов Н.В. и др.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2010. Ч. 139. № 4. С. 35.
6. *Расцветова Р.К., Розенберг К.А., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* // Кристаллография. 2017. Т. 62. № 1. С. 69.
7. *Rozenberg K.A., Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P.* // Eur. J. Mineral. 2005. V. 17. P. 875.
8. *Giuseppetti G., Mazzi F., Tadini C.* // Tshermaks Mineral. Petrogr. Mitt. 1971. V. 1. P. 6.
9. *Shen G., Xu J., Yao P., Li G.* // Mineral. Mag. 2011. V. 75. P. 2887.
10. *Расцветова Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В.* // Докл. РАН. 2010. Т. 432. № 5. С. 639.
11. *Johnsen O.E., Grice J.D.* // Can. Mineral. 1999. V. 37. № 4. P. 865.
12. *Расцветова Р.К., Розенберг К.А., Хомяков А.П.* // Докл. РАН. 2009. Т. 424. № 1. С. 53.