

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ
ЭВДИАЛИТА. IX. БЛОЧНЫЙ ИЗОМОРФИЗМ В КЛЮЧЕВЫХ ПОЗИЦИЯХ:
КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Fe-ДЕФИЦИТНОГО ЭВДИАЛИТА
ИЗ ХИБИНСКОГО МАССИВА© 2021 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}, Н. В. Чуканов^{2,3}, Д. В. Лисицин⁴¹ Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия⁴ Музей Самоцветы Федерального агентства по недропользованию, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 02.05.2020 г.

После доработки 10.05.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, электронно-зондового микроанализа и ИК-спектроскопии исследованы кристаллическая структура и кристаллохимические особенности Fe-дефицитного высокомарганцевого эвдиалита из Хибинского массива (Кольский п-ов). Параметры элементарной тригональной ячейки минерала: $a = 14.199(1)$, $c = 30.305(1)$ Å, $V = 5291.2(2)$ Å³, пр. гр. $R3m$. Кристаллическая структура уточнена до итогового фактора расходимости $R = 4.46\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 1937 рефлексов с $F > 3\sigma(F)$. Упрощенная кристаллохимическая формула минерала ($Z = 3$, римскими цифрами указаны координационные числа катионов в ключевых позициях): $M^{1-5}(Na, H_3O)_{15}^{V-X} M^1(Ca, Mn)_6^{VI} M^2(Fe^{IV}, Na^V, Na^V, Mn^{VII}, Mn^V)_3 M^3(Si^{IV}, Nb^{VI}) M^4Si^{IV} Z(Zr, Ti)_3^{VI} [Si_{24}O_{72}](OH, Cl, SO_4)_3 (H_2O, OH) \cdot 1.5H_2O$. Обсуждаются закономерности блочного изоморфизма в минералах группы эвдиалита.

DOI: 10.31857/S0023476121010173

ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью минералов с микропористыми гетерополиэдрическими структурами является разнообразие реализующихся в них механизмов гомовалентного, гетеровалентного и блочного изоморфизма [1]. Наиболее ярко эта особенность проявляется в минералах группы эвдиалита (МГЭ), уникальных по сложности кристаллических структур и кристаллохимическому разнообразию входящих в эту группу минеральных видов и разновидностей [2].

Под блочным изоморфизмом понимается способность групп атомов или ионов, имеющих различные конфигурации, замещать друг друга в кристаллических структурах [3]. В МГЭ можно выделить три ключевые позиции, в окрестностях которых такой изоморфизм проявляется наиболее ярко. Прежде всего это позиция $M2$, которая находится между кольцами $M1_6O_{24}$, состоящими из связанных через общие ребра октаэдров $M1O_6$ ($M1 = Ca, Mn, Fe, Na, REE, Sr, Y$). Позицию $M2$ могут заселять катионы, имеющие различные ра-

диусы и координацию – от плоского квадрата до семивершинника: $(Fe^{2+})^{IV}$, $(Fe^{2+})^V$, $(Fe^{3+})^V$, $(Fe^{3+})^{VI}$, $(Mn^{2+})^V$, $(Mn^{2+})^{VI}$, Zr^{IV} , Ta^{IV} , Na^V , Na^{VI} , Na^{VII} (римскими цифрами указаны координационные числа). В основе координационных полиэдров $M2O_5$ и $M2O_7$ находится квадрат, образуемый четырьмя атомами кислорода (ребрами двух октаэдров соседних колец $M1_6O_{24}$). Его дополняют одна или несколько OH-групп, расположенных по одну или обе стороны квадрата. Пяти- или семивершинники, если они одновременно присутствуют в структуре, заполняются статистически.

Блочный изоморфизм в МГЭ реализуется также в микрообластях в окрестности позиций $M3$ и $M4$, располагающихся вблизи центров двух неэквивалентных девятичленных колец Si_9O_{27} . Эти микрообласти могут быть заполнены как тетраэдрами SiO_4 или (реже) AlO_4 , так и октаэдрами (чаще всего NbO_6 и TiO_6 , редко – WO_6 , MnO_6 , NaO_6). [2]. Таким образом, заряд катиона в этих позициях может варьироваться от +1 (Na) до +6 (W), что

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

Идеализированная формула	$[\text{Na}_{12}(\text{H}_3\text{O})_3][\text{Ca}_5\text{Mn}_1]\text{Zr}_3[(\text{Fe},\text{Mn})_{1.7}\text{Na}_{1.3}][\text{Si}_{26}\text{O}_{72}](\text{OH},\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
$a, c, \text{Å}$	14.199(1), 30.305(1)
$V, \text{Å}^3$	5291.2(2)
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $R3m, 3$
Размеры кристалла, мм	$0.15 \times 0.12 \times 0.27$
Дифрактометр	Xcalibur Eos CCD Oxford Diffraction
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha; 0.71073$
Тип сканирования	ω
Пределы h, k, l	$0 \leq h \leq 19, 0 \leq k \leq 19, 0 \leq l \leq 48$
$(\sin\theta/\lambda)_{\max}$	0.8
Общее количество/ число независимых отражений с $F > 3\sigma F$	29635/1937
Метод уточнения	МНК по F
$R, \%$	4.6
Программа	AREN [4]

возможно только при блочном изоморфизме. В настоящей работе изучен образец МГЭ с особенностями блочного изоморфизма в окрестности позиции $M2$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученный в настоящей работе МГЭ происходит из ультраапаитового пегматита, вскрытого подземными выработками рудника Олений Ручей. Минерал найден одним из авторов (Д.В. Лисицин) в отвалах рудника в двух различающихся по минеральному составу пегматитовых глыбах, представляющих, по всей видимости, разные зоны единого пегматитового тела. В одном случае МГЭ образует изометричные зерна коричневого и коричневатого-желтого цвета размером до 30 мм, реже – четкие блестящие кристаллы размером до 5 мм в мелких полостях в ассоциации с лампрофиллитом, виллиомитом, пектолитом, джерфшеритом, эгирином и микроклином. В другом случае он образует массивные каймы (толщиной до 1 см) темно-коричневого цвета вокруг зерен красного эвдиалита обычного (“классического”) состава в почти мономинеральной (с редкими включениями пластинчатых кристаллов лампрофиллита) эгириновой породе. Для рентгеноструктурного анализа (РСА) использован обломок кристалла первого типа. Минерал исследован с при-

менением комплекса методов – микрозондового анализа, ИК-спектроскопии и РСА.

Химический состав определяли методом рентгеноспектрального микроанализа с помощью растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и с использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157–180 нм. Пределы содержания компонентов, отражающие неоднородность состава изученного образца, следующие (в расчете на сумму $\text{Si} + \text{Nb} = 26$ атомов на формулу): $\text{Na}_{11-13}\text{K}_{0.5-0.7}\text{Ln}_{0.1-0.3}\text{Ca}_{4.8-5.3}\text{Mn}_{1.3-1.7}\text{Fe}_{0.8-1.1}\text{Zr}_{2.3-2.7}\text{Ti}_{0.3-0.6}\text{Hf}_{0-0.05}\text{Nb}_{0.1-0.2}\text{Si}_{25.8-25.9}\text{Cl}_{0.5-0.6}\text{S}_{0.2-0.3}\text{O}_x \cdot n(\text{H}_3\text{O}, \text{H}_2\text{O}, \text{OH})$.

Для сбора дифракционных данных на CCD-дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction ($\text{MoK}\alpha$ -излучение) использован фрагмент монокристалла изометричной формы. Характеристика кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 1. Параметры тригональной элементарной ячейки: $a = 14.199(1), c = 30.305(1) \text{ Å}, V = 5291.2(2) \text{ Å}^3$, пр. гр. $R3m$.

В качестве стартового набора использованы координаты атомов каркаса низкожелезистого эвдиалита [5]. Остальные позиции найдены из серии разностных синтезов электронной плотности. Состав катионов в некоторых позициях уточняли с учетом смешанных кривых атомного рассеяния. Все расчеты выполнены по системе кристаллографических программ AREN [4]. Уточненные структурные параметры и характеристики координационных полиэдров приведены в табл. 2–4.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА Fe-ДЕФИЦИТНОГО ОБРАЗЦА

Основные особенности состава и строения изученного МГЭ отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 3$), которая хорошо согласуется с эмпирической: $^{N1-5}[(\text{Na}_{11.1}(\text{H}_3\text{O})_{2.4}\text{Ln}_{0.3})^{N6}[\text{K}_{0.5}]^{M1}[\text{Ca}_{4.9}(\text{Mn}_{1.1})]^{M2}[\text{Fe}_{0.9}^{\text{IV}}\text{Na}_{0.6}^{\text{VI}}\text{Na}_{0.6}^{\text{V}}\text{Mn}_{0.5}^{\text{VII}}(\text{Mn},\text{Fe})_{0.3}^{\text{V}}]^{M3,M4}[\text{Si}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}]^Z[\text{Zr}_{2.6}\text{Ti}_{0.4}][\text{Si}_{24}\text{O}_{72}][\text{SO}_4]_{0.25}(\text{OH})_{2.4}\text{Cl}_{0.5}(\text{H}_2\text{O},\text{OH}) \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$, где квадратными скобками выделены составы ключевых позиций структуры, а римскими цифрами обозначены координационные числа катионов. Идеализированная формула ($Z = 3$): $[\text{Na}_{12}(\text{H}_3\text{O})_3][\text{Ca}_5\text{Mn}_1]\text{Zr}_3[(\text{Fe}, \text{Mn})_{1.7}\text{Na}_{1.3}][\text{Si}_{26}\text{O}_{72}](\text{OH},\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

Кристаллическая структура изученного образца хорошо согласуется с его ИК-спектром (рис. 1). Полоса при 3488 см^{-1} относится к O–H-валентным колебаниям молекул воды и OH-групп. Широкое плечо при 2950 см^{-1} свидетельствует о присутствии в минерале кислотных групп (предполо-

жительно, ионов H_3O^+). Полоса при 1648 см^{-1} относится к деформационным колебаниям молекул воды. Присутствие сульфатных анионов проявляется в виде слабо выраженного плеча при 1120 см^{-1} . Четкая полоса при 932 см^{-1} отражает высокое содержание кремния в позициях *M3* и *M4*. Полосы валентных колебаний полиэдров FeO_4 и $(\text{Mn,Fe})\text{O}_5$ (соответственно при 540 и 523 см^{-1}) имеют низкие интенсивности, что, очевидно, связано с низким содержанием этих полиэдров вследствие вхождения значительных количеств *Na* в позицию *M2*. Полосы ИК-спектра отмечены в соответствии с [2].

Особенностью химического состава изученного образца является пониженное содержание кальция, железа и циркония при высоком содержании кремния. Для построения шестичленного кольца необходимы шесть атомов кальция на формулу ($Z = 3$), и в данном случае при его недостатке (пять атомов) в позицию октаэдра статистически входит марганец. Центральная позиция расщеплена на две с расстояниями между ними $0.207(7)\text{ \AA}$. Са-подпозиция характеризуется расстояниями *M1a*–*O* в пределах $2.253(7)$ – $2.419(5)\text{ \AA}$. Для второй подпозиции с заселенностью 18% *Mn* расстояния *M1b*–*O* = $2.195(9)$ – $2.439(9)\text{ \AA}$. Расщепление позиции в октаэдре шестичленного кольца со смешанной заселенностью наблюдалось и ранее, но его уточнение выполнено впервые.

Параллельные ребра октаэдров, принадлежащих соседним шестичленным кольцам, образуют полиэдр, по своей конфигурации близкий к плоскому квадрату и координирующий ключевую позицию *M2a*. По обе стороны от квадрата локализовано 10 пиков на коротких расстояниях друг от друга, отвечающих катионам *Fe*, *Mn* и *Na*, а также *OH*- и *H₂O*-группам (рис. 2). Центр квадрата занят катионами *Fe* с расстояниями до атомов *O* квадрата в пределах *M2a*–*O* = $2.10(1)$ – $2.15(1)\text{ \AA}$. По одну сторону квадрата расположены две подпозиции, смещенные из его центра на расстояния *M2a*–*M2d* = $0.24(2)$ и *M2a*–*M2b* = $0.58(1)\text{ \AA}$, занятые атомами *Na* и *Mn* соответственно. Их координата на основе квадрата дополнена до шести со средним расстоянием 2.35 \AA и до пяти при среднем расстоянии 2.157 \AA соответственно. По другую сторону квадрата находятся также две подпозиции на расстояниях *M2a*–*M2c* = $0.57(1)$ и *M2a*–*M2e* = $1.29(1)\text{ \AA}$. Их координату также составляют атомы кислорода в квадрате, в первом случае дополненную до октаэдра (статистически – семивершинника за счет *X*-аниона на оси третьего порядка) со средним расстоянием *M2c*–*O* = 2.31 и во втором – до пятивершинника с расстоянием 2.54 \AA . Полиэдры заселены атомами *Mn* (с примесью *Fe*) и атомами *Na* соответственно. С учетом заселенности этих подпозиций преоб-

Таблица 2. Координаты, кратность позиций (*Q*) и эквивалентные параметры смещений ($B_{\text{экр}}$) атомов каркаса

Позиция	<i>x/a</i>	<i>y/b</i>	<i>z/c</i>	<i>Q</i>	$B_{\text{экр}}, \text{ \AA}^2$
<i>Z</i>	0.3293(1)	0.1646(1)	0.1669(1)	9	1.48(2)
Si1	0.5259(2)	0.2630(1)	0.2509(1)	9	1.5(1)
Si2	–0.0071(1)	0.6036(1)	0.0970(1)	18	1.29(7)
Si3	0.2065(1)	0.4130(2)	0.0778(1)	9	1.4(1)
Si4	0.0866(2)	0.5433(2)	0.2592(1)	9	1.6(1)
Si5	0.0554(1)	0.3256(1)	0.2359(1)	18	1.24(7)
Si6	0.1411(2)	0.0705(1)	0.0821(1)	9	1.1(1)
O1	0.4709(7)	0.2355(5)	0.2015(2)	9	2.0(4)
O2	0.2617(6)	0.0299(6)	0.2058(2)	18	2.7(2)
O3	0.4074(6)	0.3034(6)	0.1274(2)	18	2.4(3)
O4	0.6054(3)	0.3946(3)	0.2518(3)	9	1.7(4)
O5	0.4391(8)	0.2191(6)	0.2884(2)	9	2.2(4)
O6	0.4086(5)	0.0349(5)	0.0454(1)	18	1.8(2)
O7	0.0958(6)	0.3767(7)	0.1081(2)	18	2.4(2)
O8	0.0200(8)	0.5100(5)	0.1111(2)	9	1.7(3)
O9	0.2728(5)	0.5456(7)	0.0657(4)	9	4.3(4)
O10	0.1814(4)	0.3629(6)	0.0282(3)	9	2.1(3)
O11	0.0247(7)	0.5123(5)	0.3025(3)	9	1.7(4)
O12	0.1750(4)	0.3509(6)	0.2161(2)	9	2.1(4)
O13	0.0385(6)	0.2962(6)	0.2870(2)	18	2.4(2)
O14	0.3882(6)	0.4390(5)	0.2262(2)	18	2.8(2)
O15	0.3936(4)	0.6064(4)	0.2540(4)	9	3.4(4)
O16	0.0634(4)	0.1269(6)	0.0756(3)	9	2.5(4)
O17	0.1891(9)	0.0945(6)	0.1297(3)	9	2.8(3)
O18	0.2242(7)	0.1121(5)	0.0417(3)	9	2.1(3)

Примечание. Заселенность позиций всех атомов равна единице.

ладающим катионом в *M2*-микрообласти является железо при его общем пониженном содержании (табл. 4).

Видообразующие позиции *M3* и *M4* располагаются на оси третьего порядка вблизи центров двух неэквивалентных девятичленных кремнекислородных колец Si_9O_{27} и расщеплены на три подпозиции, находящиеся на коротких расстояниях друг от друга: *M3a*–*M3b* = $0.79(1)$, *M3a*–*M3c* = $1.35(1)$, *M3b*–*M3c* = $0.55(1)$, *M4a*–*M4b* = $0.49(2)$, *M4a*–*M4c* = $1.66(1)$, *M4b*–*M4c* = $1.16(2)\text{ \AA}$. Все подпозиции заселены статистически и содержат атомы кремния при небольшой примеси ниобия (табл. 5).

Крупные катионы распределяются по шести цеолитоподобным полостям каркаса, в которых *N*-позиции (кроме *N6*) расщепляются на две–четыре подпозиции (табл. 3, 4). В одной полости подпозиции отстоят друг от друга на расстояниях

Таблица 3. Координаты, кратность (Q) и заселенность (q) позиций и эквивалентные параметры смещений атомов ключевых и внекаркасных позиций

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	q	$B_{\text{экв}/\text{изо}}, \text{\AA}^2$
<i>M1a</i>	0.4094(1)	0.3352(1)	0.3332(1)	18	0.82(1)	0.74(2)
<i>M1b</i>	0.0041(7)	0.2731(5)	-0.0022(2)	18	0.18(1)	1.09(6)
<i>M2a</i>	-0.0097(8)	0.4952(5)	-0.0008(3)	9	0.30(1)	1.35(6)
<i>M2b</i>	0.4812(4)	0.5188(4)	-0.0003(3)	9	0.10(1)	0.4(1)
<i>M2c</i>	0.5281(3)	0.4719(3)	-0.0038(2)	9	0.19(1)	1.51(9)
<i>M2d</i>	0.166(1)	0.332(2)	0.3257(5)	9	0.21(2)	3.0(4)
<i>M2e</i>	0.557(1)	0.443(1)	-0.005(1)	9	0.20(5)	5.6(4)
<i>M3a</i>	0.3334	0.6667	0.2451(3)	3	0.49(2)	1.1(3)
<i>M3b</i>	0.3334	0.6667	0.2714(3)	3	0.42(2)	2.3(1)
<i>M3c</i>	0.3334	0.6667	0.2897(3)	3	0.09(1)	1.9(2)
<i>M4a</i>	0.3334	0.6667	0.0339(7)	3	0.11(1)	2.0(2)
<i>M4b</i>	0.3334	0.6667	0.0504(5)	3	0.53(3)	4.3(1)
<i>M4c</i>	0.3334	0.6667	0.0889(7)	3	0.36(3)	2.4(1)
S	0.6667	0.3334	0.047(1)	3	0.25(5)	7.2(3)
<i>N1a</i>	0.1091(5)	0.2176(8)	0.1545(3)	9	0.50(2)	2.4(3)
<i>N1b</i>	0.0958(9)	0.192(1)	0.1664(6)	9	0.49(3)	5.3(3)
<i>N2a</i>	0.5586(4)	0.4414(4)	0.1801(2)	9	0.49(1)	4.88(7)
<i>N2b</i>	0.5898(6)	0.1797(9)	0.1640(6)	9	0.30(1)	2.4(3)
<i>N2c</i>	0.546(1)	0.454(1)	0.188(1)	9	0.18(2)	3.8(4)
<i>N3a</i>	0.225(1)	0.1125(9)	0.2823(3)	9	0.48(2)	2.8(4)
<i>N3b</i>	0.191(1)	0.096(1)	0.2840(5)	9	0.34(2)	2.1(2)
<i>N3c</i>	0.224(4)	0.112(3)	0.271(1)	9	0.18(3)	2.8(5)
<i>N4a</i>	0.445(1)	0.2224(8)	0.0544(5)	9	0.45(3)	2.8(3)
<i>N4b</i>	0.475(1)	0.2373(9)	0.0388(5)	9	0.33(1)	1.3(2)
<i>N4c</i>	0.433(2)	0.216(1)	0.0498(9)	9	0.26(2)	2.6(3)
<i>N5a</i>	0.246(2)	0.491(3)	0.172(1)	9	0.1(1)	3.8(9)*
<i>N5b</i>	0.415(1)	0.585(1)	0.163(1)	9	0.2(1)	6.9(9)
<i>N5c</i>	0.258(1)	0.515(2)	0.181(1)	9	0.1(1)	4.9(5)*
<i>N5d</i>	0.194(3)	0.597(2)	0.148(2)	9	0.2(1)	7.7(5)
<i>N6</i>	0	0	0.0004(1)	3	0.5(1)	4.42(1)
<i>O_S1</i>	0.619(2)	0.238(2)	0.035(3)	9	0.23(4)	7.0(5)
<i>O_S2</i>	0.6667	0.3334	0.093(2)	3	0.24(6)	2.8(9)
<i>OH1</i>	0.3334	0.6667	0.3200(1)	3	0.4(5)	3(1)
<i>OH2</i>	0.3334	0.6667	0	3	0.4(5)	3(1)
<i>OH3</i>	0.3334	0.6667	0.1926(7)	3	0.51(4)	1(1)*
<i>OH4</i>	0.3334	0.6667	0.143(2)	3	0.5(1)	3.6(5)*
(H ₂ O,OH)1	0.147(6)	0.574(4)	0.006(1)	9	0.27(4)	6.2(4)
(H ₂ O,OH)2	0.208(5)	0.604(3)	0.002(1)	9	0.26(4)	5.2(4)
(H ₂ O,OH)3	0.281(3)	0.564(5)	0.325(3)	9	0.46(7)	3.8(5)*
<i>X1a</i>	0	0	0.2361(7)	3	0.49(4)	5.6(3)
<i>X1b</i>	0	0	0.262(1)	3	0.3(6)	5(1)
<i>X1c</i>	0	0	0.293(1)	3	0.21(6)	2.2(8)
<i>X2a</i>	0.6667	0.3334	0.109(1)	3	0.38(8)	4(1)*
<i>X2b</i>	0.6667	0.3334	0.136(2)	3	0.38(1)	3.9(8)*

Примечание. *X1a* = Cl; *X1b* = H₂O; *X1c* = H₂O; *X2a*, *X2b* = H₂O.

Таблица 4. Характеристики координационных полиэдров

Позиция	Состав ($Z = 3$)	КЧ	Расстояния катион–анион, Å		
			Мин.	Макс.	Среднее
<i>Z</i>	2.6Zr + 0.4Ti	6	2.032(7)	2.088(8)	2.054
<i>M1a</i>	4.9Ca	6	2.253(7)	2.419(5)	2.356
<i>M1b</i>	1.1Mn	6	2.195(9)	2.439(9)	2.338
<i>M2a</i>	0.9Fe	4	2.10(1)	2.15(1)	2.12
<i>M2b</i>	0.3Mn	5	2.090(9)	2.258(8)	2.157
<i>M2c</i>	0.5(Mn,Fe)	7	2.14(4)	2.53(4)	2.31
<i>M2d</i>	0.7Na	6	2.02(3)	2.74(7)	2.35
<i>M2e</i>	0.6Na	5	2.30(3)	2.90(2)	2.54
<i>M3a</i>	0.49Si	4	1.507(9)	1.58(2)	1.525
<i>M3b</i>	0.42Si	4	1.47(1)	1.574(5)	1.548
<i>M3c</i>	0.09Nb	6	1.7(1)	1.83(7)	1.77
<i>M4a</i>	0.01Nb	6	1.77(1)	1.82(5)	1.80
<i>M4b</i>	0.53Si	4	1.52(1)	1.56(1)	1.55
<i>M4c</i>	0.36Si	4	1.64(1)	1.64(5)	1.64
<i>N1a</i>	1.5Na	9	2.48(1)	2.74(1)	2.64
<i>N1b</i>	1.5Na	7	2.35(1)	2.86(2)	2.53
<i>N2a</i>	1.2Na + 0.3Ce	9	2.45(1)	2.96(3)	2.68
<i>N2b</i>	0.9Na	8	2.43(2)	3.00(2)	2.62
<i>N2c</i>	0.6Na	8	2.47(1)	2.79(1)	2.62
<i>N3a</i>	1.44Na	10	2.41(1)	2.88(4)	2.69
<i>N3b</i>	1.0Na	10	2.36(1)	2.90(1)	2.75
<i>N3c</i>	0.56H ₃ O	9	2.45(5)	2.95(4)	2.67
<i>N4a</i>	1.35Na	10	2.43(2)	2.96(3)	2.63
<i>N4b</i>	1.0Na	10	2.37(3)	2.87(2)	2.64
<i>N4c</i>	0.65Na	8	2.42(2)	2.76(2)	2.72
<i>N5a</i>	0.3H ₃ O	7	2.18(3)	2.97(3)	2.59
<i>N5b</i>	0.6H ₃ O	5	2.19(2)	2.80(3)	2.57
<i>N5c</i>	0.3H ₃ O	9	2.18(4)	2.91(2)	2.47
<i>N5d</i>	0.6H ₃ O	9	2.18(4)	2.96(5)	2.60
<i>N6</i>	0.5K	9	2.76(2)	3.02(1)	2.89
<i>S</i>	0.25S	4	1.22(3)	1.38(8)	1.26

Примечание. Расстояния для SiO₄-тетраэдров каркаса опущены в виду их стандартных значений.

N1a–*N1b* = 0.48(2) Å. В другой позиция расщепляется на три с расстояниями между ними *N2a*–*N2b* = 0.90(1), *N2a*–*N2c* = 0.38(2) и *N2b*–*N2c* = 1.28(2) Å. В третьей полости центральная позиция расщепляется на три, разнесенные на расстояния *N3a*–*N3b* = 0.41(2), *N3a*–*N3c* = 0.33(3) и *N3b*–*N3c* = 0.55(4) Å. Расстояния в четвертой полости *N4a*–*N4b*, *N4a*–*N4c* и *N4b*–*N4c* равны 0.59(2), 0.20(2) и 0.61(3) Å соответственно. Полость, ограниченная сверху и снизу кольцами Si₉O₂₇, содержит четыре подпозиции, разнесен-

ные на расстояния от 0.40 до 2.1 Å, а также OH-группы в апикальных вершинах SiO₄-тетраэдров, развернутых внутрь полости. Оксониевые группы в подпозициях *N1*–*N5* формируют пяти-, семи- и девятивершинные полиэдры, а атомы К находятся в центре шестерного кольца из *M1*-октаэдров в позиции *N6* с КЧ = 9 и заселенностью 0.5. Все *N*-подпозиции заняты атомами натрия и группами H₃O. В *N2a*-подпозицию входят в виде примеси атомы лантаноидов.

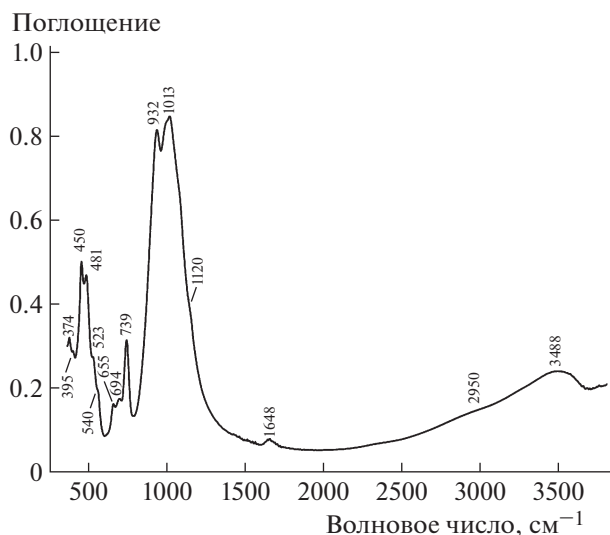


Рис. 1. ИК-спектр МГЭ из рудника Олений Ручей.

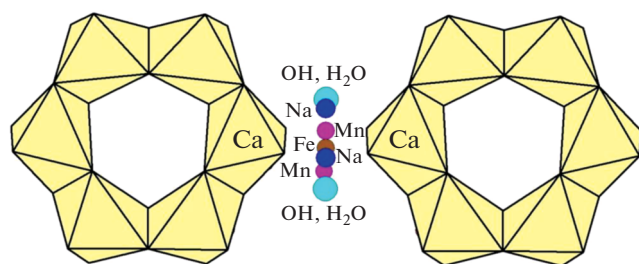


Рис. 2. Распределение катионов и OH(H₂O)-групп в M2-микрообласти.

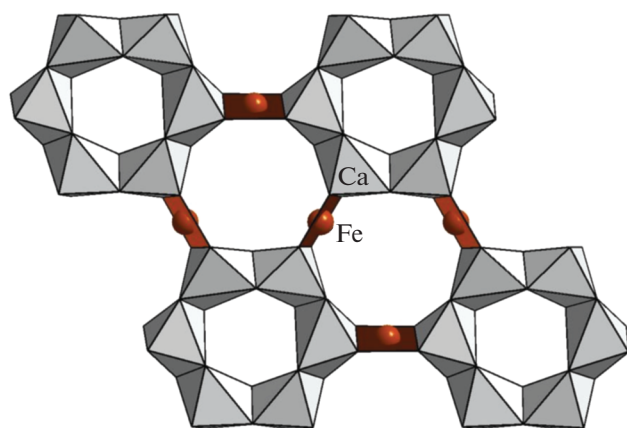


Рис. 3. Фрагмент слоя, образованного шестичленными кольцами октаэдров и ионами Fe²⁺ в координации плоского квадрата.

Анионная позиция X1, расположенная на оси третьего порядка, расщеплена на три подпозиции. Атом хлора в X1a находится на расстояниях X1a–X1b = 0.77(4), X1a–X1c = 1.71(4) Å от подпозиций, заселенных молекулами воды. Расстояние

между молекулами воды X1b–X1c = 0.93(5) Å. Все три подпозиции входят в окружение полиэдров N3a, N3b и N3c. Позиция X2 также расщеплена на три, находящиеся на расстояниях X2a–X2b = 0.83(8), X2a–Os = 0.49(8), X2b–Os = 1.32(9) Å друг от друга и статистически занятые атомом кислорода в вершине SO₄-тетраэдра и молекулами воды, входящими в полиэдры N2a, N2b, N4a и N4b (табл. 3, 4).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Катионы M2-микрообласти располагаются в плоскости шестичленных колец, перпендикулярной оси третьего порядка. Их полиэдры объединяют M1-октаэдры шестичленных колец и M3(M4)-октаэдры на осях 3. Позиция M2 находится в центре квадрата (рис. 3), образованного ребрами октаэдров соседних шестичленных колец, и может расщепляться на две и больше подпозиций, которые формируют полиэдры нескольких типов на базе квадрата с добавлением OH-групп, принадлежащих осевым M3(M4)-октаэдрам. В высококремниевых образцах этот квадрат достраивается до M2-полиэдров при добавлении OH-групп осевых тетраэдров SiO₃(OH) и/или молекул воды.

M2-квадрат заполняется атомами Fe²⁺, реже – Na; в качестве подчиненных и примесных компонентов в этой позиции могут присутствовать также Zr, Hf и Ta. Двухвалентное железо в квадратной координации – “визитная карточка” эвдиалита *sensu stricto* [6], а аналогичная координация натрия – специфическая особенность структуры аллуайвита [7]. Элементы в центре квадрата различны по своей валентности и ионным радиусам, что влияет на размеры и форму квадратов. Наиболее крупный полиэдр – NaO₄ (среднее расстояние Na–O = 2.2 Å), самый маленький – FeO₄ (Fe–O = 2.0–2.1 Å), а форма этих полиэдров может трансформироваться – от квадрата до прямоугольника или трапеции [2]. Если атомы железа и натрия в квадратной координации не вызывают возражений, то вопрос о Zr и Ta относится к разряду дискуссионных. В соответствии с локальным балансом зарядов на анионах, образующих квадрат, для центрального катиона предпочтительнее заряд меньше +4, и тем более он не может быть выше. Однако в гиперциркониевых образцах избыток циркония входит в позицию в центре квадрата наряду с другими элементами. Методом РСА было зафиксировано присутствие в центре плоского квадрата (Zr + Hf) в гидратированном эвдиалите [8], а также Ta в высокотанталовом МГЭ [9]. Сильные связи, отвечающие самым коротким расстояниям 2.035(7) и 2.116(8) Å, осуществляются между атомами Ta и четырьмя атомами кислорода, координирующими Ta по квад-

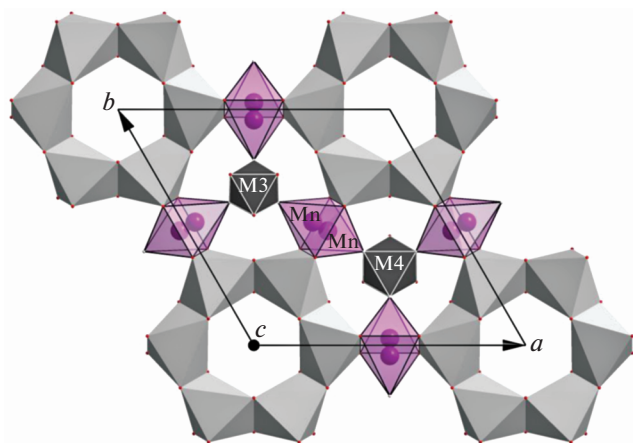


Рис. 4. $M2$ -пятивершинники, ориентированные в противоположные стороны, статистически замещаемые $M2$ -октаэдром в структуре манганозвдиалита.

рату, и гораздо более слабые взаимодействия Ta с двумя другими лигандами (ОН-группами) на расстояниях 2.44(2) и 2.66(1) Å соответственно. В этом случае отклонение от локального баланса зарядов смягчается за счет дальнедействующих кулоновских взаимодействий с двумя атомами кислорода (с расстояниями Ta–O до 2.66 Å), формально дополняющими координационную сферу Ta до искаженного октаэдра.

$M2$ -полуоктаэдр, или квадратная пирамида, – пятивершинник, образующийся на базе квадрата с добавлением ОН-группы, принадлежащей $M3$ - или $M4$ -октаэдрам на осях третьего порядка (рис. 4). Этот полиэдр могут заселять ионы Mn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Na^+ и Zr^{4+} . “Визитной карточкой” кентбруксита можно считать Mn-пятивершинник [10]. Замещение марганца железом в пятивершинниках установлено в близких по строению к кентбрукситу минералах – феррокентбруксите [11], георгангановите [12], тасеките [13], фекличевите [14], гольшевите [15] и ряде разновидностей МГЭ [2]. В этих минералах пятые вершины координационных полиэдров располагаются по одну сторону от плоскости квадрата, что подчеркивает ацентричный характер структуры (приводящий к стойкому проявлению пьезоэффекта в георгангановите) в отличие от близкой к centrosymmetric структуры звдиалита и его аналогов. В большинстве случаев в окрестности $M2$ статистически реализуются ориентированные различными образом пятивершинники [2].

$M2$ -октаэдр образуется, когда квадратная координация дополняется двумя ОН-группами осевых $M3$ ($M4$)-октаэдров либо молекулами воды (рис. 4). В эти полиэдры могут входить атомы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti, Hf, Zr, Mn, Na, Mg. Примерами минералов с $M2$ -октаэдрами являются манганозвдиалит (Mn) [16] и икранит (Fe) [17, 18]. Наиболее

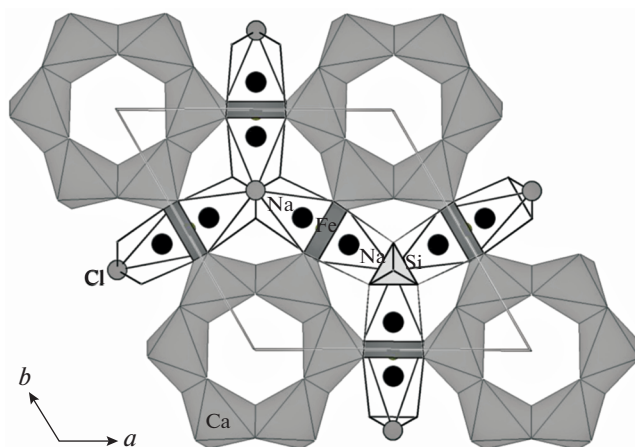


Рис. 5. Объединение шестичленных колец октаэдров полиэдрами FeO_4 и NaO_6Cl .

крупные $M2$ -полиэдры – семершинники, построенные на основе квадрата и атомов кислорода каркаса. В них чаще всего располагаются атомы Na, а иногда Mn и Zr (рис. 5). Na-семершинники доминируют в структурах [5, 19], а также зафиксированы в структурах промежуточного члена изоморфного ряда манганозвдиалит–иллюхинит [20] и минерала ряда звдиалит–сергеванит [21] с расстояниями Na–O 2.23(4)–2.96(3) и 2.33(1)–3.01(1) Å соответственно. Чаще всего разнообразные полиэдры находятся в комбинации друг с другом и имеют общие с $M1$ -октаэдрами ребра, а с осевыми октаэдрами – вершины, в результате формируются локальные полиэдрические фрагменты пяти типов, которые заполняют статистически катионы с разными ионными радиусами и зарядами:

1. $M2^{IV} + M1^{VI} + M1^{VI}$;
2. $M2^V + M1^{VI} + M1^{VI} + M3^{VI}$;
3. $M2^V + M1^{VI} + M1^{VI} + M4^{VI}$;
4. $M2^{VI} + M1^{VI} + M1^{VI} + M3^{VI} + M4^{VI}$;
5. $M2^{VII} + M1^{VI} + M1^{VI} + M3^{VI} + M4^{VI}$.

В заполнении $M1^{VI}$ -октаэдра могут участвовать Ca, Mn, Fe, Na, REE, Sr, Y (в дуалите в одном модуле статистически присутствует вся эта группа элементов, кроме Y) [2]. В результате в каждом минерале реализуется определенная комбинация локальных составов для пар $M1$ - и $M2$ -полиэдров, отвечающая условиям локального баланса валентностей на атомах кислорода, общих для этих полиэдров. Общие вершины полиэдров $M2$ и $M3^{VI}$ ($M4^{VI}$) могут быть реализованы при всех вариантах их заселения. Например, в минералах ряда кентбруксит–феррокентбруксит и барсановите установлены комбинации Mn(Fe)-пятивершинников с NbO_6 -октаэдрами (в частности, Fe-пятивершинник в тасеките из Одихинча [22] об-

разует кластер [NbFe₃]), а в вольфрамсодержащих аналогах кентбруксита (хомяковит и манганхомяковит [23] и йонсенит-(Ce) [24]) эти же пятивершинники сочетаются с WO₆-октаэдрами. Заряд в таких случаях регулируется за счет О или ОН-группы в общей вершине. Большая избирательность возможна при распределении катионов с учетом наличия общего ребра M₂-полиэдров и M₁-октаэдров. Для высококальциевых минералов (моговидит [25], фекличевит [14], голышевит [15], феррофекличевит [26]) возможно заселение M₂-полиэдров всех типов не только двухвалентными, но и четырех- и пятивалентными элементами. В других случаях реализуются комбинации одно-, двух- и трехвалентных элементов в M₁-октаэдре и элементов с зарядом от +1 до +5 в M₂-полиэдрах.

ВЫВОДЫ

Особенностью изученного образца является высокая структурная сепарация химических элементов в микрообласти M₂, приводящая к статистической реализации четырех типов полиэдров и пяти типов локальных полиэдрических фрагментов со статистическим заполнением их катионами Ca, Fe, Mn и Na. Минерал представляет яркий пример блочного изоморфизма в окрестности позиции M₂. В изученном минерале локализована сульфатная группа в X-анионной части структуры и впервые установлено расщепление смешанной позиции в октаэдре шестичленного кольца.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Минобрнауки РФ (проект RFMEFI62119X0035) в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части рентгеноструктурного анализа и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12005) в части кристаллохимического анализа микропористых минералов группы эвдиалита. Исследования методом ИК-спектроскопии проведены в соответствии с темой Государственного задания (номер государственного учета ААА-А19-119092390076-7). Работы по анализу химического состава и диагностики ассоциирующих минералов выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12007_мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chukanov N.V., Pekov I.V.* // Micro- and Mesoporous Mineral Phases. Series: Reviews in Mineralogy and Geochemistry / Eds. Ferraris G., Merlino S. Washington: Mineralogical Society of America, 2005. V. 57. P. 105.

2. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.
3. *Солодовников С.Ф.* Основные термины и понятия структурной кристаллографии и кристаллохимии. Новосибирск: Изд-во ИНХ СО РАН, 2005. 114 с.
4. *Андрианов В.И.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 1. С. 228.
5. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П.* // Докл. РАН. Химия. 1998. Т. 362. № 6. С. 784.
6. *Гольшев В.М., Симонов В.И., Белов Н.В.* // Кристаллография. 1972. Т. 17. Вып. 6. С. 1119.
7. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Андрианов В.И., Гусев А.И.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 6. С. 1379.
8. *Rozenberg K.A., Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P.* // Eur. J. Mineral. 2005. V. 17. P. 875.
9. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Меккель Ш.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 2. С. 250.
10. *Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* // Eur. J. Mineral. 1998. V. 10. P. 207.
11. *Johnsen O., Gault R.A., Grice J.D.* // Can. Mineral. 2003. V. 41. P. 55.
12. *Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Екименкова И.А., Расцветаева Р.К.* // Зап. Всерос. минерал. о-ва. 2005. № 6. С. 47.
13. *Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 6. С. 1010.
14. *Расцветаева Р.К., Екименкова И.А., Пеков И.В.* // Докл. РАН. 1999. Т. 368. № 5. С. 636.
15. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Верин И.А.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 4. С. 590.
16. *Номура С.Ф., Атенцио Д., Чуканов Н.В. и др.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2010. Т. 139. № 4. С. 35.
17. *Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 5. С. 625.
18. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 5. С. 775.
19. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Верин И.А.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 446.
20. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Меккель Ш. и др.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 1. С. 32.
21. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Ван К.В.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 4. С. 555.
22. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Зайцев В.А. и др.* // Кристаллография. 2018. Т. 63. № 3. С. 392.
23. *Johnsen O., Gault R.A., Grice J.D., Ercit T.S.* // Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 893.
24. *Grice J.D., Gault R.A.* // Can. Mineral. 2006. V. 44. P. 105.
25. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Верин И.А.* // Докл. РАН. 2005. Т. 400. № 5. С. 640.
26. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Сипавина Л.В., Воронин М.В.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 5. С. (в печати).