

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПЕРВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ  
ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА С ПРИМИТИВНОЙ ЯЧЕЙКОЙ© 2021 г. Р. К. Расцветаева<sup>1,\*</sup>, Н. В. Чуканов<sup>2,3</sup><sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия<sup>2</sup> Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия<sup>3</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Геологический факультет, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 18.02.2021 г.

После доработки 29.03.2021 г.

Принята к публикации 29.03.2021 г.

Методами рентгеноструктурного анализа, электронно-зондового микроанализа и ИК-спектроскопии исследован первый представитель группы эвдиалита с примитивной ячейкой. Изученный минерал относится к системе твердых растворов сергеванит–раслакит–онейллит и является низко-симметричной разновидностью сергеванита с цирконием в качестве высоковалентного катиона, компенсирующего заряд в позиции  $M2$ . Параметры элементарной тригональной ячейки минерала:  $a = 14.204(1)$ ,  $c = 30.087(3)$  Å,  $V = 5257.0(1)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $R3$ , число независимых позиций 165. Кристаллическая структура уточнена до итогового фактора расхожимости  $R = 4.9\%$  в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 5620 рефлексов с  $F > 3\sigma(F)$ . Упрощенная формула минерала ( $Z = 3$ ):  $\text{Na}_{15}\text{Ca}_3(\text{Mn,Fe})_3\text{Zr}_3[\text{Na}_2\text{Zr}][\text{Si}_{26}\text{O}_{72}](\text{O,OH})_3\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

DOI: 10.31857/S0023476121060308

## ВВЕДЕНИЕ

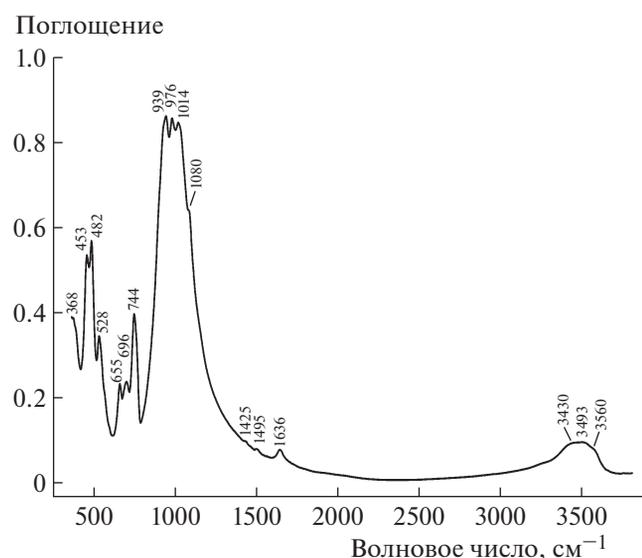
Основой структуры цирконосиликатов группы эвдиалита является гетерополиэдрический каркас, который характеризуется постоянством состава, что обуславливает и постоянство  $R$ -симметрии этих минералов [1–4] (gascrystal.ru). Этой симметрии подчиняются и переменный состав внекаркасных позиций, и изоморфные замещения в них, а структуры минералов описываются в рамках трех пространственных групп:  $R3m$ ,  $R\bar{3}m$  и  $R3$ . Отсутствие плоскости симметрии в группе  $R3$  обусловлено в большинстве случаев изоморфизмом в  $\text{CaO}_6$ -октаэдрах шестичленного кольца при резко пониженном содержании кальция и замещении его марганцем, железом и рядом других элементов. Упорядочение этих элементов по позициям шестичленного кольца приводит к его распаду на две тройки октаэдров, соединенных ребрами, но не эквивалентных по составу и размеру. В случае упорядочения циркония и титана в изолированных октаэдрах каркаса (аллуайвит, дуалит [1]) изоморфизм реализуется с удвоением параметра ( $c \sim 61$  Å), но также с сохранением  $R$ -симметрии. Упорядочение других элементов вдоль оси  $c$  также может приводить к удвоению ячейки в рамках трех упомянутых выше пространственных групп. Хотя десятки структурно изученных минералов группы эвдиалита (МГЭ)

описаны в рамках  $R$ -решетки [3, 4], теоретически допустимо, что изоморфизм в позициях структуры эвдиалита может приводить к дальнейшему понижению симметрии с нарушением  $R$ -трансляции. Однако переход в примитивную ячейку, связанный с трехкратным увеличением числа независимых позиций, требует соответствующего увеличения количества экспериментальных отражений, среди которых должны присутствовать отражения, не отвечающие закону погасания  $R$ -решетки. Такие рефлекссы нередко фиксировались в экспериментах, но они были малочисленны и ненамного превышали величину  $3\sigma$ . К тому же количество независимых отражений после усреднения эквивалентов составляло, как правило, от 2000 до 3000 (чаще всего около 2500) рефлекссов, что недостаточно для работы со структурой, содержащей более 150 независимых позиций. Так, попытка понизить симметрию структуры низкокальциевого эвдиалитоподобного минерала с переходом из  $R3$ -ячейки в примитивную ячейку с использованием  $\sim 2000$  независимых рефлекссов [5] потерпела неудачу и не привела к решению структуры, как и уточнение структуры в рамках пр. гр.  $R3m$  с одной катионной позицией в октаэдрах шестичленного кольца:  $R$ -фактор оставался выше 20%, параметры атомных смещений были завышены, а локализация позиций из разностных синтезов была сильно затруднена.

**Таблица 1.** Химический состав высокоциркониевого сергеванита с симметрией *P3* (среднее из пяти локальных анализов)

Компонент	Содержание, мас. %	Пределы
Na <sub>2</sub> O	16.37	15.98–16.96
K <sub>2</sub> O	0.52	0.45–0.59
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.46	0.40–0.52
Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.53	0.47–0.58
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.41	0–0.62
CaO	5.05	4.81–5.25
MnO	3.50	3.38–3.62
FeO	2.85	2.72–2.97
TiO <sub>2</sub>	0.89	0.77–1.02
ZrO <sub>2</sub>	15.46	15.24–15.67
HfO <sub>2</sub>	1.30	1.18–1.41
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.82	0.44–1.25
SiO <sub>2</sub>	49.09	48.48–49.61
Cl	0.99	0.96–1.02
–O=Cl	–0.13	
Сумма	97.99	

В настоящей работе впервые изучен минерал, позволивший понизить симметрию до *P3* и получить информацию о структуре эвдиалита, приближенную к реальной.

**Рис. 1.** ИК-спектр изученного образца.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученный в настоящей работе МГЭ, по составу близкий к сергеваниту [6], но характеризующийся повышенным содержанием циркония, найден в ультраагпаитовом пегматите на горе Аллуайв (Ловозерский щелочной комплекс, Кольский полуостров). Он образует ксеноморфные монокристалльные индивиды ярко-красного (до желто-оранжевого в тонких сколах) цвета размером до 3 см в гигантозернистом агрегате, преимущественно сложенном нефелином, содалитом, микроклином и арфведсонитом при подчиненной роли МГЭ, лампрофиллита, лоренценита и эгирина. В качестве акцессорного компонента в пегматите присутствует ломоносовит.

Исследование химического состава проводили методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и использованием системы INCA Energy 450 для регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца. Данные химического состава представлены в табл. 1, а состав, рассчитанный на 25.7 атомов Si (согласно данным рентгеноструктурного анализа), укладывается в следующую эмпирическую формулу (с учетом неоднородности зерен даны пределы содержаний,  $Z = 3$ ): Na<sub>16–17</sub>K<sub>0.3–0.4</sub>Ln<sub>0.2–0.3</sub>Y<sub>0–0.2</sub>Ca<sub>2.75–2.9</sub>Mn<sub>1.5–1.6</sub>Fe<sub>1.2–1.3</sub>Zr<sub>3.9–4.0</sub>Ti<sub>0.3–0.4</sub>Nb<sub>0.1–0.3</sub>Hf<sub>0.2</sub>Si<sub>25.6–25.9</sub>O<sub>72</sub>(OH, O, H<sub>2</sub>O)<sub>x</sub>Cl<sub>0.85–0.9</sub>.

ИК-спектр минерала, 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<sup>-1</sup> при разрешающей способности 4 см<sup>-1</sup> и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовали аналогичную таблетку из чистого KBr.

В ИК-спектре изученного МГЭ (рис. 1) присутствуют полосы O–H-валентных колебаний (в диапазоне 3400–3600 см<sup>-1</sup>), деформационных колебаний молекул H<sub>2</sub>O (при 1636 см<sup>-1</sup>), Si–O-валентных колебаний (в диапазоне 930–1100 см<sup>-1</sup>) и различных колебаний гетерополиэдрического каркаса. Интенсивные полосы при 939 и 528 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о высоком содержании кремния в позициях, центрирующих кольца Si<sub>9</sub>O<sub>27</sub>, и циркония в координации плоского квадрата соответственно. Очень слабые полосы при 1495 и 1425 см<sup>-1</sup> относятся к карбонатным анионам, присутствующим в минерале в следовых количествах.

Для сбора дифракционных данных использован монокристалльный CCD-дифрактометр Xcalibur Oxford Diffraction (MoK<sub>α</sub>-излучение). Параметры кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 2.

Учитывая низкое содержание кальция и возможное упорядочение состава в октаэдрах шестичленного кольца, структуру исследовали в рамках пр. гр.  $R\bar{3}$ . В качестве стартового набора использовали координаты атомов каркаса близкого по составу образца низкоциркониевой разновидности сергеванита [6]. Внекаркасные позиции найдены из серии разностных синтезов электронной плотности. Состав катионов в ряде позиций и подпозиций уточняли с учетом смешанных кривых атомного рассеяния. Несмотря на достигнутое достаточно низкое значение  $R$ -фактора (4.9%) и удовлетворительные значения уточненных параметров в 70 независимых позициях, столкнулись с трудностями интерпретации распределения состава из-за наличия большого числа (50% от общего количества) расщепленных и статистически заселенных позиций. Кроме того, смещения атомов из позиций, которые стремятся к расщеплению, были завышены.

В то же время в массиве дифракционных данных присутствовало около 1% отражений, не совместимых с погасаниями  $R$ -решетки:  $-h + (k + l) = 3n$ . Интенсивность большей части из 425 рефлексов (с эквивалентами) превышала 10 стандартных отклонений, а в 20 из них эти значения превышали  $20\sigma$ . Согласно статистике набора нормализованных структурных амплитуд  $E_{hkl}$  с индексами  $-h + (k + l) = 3n$  составляют 0.875, 1.056 и 1.451 для  $E > 0$ , 0.5 и 1.0 соответственно, в то время как для  $E_{hkl}$  с индексами  $-h + (k + l) = 3n + 1$  и  $-h + (k + l) = 3n + 2$  эти значения составляют 0.277, 0.717 и 1.014 соответственно. При учете того, что общее количество независимых отражений превышало стандартное в 2–2.5 раза и составляло 5690 усредненных рефлексов ( $R$ -фактор усреднения 2.8%), была понижена симметрия и осуществлен переход к примитивной решетке. По статистике Вильсона из 1999 нормализованных структурных амплитуд экспериментальное среднее значение соответствует  $E = 0.859$ , а теоретические значения составляют: для нецентросимметричной структуры 0.886 и для центросимметричной – 0.798, что с большой степенью вероятности указывало на ацентричный характер структуры.

Для получения модели структуры в пр. гр.  $P\bar{3}$  была использована процедура “коррекции фаз”, разработанная в рамках программы AREN [7]. После нескольких итераций из исходного фрагмента, содержащего 35 каркасных позиций, были получены 165 позиций, отвечающих полной модели  $P\bar{3}$ -структуры с  $R$ -фактором 28%. Распределение элементов по позициям в соответствии с данными химического состава и дальнейшее уточнение в изотропном и анизотропном приближении атомных смещений снизило  $R$ -фактор

**Таблица 2.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры

Упрощенная формула ( $Z = 3$ )	$\text{Na}_{15}\text{Ca}_3(\text{Mn,Fe})_3\text{Zr}_3[\text{Na}_2\text{Zr}][\text{Si}_{26}\text{O}_{72}](\text{OH},\text{O})_3\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$
$a, c, \text{Å}$	14.204(1), 30.087(3)
$V, \text{Å}^3$	5257.0(1)
Сингония, пр. гр., $Z$	Тригональная, $P\bar{3}$ , 3
Размеры кристалла, мм	$0.1 \times 0.21 \times 0.35$
Дифрактометр	Xcalibur Eos CCD Oxford Diffraction
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha$ ; 0.71073
Тип сканирования	$\omega$
Пределы $h, k, l$	$-21 < h < 22, 0 < k < 25, 0 < l < 54$
$\sin(\theta/\lambda)_{\text{max}}$	0.8
Общее количество/число независимых отражений с $F > 3\sigma F, R_{\text{уср}}, \%$	49783/5690, 2.8
Метод уточнения	МНК по $F$
$R, \%$	4.9
Программы	AREN [7]

до 4.9%, а количество статистически заселенных позиций в модели уменьшилось до 20%.

Все расчеты выполнены по системе кристаллографических программ AREN [7]. Уточненные структурные параметры и характеристики координационных полиэдров приведены в табл. 3–5. Таблица 3 содержит структурные параметры внекаркасных и лишь части каркасных атомов из-за экономии места.

## ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные особенности состава и строения изученного МГЭ отражены в его кристаллохимической формуле ( $Z = 1$ ), которая находится в хорошем согласии с эмпирической:

$$\text{Na}_{15}^{N1-5}[\text{Na}_{47.85}\text{K}_{1.2}]^{M1.1}[(\text{Mn,Fe})_6\text{Ca}_3]^{M1.2}[\text{Ca}_{5.7}(\text{Mn,Fe})_{2.4}\text{Ce}_{0.9}]^Z[\text{Zr}_{8.4}\text{Hf}_{0.6}]^{M2}[\text{Na}_{6.15}\text{Zr}_{2.85}]^{M3}[\text{Si}_{1.4}\text{Nb}_{0.5}\text{Ti}_{10.4}]^{M4}[\text{Si}_{1.5}\text{Ti}_{0.79}\text{Nb}_{0.5}][\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]_3(\text{OH})_{7.17}\text{Cl}_{2.75} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

где квадратными скобками выделены составы ключевых позиций структуры. Упрощенная формула:  $\text{Na}_{15}\text{Ca}_3(\text{Mn,Fe})_3\text{Zr}_3[\text{Na}_2\text{Zr}][\text{Si}_{26}\text{O}_{72}](\text{OH},\text{O})_3\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $Z = 3$ ) близка к идеализированной формуле сергеванита  $\text{Na}_{15}(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [8], от которой отличается присутствием хлора, а также циркония в позиции  $M2$  в качестве высоковалентного катиона, компенсирующего заряд.

$\text{SiO}_4$ -тетраэдры каркаса близки по своим характеристикам к тетраэдрам в  $R$ -центрированной

**Таблица 3.** Координаты и эквивалентные параметры атомных смещений, кратность ( $Q$ ) и заселенность ( $q$ ) вне-каркасных позиций

Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$Q$	$q$	$B_{\text{экв}}/\text{изо}, \text{\AA}^2$
Z1.1	-0.0064(1)	0.4992(2)	0.5000(1)	3	1	0.57(2)
Z1.2	0.1642(2)	0.3336(3)	0.8321(1)	3	1	1.14(6)
Z1.3	0.3453(2)	0.1701(2)	0.1659(1)	3	1	1.46(7)
M1.1	0.2702(2)	0.2686(2)	-0.0002(1)	3	1	0.48(3)
M1.2	0.5965(2)	0.6659(1)	0.6670(1)	3	1	0.36(4)
M1.3	0.6677(2)	0.0691(2)	0.3324(1)	3	1	0.6(1)
M1.4	0.6683(2)	0.5939(3)	0.3325(1)	3	1	0.7(1)
M1.5	0.3364(1)	0.4116(2)	0.6664(1)	3	1	2.15(3)
M1.6a	0.0016(3)	0.2624(4)	-0.0018(1)	3	0.7(1)	0.93(4)
M1.6b	0.002(3)	0.263(3)	-0.001(1)	3	0.3(1)	1.7(3)
M2.1	0.3660(3)	0.1835(2)	0.6695(1)	3	1	1.13(4)
M2.2	0.1466(7)	0.2934(8)	0.3362(2)	3	1	1.2(2)
M2.3	-0.0116(3)	0.4943(4)	-0.0011(1)	3	1	0.78(4)
M3.1a	0	0	0.558(2)	1	0.10(7)	2.4(6)
M3.1b	0	0	0.6276(2)	1	0.4(3)	0.96(7)
M3.2a	0.3334	0.6667	0.2460(3)	1	0.7(6)	0.9(1)
M3.2b	0.3334	0.6667	0.2900(5)	1	0.3(1)	0.7(2)
M3.3a	0.6667	0.3334	0.9147(5)	1	0.60(7)	1.4(2)
M3.3b	0.6667	0.3334	0.9463(4)	1	0.2(2)	0.9(2)
M4.1a	0	0	0.3734(1)	1	0.5(1)	0.87(5)
M4.1b	0	0	0.4732(4)	1	0.29(1)	1.3(2)
M4.2a	0.3334	0.6667	0.0448(7)	1	0.30(4)	1.2(5)
M4.2b	0.3334	0.6667	0.0904(6)	1	0.70(7)	2.1(1)
M4.3a	0.6667	0.3334	0.710(1)	1	0.2(4)	2.0(3)
M4.3b	0.6667	0.3334	0.7562(3)	1	0.80(7)	0.9(1)
N1.1	0.1086(9)	0.2201(8)	0.1538(3)	3	1	1.9(4)
N1.2	0.459(1)	0.236(1)	0.4878(3)	3	1	3.8(4)
N1.3	0.4495(14)	0.546(1)	0.8161(4)	3	1	4.0(4)
N2.1	0.5513(7)	0.1062(6)	0.1824(3)	3	1	1.2(4)
N2.2	0.232(1)	0.455(1)	0.5069(3)	3	1	3.9(4)
N2.3	0.172(2)	0.089(1)	0.8335(5)	3	1	5.2(4)
N3.1	0.2006(5)	0.0999(3)	0.2871(2)	3	1	2.3(2)
N3.2	0.573(1)	0.428(1)	0.6252(7)	3	1	4.9(4)
N3.3	0.237(1)	0.472(1)	0.9542(5)	3	1	3.2(4)
N4.1	0.4428(9)	0.2230(8)	0.0511(4)	3	1	2.5(4)
N4.2	0.1364(7)	0.5680(6)	0.3791(2)	3	1	1.1(4)
N4.3	0.1007(7)	0.2035(9)	0.7126(2)	3	1	1.9(4)
N5.1a	0.247(5)	0.518(4)	0.184(1)	3	0.4(5)	3.2(7)
N5.1b	0.427(2)	0.603(3)	0.154(1)	3	0.7(2)	1.6(7)
N5.2a	0.608(1)	0.186(2)	0.8538(7)	3	0.5(6)	3.5(7)
N5.2b	0.524(2)	0.261(2)	0.8090(6)	3	0.7(2)	0.9(7)
OH1	0.144(3)	0.066(4)	0.521(1)	3	0.5(2)	2.45(6)*
OH2	0.126(5)	0.059(5)	0.666(2)	3	0.5(6)	3.5(5)*
OH3	0.3334	0.6667	0.186(3)	1	0.5(2)	3.4(7)

Таблица 3. Окончание

Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$Q$	$q$	$B_{\text{ЭКВ}}/\text{ИЗО}, \text{ \AA}^2$
ОН4	0.263(2)	0.537(2)	0.3315(8)	3	0.60(6)	2.3(7)
ОН5	0.3334	0.6667	0.855(3)	3	0.5(2)	3.0(5)*
ОН6	0.608(2)	0.397(2)	0.989(1)	3	0.48(5)	2.1(7)
ОН7	0.6667	0.3334	-0.002(5)	1	0.3(1)	3(2)*
ОН8	0.067(4)	0.109(3)	0.3364(8)	3	0.5(1)	5.4(7)
ОН9	0.095(4)	0.148(4)	0.491(1)	3	0.5(1)	1.3(5)
ОН10	0.203(8)	0.601(9)	0.006(2)	3	0.59(0)	4.6(6)
ОН11	0.3334	0.6667	0.161(2)	1	0.5(1)	0.9(9)
ОН12	0.534(3)	0.261(2)	0.6733(6)	3	0.50(5)	1.8(7)
ОН13	0.6667	0.3334	0.8060(1)	1	0.48(8)	2.2(9)
X1.1a	0	0	0.234(2)	1	0.59(8)	1.5(9)
X1.1b	0	0	0.262(5)	1	0.3	3(2)*
X1.1c	0.6667	0.3334	0.668(5)	1	0.3	2(2)*
X1.2a	0.3334	0.6667	0.9018(9)	1	0.39(5)	2.0(4)
X1.2b	0.3334	0.6667	0.927(5)	1	0.3	3(2)*
X1.3a	0.6667	0.3334	0.5649(9)	1	0.58(6)	2.3(6)
X1.3b	0.6667	0.3334	0.595(5)	1	0.3	2(1)*
X1.3c	0.6667	0.3334	0.613(5)	1	0.3	3(2)*
X2.1a	0	0	0.717(5)	1	0.6(1)	2(2)*
X2.1b	0	0	0.749(5)	1	0.3	4(2)*
X2.2a	0.3334	0.6667	0.405(5)	1	0.3	3(2)*
X2.2b	0.3334	0.6667	0.377(5)	1	0.6(1)	2(2)*
X2.3a	0.6667	0.3334	0.035(5)	1	0.3	2(2)*
X2.3b	0.6667	0.3334	0.079(5)	1	0.3	3(2)*

Примечание. Позиции X1.1a, X1.2a, X1.3a, X2.1a и X2.2b заселены атомами Cl, остальные X-позиции – молекулами воды.

решетке. Стандартные отклонения координаты  $z$  для катионов составляют одну единицу, а координат  $x$  и  $y$  в среднем две–пять единиц в четвертом знаке после запятой. Для атомов кислорода эти значения составляют две–шесть единиц в четвертом знаке и одну–две единицы в третьем знаке соответственно. Отклонения от  $R$ -центрировки для катионов находятся в пределах одной–пяти единиц в четвертом знаке, а для анионов, соответственно, в третьем знаке. Значения эквивалентных параметров атомных смещений находятся в пределах 0.5–1.3  $\text{\AA}^2$  для катионов и 1.0–2.5  $\text{\AA}^2$  для анионов, что говорит об отсутствии корреляций структурных характеристик атомов в позициях каркаса, связанных псевдотрансляциями  $R$ -решетки.

Изученный минерал обладает рядом химических и структурных особенностей, которые выявлены в ключевых позициях структуры при понижении симметрии. Единая в  $R$ -ячейке позиция  $Z$  распадается на три независимые позиции, занятые атомами Zr с примесью Hf, который распре-

делен не по трем позициям, а фиксирован в одной из них с нарушением  $R$ -трансляции (1/3 2/3 2/3) и (2/3 1/3 1/3) (табл. 3, 4).

Особенностями химического состава изученного образца являются низкое содержание кальция и приблизительно равные количества Fe и Mn, восполняющие недостающее количество Ca в одном из двух независимых октаэдров шестичленного кольца  $R$ -ячейки. Этим двум позициям в  $P$ -ячейке соответствуют шесть независимых  $M1$ -позиций (рис. 2), одна из которых расщепляется на две подпозиции, отстоящие друг от друга на 0.4  $\text{\AA}$  и заселенные атомами (Mn, Fe) и Ca соответственно с преобладанием подпозиции (Mn, Fe)-состава (табл. 4). Подобные расщепления неоднократно были зафиксированы ранее в одной из двух  $M1$ -позиций в структурно исследованных минералах группы с симметрией  $R3$  [9, 10]. Это расщепление сохраняется и при понижении симметрии в данном образце, однако оно относится только к одной из трех осей с нарушением  $R$ -центрировки. Остальные позиции заселены либо

Таблица 4. Состав позиций ( $Z = 1$ ) и характеристика координационных полиэдров

Позиция	Состав	КЧ	Расстояния, Å		
			минимальное	максимальное	среднее
Z1.1	(Zr <sub>0.8</sub> Hf <sub>0.2</sub> ) <sub>3</sub>	6	2.01(1)	2.12(1)	2.07
Z1.2	Zr <sub>3.0</sub>	6	2.03(1)	2.15(1)	2.09
Z1.3	Zr <sub>3.0</sub>	6	1.93(2)	2.16(3)	2.06
M1.1	Ca <sub>3.0</sub>	6	2.15(1)	2.49(2)	2.35
M1.2	(Mn,Fe) <sub>3.0</sub>	6	2.20(1)	2.46(1)	2.32
M1.3	(Mn,Fe) <sub>3.0</sub>	6	2.23(1)	2.46(1)	2.33
M1.4	Ca <sub>3.0</sub>	6	2.16(1)	2.48(1)	2.34
M1.5	(Ca <sub>0.7</sub> Ce <sub>0.3</sub> ) <sub>3</sub>	6	2.10(1)	2.46(1)	2.30
M1.6a	(Mn,Fe) <sub>2.4</sub>	6	2.17(2)	2.48(1)	2.32
M1.6b	Ca <sub>0.6</sub>	6	2.16(5)	2.49(4)	2.32
M2.1	(Na <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> ) <sub>3</sub>	5	2.02(3)	2.22(2)	2.11
M2.2	Na <sub>3.0</sub>	5	2.19(2)	2.30(7)	2.24
M2.3	(Zr <sub>0.75</sub> Na <sub>0.25</sub> ) <sub>3</sub>	4	2.00(2)	2.15(2)	2.07
		6*	2.00(2)	2.64(1)	2.24
M3.1a	Ti <sub>0.1</sub>	6	1.84(3)	2.17(1)	2.00
M3.1b	Nb <sub>0.4</sub>	6	1.79(3)	1.90(7)	1.84
M3.2a	Si <sub>0.7</sub>	4	1.66(1)	1.63(8)	1.65
M3.2b	Ti <sub>0.3</sub>	6	1.76(1)	2.03(2)	1.89
M3.3a	Si <sub>0.6</sub>	4	1.60(1)	1.68(9)	1.62
M3.3b	Nb <sub>0.1</sub> Si <sub>0.1</sub>	4	1.53(2)	1.50(6)	1.52
		6		1.94(2)	1.73
M4.1a	Nb <sub>0.5</sub>	6	1.74(4)	1.91(2)	1.83
M4.1b	Ti <sub>0.29</sub>	6	1.91(2)	2.42(2)	2.16
M4.2a	Ti <sub>0.3</sub>	6	1.72(2)	1.98(5)	1.85
M4.2b	Si <sub>0.7</sub>	4	1.50(2)	1.53(1)	1.52
M4.3a	Ti <sub>0.2</sub>	6	1.98(2)	2.00(3)	1.99
M4.3b	Si <sub>0.8</sub>	4	1.49(2)	1.43(8)	1.48
N1.1	Na <sub>3.0</sub>	8	2.48(1)	2.93(2)	2.66
N1.2	Na <sub>3.0</sub>	7	2.33(1)	2.85(1)	2.67
N1.3	Na <sub>3.0</sub>	8	2.49(1)	2.97(2)	2.64
N2.1	Na <sub>3.0</sub>	8	2.53(1)	2.76(2)	2.66
N2.2	Na <sub>3.0</sub>	8	2.39(2)	2.89(2)	2.64
N2.3	Na <sub>3.0</sub>	6	2.32(2)	2.71(2)	2.52
N3.1	(Na <sub>0.6</sub> K <sub>0.4</sub> ) <sub>3</sub>	8	2.36(5)	2.99(2)	2.67
N3.2	Na <sub>3.0</sub>	9	2.41(5)	3.07(3)	2.67
N3.3	Na <sub>3.0</sub>	9	2.44(3)	2.95(2)	2.73
N4.1	Na <sub>3.0</sub>	7	2.46(2)	2.80(2)	2.62
N4.2	Na <sub>3.0</sub>	9	2.43(2)	3.05(1)	2.71
N4.3	Na <sub>3.0</sub>	9	2.44(2)	3.01(1)	2.68
N5.1a	Na <sub>1.2</sub>	5	2.16(1)	3.08(2)	2.76
N5.1b	Na <sub>2.1</sub>	9	2.24(2)	3.05(1)	2.78
N5.2a	Na <sub>1.5</sub>	7	2.30(1)	3.09(2)	2.57
N5.2b	Na <sub>2.1</sub>	7	2.25(6)	2.84(3)	2.46

\* Октаэдр – с учетом расстояний до двух более удаленных ОН-групп.

только Ca, либо атомами Mn(Fe), причем их распределение вокруг трех осей нарушает *R*-центрировку из-за чередования состава: Ca–(Mn,Fe)–(Ca + Ce) и (Mn,Fe,Ca)–Ca–(Mn,Fe). Дополнительное нарушение возможно за счет распределения атомов Mn и Fe.

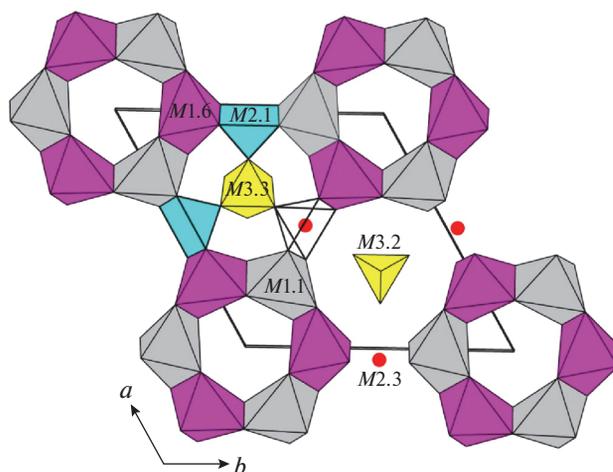
Параллельные ребра октаэдров, принадлежащих соседним шестичленным кольцам, образуют полиэдр, по своей конфигурации близкий к плоскому квадрату и координирующий ключевую позицию *M2*. В данном образце в *R*-ячейке эта позиция расщеплена на три с расстояниями *M2*–*M2a* и *M2*–*M2b*, равными 0.48(1) и 0.64(1) Å соответственно, которые реализуются статистически. Две подпозиции заселены натрием и еще одна – цирконием. Центр квадрата занят катионами циркония (избыточного по отношению к трем атомам Zr на формулу, заселяющим позиции Z1.1 Z1.2 и Z1.3) со средним расстоянием *M2*–O = 2.12 Å, а подпозиции Na с расстояниями *M2a*–O и *M2b*–O, равными 2.15 и 2.16 Å, располагаются по обеим сторонам квадрата в пятивершинниках. При понижении симметрии все три подпозиции существуют независимо вблизи трех осей и на больших расстояниях друг от друга с разной заселенностью, в сумме составляющей 100% (рис. 3). Вблизи одной оси находится позиция циркония (с примесью Na) в квадратной координации с расстоянием до вершин квадрата *M2.3*–O = 2.00(2)–2.15(1) Å (среднее 2.07 Å). Вторая позиция возле другой оси занята только атомами Na, вокруг которой формируется пятивершинник *M2.2O*<sub>4</sub>(OH) (среднее расстояние до четырех атомов кислорода и OH-группы составляет 2.24 Å). И третья позиция находится также в пятивершиннике (расстояние *M2.1*–O = 2.11 Å) вблизи третьей оси и заполнена атомами Na с примесью циркония. Таким образом, заполнение *M2*-позиций нарушает *R*-центрировку как из-за состава, так и из-за формы и размеров полиэдров. С учетом заселенности этих позиций преобладающим катионом в *M2*-микрообласти является натрий (табл. 4). В сочетании с различными по составу *M1*-полиэдрами шестерного кольца в данном минерале реализуется послойный (в плоскостях, перпендикулярных осям третьего порядка) блочный изоморфизм (рис. 3). В слоистых блоках участвуют и осевые полиэдры: в слое на уровне *z* = 0 находится SiO<sub>4</sub>-тетраэдр, на уровне 0.33 – NbO<sub>6</sub>-октаэдр, а на уровне 0.66 – TiO<sub>6</sub>-октаэдр, которые также вносят вклад в нарушение *R*-центрировки.

Каждая из двух других видообразующих позиций *M3* и *M4*, располагающихся на оси третьего порядка вблизи центров девятичленных кремнекислородных колец Si<sub>9</sub>O<sub>27</sub>, расщеплена в рамках *R*-симметрии на три и четыре подпозиции, находящиеся на коротких расстояниях друг от друга и

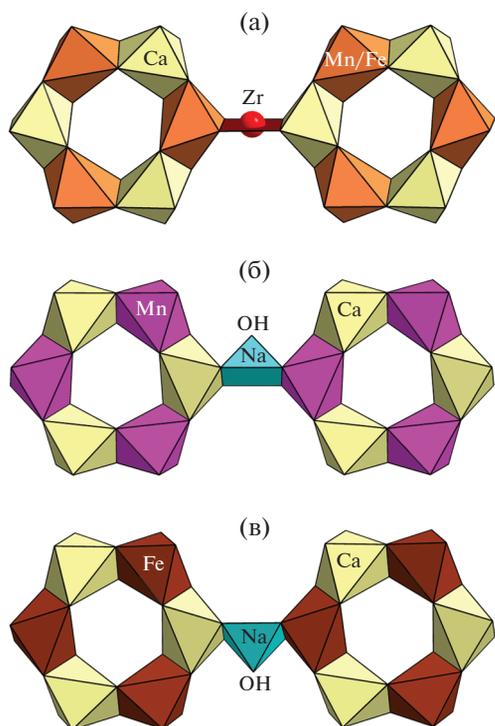
**Таблица 5.** Укороченные расстояния между статистически заселенными позициями

Позиции	Расстояние, Å	Позиции	Расстояние, Å
<i>M1.6a</i> – <i>M1.6b</i>	0.4(2)	ОН3–ОН11	1.54(1)
<i>M3.1a</i> – <i>M3.1b</i>	2.11(1)	ОН5–ОН13	1.68(7)
<i>M3.2a</i> – <i>M3.2b</i>	1.31(1)	<i>X1.1a</i> – <i>X1.1b</i>	0.7(1)
<i>M3.3a</i> – <i>M3.3b</i>	0.94(2)	<i>X1.2a</i> – <i>X1.2b</i>	0.8(1)
<i>M4.2a</i> – <i>M4.2b</i>	1.37(2)	<i>X1.3a</i> – <i>X1.3b</i>	0.9(2)
<i>M4.3a</i> – <i>M4.3b</i>	1.47(3)	<i>X1.3b</i> – <i>X1.3c</i>	0.5(2)
<i>N5.1a</i> – <i>N5.1b</i>	1.66(2)	<i>X1.1c</i> – <i>X1.3c</i>	1.6(2)
–ОН3	2.17(2)	<i>X2.1a</i> – <i>X2.1b</i>	1.0(1)
–ОН5	1.83(1)	<i>X2.2a</i> – <i>X2.2b</i>	1.0(1)
<i>N5.2b</i> –ОН13	1.76(2)		

статистически заселенных атомами Si, Ti и Nb. Расщепление в *P*-ячейке сохраняется, но только на две подпозиции, расположенные по обе стороны от девятых колец (табл. 5). Исключение составляет позиция *M3.3b*, в которой наложились подпозиции Si и Nb с малой заселенностью. На двух осях третьего порядка как в *M3*-, так и в *M4*-позициях наблюдается обычная ориентация SiO<sub>4</sub>-тетраэдров – внутрь межкольцевой полости *N5*, а октаэдры TiO<sub>6</sub> и NbO<sub>6</sub> развернуты наружу относительно полости. Однако на третьей оси позицию Si занимают атомы Ti, а OH-группы, формирующие их октаэдры, заполняют полость *N5*, вытесняя атомы натрия. В целом распределение по трем независимым осям неодинаково: *M4*-позиции содержат больше кремния, как и титана, по сравнению с *M3*-позициями, в которых больше вакансий.



**Рис. 2.** Фрагмент структуры *P3*-эвдиалита в проекции на плоскость (001) с указанием ключевых позиций.



**Рис. 3.** Упорядочение Mn, Fe и Ca в октаэдрах шестичленного кольца вокруг трех кристаллографически независимых осей третьего порядка и распределение *M2*-катионов между ними на высоте *z*: ~0 (а), ~0.33 (б), ~0.66 (в).

Общее доминирование атомов Si в *M3*- и *M4*-позициях позволяет отнести изученный минерал к высококремнистым представителям минералов со структурным типом онейллита (табл. 6), к ко-

торым также относятся раслакит и сергеванит. Можно предположить, что при близких составах высокотемпературная кристаллизация приводит к высокосимметричным структурам (пр. гр.  $R3m$  и  $R\bar{3}m$ ), а в условиях медленной кристаллизации формируются структуры с осевыми пр. гр.  $R3$  и  $P3$ . Низкотемпературные МГЭ нередко обогащены некогерентными элементами (Zr, Hf, Nb), которые не входят в состав главных породообразующих минералов, а накапливаются в позднем минералообразующем флюиде. В частности, во многих МГЭ с пр. гр.  $R3$  (и  $P3$ ) цирконий не только заселяет *Z*-октаэдр, но и входит в позицию *M2*, которая в эвдиалите почти полностью заселена  $Fe^{2+}$  (табл. 6). С геохимической точки зрения представляет интерес высокое содержание гафния в изученном МГЭ с симметрией  $P3$  (атомное отношение Zr:Hf составляет около 20, хотя обычно для МГЭ это отношение находится в пределах 60–100).

Одной из особенностей минералов с микропористыми гетерополиэдрическими структурами, к которым относятся и МГЭ, является расщепление позиций крупных катионов в цеолитоподобных полостях каркаса с частичной заселенностью подпозиций. Катионы натрия в *R*-ячейке данного образца распределяются по пяти независимым *N*-позициям, каждая из которых расщеплена на две–три подпозиции, занятые атомами натрия с небольшой примесью калия. Как показывает переход в *P*-ячейку, причиной расщепления этих позиций является не упорядочение состава катионов (в данном случае это только натрий), а смещения катионов и формирование разнообъемных полиэдров (табл. 4). Среди 16 независимых пози-

**Таблица 6.** Доминирующие компоненты ( $Z = 3$ ) и характеристика полиэдров в ключевых позициях низкокальциевых высокоциркониевых эвдиалитов

Минерал	<i>M1.1</i>	<i>M1.2</i>	<i>M2</i>	<i>M3</i>	<i>M4</i>
Эвдиалит $P3$ [настоящая работа]	$[(Mn,Fe)_1][Ca_1]$ $[(Mn,Fe)_1]$	$[Ca_1][(Mn,Fe)_{0.8}Ca_{0.2}]$ $[Ca_{0.7}Ce_{0.3}]$	$^{IV,VI}[Zr_{0.75}Na_{0.25}]$ $^V[Na_{0.8}Zr_{0.2}]^V[Na_1]$	Si	Si
Эвдиалит $R3-1$ [11]	$[Mn_{1.8}Fe_{1.2}]$	$[Ca_{2.85}Ce_{0.15}]$	$^{IV}[Zr_{0.81}]^V[Zr_{0.66}]$ $^{VI}[Na_{0.96}]$	S	Si
Эвдиалит $R3-2$ [12]	$[Fe_{1.3}Mn_1Na_{0.7}]$	$[Ca_{2.7}REE_{0.3}]$	$^{IV}[Zr_{0.66}]^V[Zr_{0.54}]$ $^V[Na_{0.9}]^V[Na_{0.45}]$	Al	Si
Эвдиалит $R3-3$ [13]	$[Mn_{1.35}Ca_{1.2}Na_{0.4}Ce_{0.05}]$	$[Ca_{1.8}Na_{0.7}Sr_{0.35}Ce_{0.15}]$	$^{IV}[Fe_{0.93}]^V[Zr_{0.45}]^V(Fe_{0.5}Mn_{0.1})$	Si	Si
Эвдиалит $R3-4$ [5]	$[Mn_3]$	$[Ca_{2.1}Ce_{0.9}]$	$^V[Na_{1.8}]^V[Zr_{0.45}]^V[(Mn_{0.6}Fe_{0.15})]$	Si	Si
Раслакит [14]	$[Fe_{2.2}Ca_{0.5}Mn_{0.3}]$	$[Ca_{2.7}REE_{0.3}]$	$^V[Na_{1.5}]^{IV}[Zr_{0.9}]^V[Mn_{0.6}]$	Si	Si
Онейллит [15]	$[Mn]_3$	$[Ca]_3$	$Fe_{1.43}^V Mn_{0.96}^V Zr_{0.25}^V$	Nb	Si
Воронковит [16]	$[Mn_{2.1}Ca_{0.72}Ce_{0.18}]$	$[Na_{1.35}Ca_{1.05}Ce_{0.45}Sr_{0.15}]$	$Fe_{1.5}^{IV}Zr_{0.65}^V Na_{0.55}^{VI}(Ti, Nb)_{0.3}^V$	Si	Si

Примечание. Квадратными скобками выделены составы позиций, римскими надстрочными цифрами обозначены координационные числа катионов.

ций только четыре  $N5$ -позиции находятся на укороченных расстояниях друг от друга в полости, ограниченной сверху и снизу кольцами  $Si_9O_{27}$  и занятой помимо атомов натрия ОН-группами осевых  $SiO_4$ -тетраэдров и  $TiO_6$ -октаэдров (табл. 5).

Анионные позиции  $X1$  и  $X2$ , расположенные на оси третьего порядка, в  $R$ -ячейке заняты атомами хлора (примерно поровну) и молекулами воды. В  $P3$ -ячейке они распределены иначе. Наибольшее количество хлора (1.56 атома) распределено в  $X1$ -области по трем независимым осям, статистически чередуясь с молекулами воды, в то время как меньшая часть (1.2 атома) занимает в области  $X2$  только две оси (совместно с молекулами воды), а на третьей располагаются только молекулы воды. Все позиции молекул воды расщеплены и заселены частично.

### ВЫВОДЫ

Распределение катионов по позициям  $P$ -структуры образца в целом соответствует распределению, найденному в рамках  $R$ -структуры, но исследование с понижением симметрии позволило установить ряд новых закономерностей катионного упорядочения не только в структуре данного уникального минерала, но и в структурах других представителей группы эвдиалита. Факт нарушения  $R$ -центрировки, зафиксированный в исследованном минерале, указывает на то, что, возможно, реальная структура некоторых эвдиалитов не ромбоэдрическая, а тригональная с примитивной решеткой, и наблюдаемое расщепление — результат упорядочения катионов не только по разным ячейкам, но, прежде всего, в пределах одной ячейки.

Расщепление Na-позиций в рамках  $R$ -решетки и его отсутствие в  $P$ -структуре данного высоконапряженного минерала показывают, что оно может быть обусловлено не только распределением примесей, но и смещениями катионов с формированием разнообъемных полиэдров в кристаллографически независимых позициях  $P$ -структуры.

Наблюдаемые позиции со смешанной заселенностью в  $P$ -ячейке указывают на то, что примесные катионы распределяются не равномерно в пространстве одной ячейки, а заселяют конкретную позицию, но в разных ячейках (что иногда может приводить к удвоению параметра  $c$  [1]). На основании полученных результатов можно прогнозировать возможность дальнейшего упорядочения при сочетании симметрии пр. гр.  $P3$  с удвоением ячейки. Результатом упорядочения катионов в такой гипотетической структуре будет минимальное количество расщепленных позиций и позиций со смешанной заселенностью.

Низкокальциевые минералы, как правило, относятся к структурным типам онейллита или

раслакита или являются промежуточными членами твердых растворов между ними. В табл. 5 приведены доминирующие компоненты в ключевых позициях низкокальциевых высокоциркониевых МГЭ, которые принадлежат к типоморфным компонентам специфических горных пород Ловозерского щелочного комплекса — наиболее высокоагпаитовых разновидностей нефелиновых сиенитов и связанных с ними пегматитов. Они характеризуются низкой симметрией и осевой пр. гр.  $R3$ . Однако тенденция к упорядочению “по горизонтали”, заложенная в тригональной структуре эвдиалита, реализовалась в данном образце как результат сочетания химического состава (низкое содержание кальция при высоком содержании циркония) с необычными условиями кристаллизации. Явление перехода от высокосимметричных кристаллов к кристаллам более низкой симметрии при снижении температуры кристаллизации продемонстрировано в многочисленных работах по синтезу неорганических соединений. Этот переход является следствием кинетических, а не термодинамических факторов и связан с уменьшением скорости процесса при понижении температуры. Изученный образец является аномальным с точки зрения геохимии и генезиса. С одной стороны, ряд признаков (в том числе ксеноморфность по отношению ко всем ассоциирующим минералам и высокое содержание воды) указывает на его позднепегматитовое происхождение. С другой стороны, высокое содержание в нем гафния выбивается из общего тренда, согласно которому отношение  $Zr:Hf$ , как правило, возрастает в процессе эволюции щелочной магмы [17].

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Министерства науки и высшего образования 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 высокоциркониевых минералов группы эвдиалита. ИК-спектроскопическое исследование выполнено в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета ААА-А19-119092390076-7. Работы по сбору минерала, анализа его химического состава и диагностики ассоциирующих минералов выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12007\_мк).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Расцветоваева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.

2. *Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* // *Can. Mineral.* 1999. V. 37. P. 865.
3. *Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V. et al.* // *Minerals.* 2020. V. 10. P. 587.  
<https://doi.org/10.3390/min10070587>
4. *Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V.* // *Minerals.* 2020. V. 10. P. 720.  
<https://doi.org/10.3390/min10080720>
5. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Некрасов Ю.В.* // *Кристаллография.* 1999. Т. 44. № 5. С. 824.
6. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Ван К.В.* // *Кристаллография.* 2020. Т. 65. № 4. С. 562.  
<https://doi.org/10.31857/S0023476120040190>
7. *Андреанов В.И.* // *Кристаллография.* 1987. Т. 32. № 1. С. 228.
8. *Chukanov N.V., Aksenov S.M., Pekov I.V. et al.* // *Can. Mineral.* 2020. V. 58. P. 421.  
<https://doi.org/10.3749/canmin.2000006>
9. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Лисицын Д.В.* // *Кристаллография.* 2021. Т. 66. № 1. С. 104.  
<https://doi.org/10.31857/S0023476121010173>
10. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* // *Кристаллография.* 2021. Т. 66. № 1. С. 112.  
<https://doi.org/10.31857/S0023476121010185>
11. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Верин И.А.* // *Докл. РАН.* 2006. Т. 409. № 6. С. 807.
12. *Аксенов С.М., Расцветаева Р.К.* // *Кристаллография.* 2013. Т. 58. № 5. С. 660.
13. *Расцветаева Р.К., Розенберг К.А., Пеков И.В. и др.* // *Кристаллография.* 2006. Т. 51. № 2. С. 235.
14. *Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* // *Докл. РАН.* 2000. Т. 374. № 3. С. 352.
15. *Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* // *Can. Mineral.* 1999. V. 37. P. 1111.
16. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П.* // *Кристаллография.* 2000. Т. 45. № 4. С. 649.
17. *Козарко Л.Н.* // *Геохимия.* 2016. Т. 54. № 1. С. 4.