КРИСТАЛЛОГРАФИЯ, 2022, том 67, № 2, с. 227–232

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА. XI. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОТЕНЦИАЛЬНО НОВОГО МИНЕРАЛА – ПРИМЕР ПОЛНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ Fe^{2+} НА $Na^{+}_{2/3}Zr^{4+}_{1/3}$ В СТРУКТУРНОМ ТИПЕ ЭВДИАЛИТА

© 2022 г. Р. К. Расцветаева[1,*], Н. В. Чуканов[2,3], И. В. Пеков[3,4], Д. А. Варламов[5], О. Н. Кажева[2]

[1]*Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, Москва, Россия*

[2]*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

[3]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия*

[4]*Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия*

[5]*Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия*

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

Поступила в редакцию 18.09.2020 г.
После доработки 28.09.2020 г.
Принята к публикации 02.10.2020 г.

Исследованы кристаллическая структура и кристаллохимические особенности Fe-дефицитного высокоциркониевого аналога эвдиалита из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров). Параметры элементарной ячейки минерала: a = 14.198 (1), c = 30.380(1) Å, V = 5303.9(1) Å^3, пр. гр. $R3m$. Кристаллическая структура уточнена до итогового фактора расходимости R = 4.2% в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 3174 рефлексов с $F > 3\sigma(F)$. Кристаллохимическая формула минерала (Z = 3, римскими цифрами указаны координационные числа катионов в ключевой позиции $M2$): $[Na_{10.38}(H_3O,H_2O)_{2.79}Ce_{0.45}Sr_{0.4}K_{0.2}][Ca_{3.9}Mn_{1.2}Fe_{0.9}][^{VII}Na_{2.13}\,^{V}Zr_{0.87}]Zr_3[Si_{1.48}Ti_{0.31}Nb_{0.21}][Si_{24}O_{72}](OH)_{2.9}(H_2O)_{1.26}(Cl, S)_{0.94}$. Обсуждаются закономерности блочного изоморфизма в окрестности позиции $M2$ в структуре исследуемого минерала и родственных минералов группы эвдиалита.

DOI: 10.31857/S0023476122020151

ВВЕДЕНИЕ

Члены группы эвдиалита принадлежат к обширному семейству минералов и синтетических соединений с микропористыми структурами, основу которых составляют каркасы гетерополиэдрического строения [1, 2]. Уникальность минералов группы эвдиалита (**МГЭ**) заключается в том, что в них блочный изоморфизм (т.е. изоморфизм, в котором участвуют не отдельные атомы или ионы, а их группы) может реализоваться в нескольких микрообластях, включая окрестности трех ключевых позиций гетерополиэдрического каркаса [3].

В родоначальнике данной группы минералов, т.е. собственно эвдиалите с идеализированной формулой $^{N1-N5}Na^{M1}_{15}Ca^{M2}_{6}Fe^{2+Z}_{3}Zr^{M3,M4}_{3}[Si_2][Si_{24}O_{72}](O, OH,H_2O)_3(Cl,OH)_2$, позиция $M2$, соединяющая два соседних шестичленных кольца из октаэдров CaO_6, заселена ионами Fe^{2+}, координационное окружение которых близко к плоскому квадрату. В других МГЭ в позицию $M2$ могут входить разнообразные катионы (Na^+, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Hf^{4+}, Zr^{4+}, Ta^{5+}), имеющие координационные числа от 4 до 7 в случае Na^+ и 4–6 в случае остальных ионов [4–6]. В частности, позиция $M2$, в которой доминирует Na, присутствует в раслаките $^{N1-N5}Na^{M1}_{15}[Ca_3Fe_3]^{M2}(Na,Zr)_3Zr^{M3,M4}_{3}[(Si,Nb)Si](Si_{24}O_{72})(OH, H_2O, O)_4(Cl, OH)$ и сергеваните $^{N1-N5}(Na,H_3O)^{M1}_{15}(Ca_3Mn^{2+}_{3})^{M2}(Na_2Fe^{2+})Zr^{M3,M4}_{3}[Si(Si,Ti)][Si_{24}O_{72}](OH,H_2O,SO_4)_5$ – минералах с упорядоченными $M1$-катионами шестичленного кольца октаэдров (пр. гр. $R3$). В настоящей работе изучена кристаллическая структура потенциально нового минерала – члена группы эвдиалита с доминированием Na в позиции $M2$ и неупорядоченным распределением $M1$-катионов (пр. гр. $R3m$).

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры образца KDK-6626

Идеализированная формула ($Z = 3$)	$Na_{14}Ca_6Zr_3(Na_2Zr)[Si_{26}O_{72}](OH)_3Cl \cdot H_2O$
a, c, Å	14.198(1), 30.380(1)
V, Å^3	5303.9(1)
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $R3m$, 3
Размеры кристалла, мм	0.2 × 0.25 × 0.20
Дифрактометр	Xcalibur Oxford Diffraction (CCD-детектор)
Излучение; λ, Å	MoK_α; 0.71073
Тип сканирования	ω
Пределы h, k, l	$-22 < h < 22$, $-22 < k < 22$, $-48 < l < 48$
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$	0.8
Общее количество отражений/число независимых отражений с $F > 3\sigma F$/$R_{уср}$, %	30054/3221/3.4
Метод уточнения	МНК по F
R, %	4.2
Программа	AREN [7]

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученный в работе минерал найден на горе Карнасурт (Ловозерский щелочной массив, Кольский полуостров). Он является акцессорным компонентом фойяита, состоящего в основном из калиевого полевого шпата, нефелина, содалита и эгирина. Этот МГЭ образует светло-красные прозрачные зерна неправильной формы размером до 1.5 мм в поперечнике в ультраагпаитовом фойяите близ контакта с рудным пластом лопаритового малиньита. В качестве других акцессорных минералов в породе присутствуют лампрофиллит, ломоносовит, лопарит и виллиомит.

Химический состав минерала определен методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим энергодисперсионного анализа, 20 кВ, 400 пА, диаметр электронного пучка 157–180 нм). Изображения, полученные в режиме детектирования отраженных электронов, зональность не выявляют. Состав, усредненный по данным 10 локальных анализов, соответствует эмпирической формуле $(H_2O,H_3O)_x Na_{13.65}K_{0.18}Ca_{3.90}Mn_{1.22}Fe_{0.90}Sr_{0.33}La_{0.17}Ce_{0.20}Nd_{0.06}Ti_{0.33} Zr_{3.79}Hf_{0.03}\ Nb_{0.22}Si_{25.48}S_{0.15}Cl_{0.80}(O,OH)_y$.

В ИК-спектре минерала присутствуют полосы валентных колебаний H_2O и H_3O (3610 и 3325 см$^{-1}$ соответственно). Высокая интенсивность полосы при 933 см$^{-1}$ указывает на высокое содержание тетраэдров SiO_4, центрирующих девятичленные кольца (позиции $M3$ и $M4$). Полосы в диапазоне 520–550 см$^{-1}$, относящиеся к валентным колебаниям Fe–O и Mn–O с участием катионов в позиции $M2$, имеют пониженную интенсивность по сравнению с аналогичными полосами в ИК-спектрах эвдиалита и манганоэвдиалита.

Для сбора дифракционных данных на CCD-дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction (MoK_α-излучение) использован фрагмент монокристалла изометричной формы. Параметры тригональной элементарной ячейки: a = 14.198(1), c = = 30.380(1) Å, V = 5303.9(1) Å^3, пр. гр. $R3m$. При уточнении структуры использовали 3174 рефлекса с $F > 3\sigma(F)$, финальный R-фактор уточнения составил 4.2%. Все расчеты выполнены по комплексу программ AREN [7]. Характеристика кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 1. При низком содержании кальция (меньше шести атомов на независимую часть ячейки) в его позицию могут входить катионы марганца, железа и ряд других, что иногда приводит к разделению единой позиции на две, разному размеру октаэдров и понижению симметрии [8]. В данном случае при неоднозначности выбора симметрии уточнение проводили в рамках обеих групп. В группе $R3$ для атомов в одной позиции (состав $Ca_{2.2}Fe_{0.8}$) получен параметр смещения 0.98 Å^2, а во второй ($Ca_{1.8}Mn_{1.2}$) – 0.16 Å^2 при одинаковом количестве электронов в позициях и одинаковых средних расстояниях в октаэдрах 2.35 и 2.34 Å соответственно. В группе $R3m$ параметр один и составляет 0.61 Å^2, что послужило главным аргументом при выборе более высокой симметрии.

При уточнении позиций атомов каркаса в качестве стартового набора были использованы координаты структуры низкокальциевого и высокоциркониевого эвдиалита, охарактеризованного в [9]. Внекаркасные 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 [7]. Уточненные структурные параметры и характеристики координационных полиэдров приведены в табл. 2–4 соответственно.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные особенности состава и строения изученного в работе образца МГЭ отражены в его кристаллохимической формуле (Z = 3): $[Na_{10.38}(H_3O,H_2O)_{2.79}Ce_{0.45}Sr_{0.4}K_{0.2}][Ca_{3.9}Mn_{1.2}Fe_{0.9}][^{VII}Na_{2.13}\ ^{V}Zr_{0.87}]Zr_3[Si_{1.48}Ti_{0.31}Nb_{0.21}][Si_{24}O_{72}](OH)_{2.9}(H_2O)_{1.26}$

$(Cl,S)_{0.94}$, где квадратными скобками выделены составы ключевых фрагментов структуры, а римскими цифрами указаны координационные числа катионов в ключевой позиции *M*2. Эта кристаллохимическая формула находится в хорошем согласии с приведенной выше эмпирической формулой, рассчитанной на основе электронно-зондовых данных. Идеализированная формула имеет вид: $Na_{14}Ca_6Zr_3(Na_2Zr)[Si_{26}O_{72}](OH)_3Cl \cdot H_2O$.

Позиции на оси третьего порядка статистически заняты преимущественно атомами Si (в тетраэдрах двух ориентаций с общим треугольным основанием) с небольшой примесью атомов Ti и Nb в октаэдрической координации.

Атомы Zr полностью занимают позицию в октаэдре (три атома на формулу (**а.ф.**)), а избыток (0.87 а.ф.) Zr разместился в *M*2-позиции, которая находится в центре пятивершинника, построенного на основе квадрата, дополненного OH-группой, со средним расстоянием Zr–O = 2.204 Å. Эта OH-вершина принадлежит также октаэдру Nb на оси третьего порядка, и образуется кластер $[NbZr_3]_{0.21}$. Кроме атомов Zr в ключевой *M*2-микрообласти находятся атомы натрия, которые формируют вытянутый полиэдр со средним расстоянием ⟨Na–O⟩ = 2.754 Å, в основе которого лежит упомянутый выше квадрат. *M*2-полиэдры (циркониевый пятивершинник и натриевый семивершинник) развернуты в противоположные стороны относительно плоскости квадрата и заполняются статистически, так как расстояние между центрирующими их катионами короткое: 1.781 Å.

Позиции крупных катионов, находящиеся в полостях *N*1–*N*4, расщеплены на две–три подпозиции и заняты преимущественно атомами натрия, формирующими кислородные семи- и восьмивершинники со средними расстояниями в пределах 2.56–2.64 Å. Полость *N*5 заполнена оксониевыми и гидроксильными группами и молекулами воды, распределенными статистически по нескольким подпозициям.

В структурах МГЭ ключевая *M*2-позиция находится между двумя CaO_6-октаэдрами соседних шестичленных колец $M1_6O_{24}$. Она объединяет кольца, и образуется *M*1*M*2-слой. В этой микрообласти могут находиться разные по заряду и ионному радиусу катионы. Здесь формируются различные полиэдры, центрированные $^{IV}Fe^{2+}$, $^{V}Fe^{2+}$, $^{V}Fe^{3+}$, $^{VI}Fe^{3+}$, $^{V}Mn^{2+}$, $^{VI}Mn^{2+}$, ^{IV}Zr, ^{IV}Ta, ^{IV}Na, ^{V}Na, ^{VI}Na, ^{VII}Na, ^{VI}K, ^{VII}K и ^{VIII}K (рис. 1). Все эти полиэдры статистически участвуют в реализации блочного изоморфизма, когда одна группа атомов замещает другую группу с иными зарядами и координационными числами катионов. Уникальной особенностью этих минералов является то, что в блочный изоморфизм вовлекаются не только крупные низкозарядные катионы, но и высокозарядные, входящие в состав гетерополиэдрического каркаса.

Таблица 2. Координаты, кратность позиций (*Q*) и эквивалентные параметры смещений ($B_{экв}$) атомов каркаса в образце KDK-6626

Атом	*x/a*	*y/b*	*z/c*	*Q*	$B_{экв}$, Å^2
Zr	0.3327(1)	0.1663(1)	0.1669(1)	9	1.31(2)
*M*1	0.2618(1)	–0.0006(2)	0.0006(1)	18	0.62(1)
Si1	0.5260(1)	0.2630(1)	0.2518(1)	9	0.80(8)
Si2	–0.0083(1)	0.6031(1)	0.0974(1)	18	0.66(8)
Si3	0.2080(1)	0.4158(1)	0.0767(1)	9	0.79(8)
Si4	0.0834(1)	0.5417(1)	0.2573(1)	9	0.96(8)
Si5	0.0558(1)	0.3252(1)	0.2368(1)	18	0.93(8)
Si6	0.1407(1)	0.0704(1)	0.0810(1)	9	0.92(8)
O1	0.4733(7)	0.2366(4)	0.2031(2)	9	2.6(3)
O2	0.2625(4)	0.0296(4)	0.2052(1)	18	1.8(3)
O3	0.4141(4)	0.3067(4)	0.1278(1)	18	1.9(3)
O4	0.6055(2)	0.3945(2)	0.2544(2)	9	1.4(3)
O5	0.4367(5)	0.2184(4)	0.2899(2)	9	1.8(3)
O6	0.1024(3)	0.3824(5)	0.1077(1)	18	2.1(3)
O7	0.0246(4)	0.5123(3)	0.1126(2)	9	1.2(3)
O8	0.2742(3)	0.5484(5)	0.0661(2)	9	4.6(3)
O9	0.1796(2)	0.3591(3)	0.0301(1)	9	1.3(3)
O10	0.0303(5)	0.5151(4)	0.3044(2)	9	1.6(3)
O11	0.1763(3)	0.3525(4)	0.2190(2)	9	2.1(3)
O12	0.0369(3)	0.2957(4)	0.2878(1)	18	1.3(3)
O13	0.3946(2)	0.6054(2)	0.2536(2)	9	2.1(3)
O14	0.0621(2)	0.1251(3)	0.0773(2)	9	1.7(3)
O15	0.1944(5)	0.0972(3)	0.1291(2)	9	1.9(3)
O16	0.2199(5)	0.1100(4)	0.0412(2)	9	1.8(3)
O17	0.6266(5)	0.0367(4)	0.0467(1)	18	1.9(3)
O18	0.0433(4)	0.4315(4)	0.2262(1)	18	1.9(3)

Собственно эвдиалит [8] характеризуется как натриевый высококремниевый минерал, в *M*2-позиции которого находятся атомы Fe^{2+} в квадратной координации. Как правило, высоконатриевые и низкожелезистые (т.е. в позиции *M*2 Fe не доминирует) образцы отличаются от эвдиалита тем, что в квадрате $M2O_4$ содержится преимущественно натрий. Размеры квадрата в структурах существенно различаются: среднее расстояние Na–O = 2.29 Å при длине сторон O–O = 3.13–3.28 Å [10] и Fe–O = 2.04 Å при значениях O–O = = 2.80–3.05 Å [11] соответственно.

Однако натрий может замещать железо (и некоторые другие элементы) не только в квадрате, но и в пятивершиннике и октаэдре [8, 3]. Кроме того, нередко натрий занимает позицию в семивершиннике (табл. 5), это наблюдается и в дан-

Таблица 3. Координаты, кратность (Q), заселенность позиций (q) и эквивалентные параметры смещений ($B_{экв}$) внекаркасных атомов в образце KDK-6626

Атом	x/a	y/b	z/c	Q	q	$B_{экв}$, Å^2
*M*2*a*	0.10964(3)	0.2196(5)	0.3352(2)	9	0.7(1)	2.9(1)
*M*2*b*	0.5151(1)	0.0307(2)	–0.0024(1)	9	0.29(2)	2.4(1)
*M*3*a*	0.3334	0.6667	0.0430(5)	3	0.31(1)	2.9(1)
*M*3*b*	0.3334	0.6667	0.0505(9)	3	0.23(1)	2.1(3)
*M*3*c*	0.3334	0.6667	0.0883(3)	3	0.46(1)	1.1(2)
*M*4*a*	0.3334	0.6667	0.2436(2)	3	0.58(1)	0.6(2)
*M*4*b*	0.3334	0.6667	0.2724(3)	3	0.21(1)	1.6(4)
*M*4*c*	0.3334	0.6667	0.2920(3)	3	0.21(1)	2.1(1)
*N*1*a*	0.0889(5)	0.1777(7)	0.1630(4)	9	0.8(2)	7.5(1)
*N*1*b*	0.1139(1)	0.2285(2)	0.1512(1)	9	0.20(1)	1.5(1)
*N*2*a*	0.5622(2)	0.4378(2)	0.1792(2)	9	0.70(1)	2.0(1)
*N*2*b*	0.5419(6)	0.4581(6)	0.1808(5)	9	0.30(1)	3.2(2)
*N*3*a*	0.2320(5)	0.1160(4)	0.2777(2)	9	0.60(1)	1.7(1)
*N*3*b*	0.1894(5)	0.0947(4)	0.2894(3)	9	0.40(3)	1.4(2)
*N*4*a*	0.4655(6)	0.2324(4)	0.0458(2)	9	0.15(1)	4.1(1)
*N*4*b*	0.4228(6)	0.2114(4)	0.0618(2)	9	0.66(1)	2.9(1)
*N*4*c*	0.488(3)	0.244(2)	0.0449(8)	9	0.19(1)	2.2(8)
*N*5*a*	0.261(2)	0.522(2)	0.194(1)	9	0.20(1)	1.5(6)
*N*5*b*	0.2535(9)	0.507(1)	0.1761(6)	9	0.20(1)	5.3(6)
*N*5*c*	0.248(1)	0.495(1)	0.1678(9)	9	0.15(1)	5.3(8)
*N*5*d*	0.407(1)	0.593(1)	0.1477(8)	9	0.19(1)	2.6(6)
*X*1*a*	0	0	0.2921(2)	3	0.49(1)	1.4(2)
*X*1*b*	0	0	0.191(1)	3	0.48(1)	6.6(4)
*X*1*c*	0	0	0.222(2)	3	0.34(1)	6.1(6)
*X*2*a*	0.6667	0.3334	0.0405(6)	3	0.45(2)	5.1(2)
*X*2*b*	0.6667	0.3334	0.094(2)	3	0.44(1)	5.3(4)
OH1	0.3334	0.6667	0.1420(5)	3	0.54(3)	1.2(7)
OH2	0.3334	0.6667	0.190(1)	3	0.54(4)	2.1(8)
OH3	0.205(2)	0.603(1)	0.0055(6)	9	0.93(1)	1.8(3)
OH4	0.3334	0.6667	0.332(2)	3	0.26(1)	3.0(7)
OH5	0.276(5)	0.552(7)	0.328(3)	9	0.63(1)	5.1(5)*
Os	0.3334	0.6667	0.0081(6)	3	0.23(1)	4(2)

Примечание. *$B_{экв}$; *X*1*a*, *X*2*a* = Cl; *X*1*b*, *X*1*c*, *X*2*b* = H_2O.

ном образце (рис. 2). Причина избирательности координационного окружения атомов натрия не очевидна, так как одни и те же натриевые полиэдры реализуются при разных составах и разных условиях кристаллизации минералов. Более того, в одном образце могут статистически реализоваться два и более варианта распределения атомов натрия по *M*2-позициям. Сравнительные характеристики изученного в настоящей работе потенциально нового минерала и близких по составу и строению МГЭ, где в *M*2-позиции присутствует натрий в семивершинниках (статистически, наряду с другими полиэдрами), приведены в табл. 5. Как видно из таблицы, семивершинники доминируют почти во всех образцах и присутствуют в ограниченном количестве в образце 7639 и модулярных (с удвоенным параметром *c*) МГЭ – аллуайвите и лабиринтите.

Позиция Na в семивершиннике NaO_6Cl данного образца сдвинута к квадратному основанию призмы и находится на разных расстояниях от координирующих ее атомов. Два расстояния до вершин квадрата минимальные – 2.33 Å, две другие вершины удалены на большие расстояния 2.76(1) Å,

Таблица 4. Характеристики координационных полиэдров структуры образца KDK-6626

Позиция	Состав ($Z = 3$)	КЧ	Расстояния катион–анион, Å		
			Минимальное	Максимальное	Среднее
Zr	3.0Zr	6	2.044(5)	2.101(5)	2.065
*M*1	3.8Ca + 1.2Mn + 1.0Fe	6	2.295(8)	2.420(5)	2.350
Si1	3Si	4	1.595(7)	1.630(2)	1.617
Si2	6Si	4	1.580(5)	1.647(3)	1.616
Si3	3Si	4	1.578(5)	1.662(6)	1.623
Si4	3Si	4	1.571(7)	1.667(6)	1.619
Si5	6Si	4	1.587(4)	1.645(5)	1.615
Si6	3Si	4	1.552(7)	1.653(6)	1.612
*M*2*a*	2.1Na	7	2.328(9)	3.045(8)	2.754
*M*2*b*	0.87Zr	5	2.138(5)	2.31(7)	2.204
*M*3*a*	0.31Ti	6	1.614(9)	1.94(2)	1.777
*M*3*b*	0.23S	4	1.28(3)	1.53(1)	1.47
*M*3*c*	0.46Si	4	1.602(7)	1.63(1)	1.609
*M*4*a*	0.58Si	4	1.535(2)	1.62(3)	1.556
*M*4*b*	0.21(Si,Al)	4	1.611(4)	1.82(4)	1.66
*M*4*c*	0.21Nb	6	1.79(8)	1.903(7)	1.847
*N*1*a*	2.4Na	8	2.34(1)	2.82(4)	2.583
*N*1*b*	0.4Sr + 0.2K	8	2.563(8)	2.712(8)	2.639
*N*2*a*	2.1Na	8	2.518(9)	2.816(6)	2.638
*N*2*b*	0.9Na	8	2.44(1)	2.87(1)	2.61
*N*3*a*	1.8Na	7	2.403(9)	2.882(7)	2.616
*N*3*b*	1.2Na	7	2.327(7)	2.81(1)	2.56
*N*4*a*	0.45La	10	2.476(7)	2.938(9)	2.689
*N*4*b*	1.98Na	6	2.439(9)	2.85(1)	2.533
*N*4*c*	$0.57H_3O$	7	2.44(9)	2.71(3)	2.57
*N*5*a*	$0.6(H_3O, H_2O)$	7	2.21(3)	2.85(2)	2.50
*N*5*b*	$0.6(H_3O, H_2O)$	6	2.22(1)	2.95(1)	2.69
*N*5*c*	$0.45(H_3O, H_2O)$	5	2.25(2)	2.61(2)	2.40
*N*5*d*	$0.57(H_3O, H_2O)$	6	2.21(3)	2.98(2)	2.70

Примечание. Укороченные расстояния (Å) между статистически заселенными позициями: *M*2*a*–*M*2*b* = 1.781(7), *M*3*a*–*M*3*b* = = 0.23(3), *M*3*a*–*M*3*c* = 1.37(1), *M*3*b*–*M*3*c* = 1.14(2), *M*4*a*–*M*4*b* = 0.87(1), *M*4*b*–*M*4*c* = 0.59(1), *M*4*a*–*M*4*c* = 1.46(1), *N*1*a*–*N*1*b* = = 0.72(1), *N*2*a*–*N*2*b* = 0.50(1), *N*4*a*–*N*4*b* = 0.27(4), *N*4*a*–*N*4*c* = 0.71(1), *N*4*b*–*N*4*c* = 0.95(3).

Таблица 5. Na-аналоги эвдиалита с Na^{VII}-полиэдрами в *M*2-позициях

Минерал	*a*, *c*, Å	Пр. гр.	Тип *M*2-полиэдра
Образец КДК6626 [настоящая работа]	14.198(1), 30.380(1)	$R3m$	$Na^{VII}_{2.1}Zr^{V}_{0.87}$
Образец 3043 [12]	14.226(4), 30.339(7)	$R\bar{3}m$	$Na^{VII}_{2.2}Fe^{IV}_{0.75}$
Образец 3248 [13]	14.170(4), 30.35(2)	$R3m$	$Na^{VII}_{2.4}$
“Сергеванит” [14]	14.1944(4), 30.294(1)	$R3$	$Na^{VII}_{1.75}Fe^{V}_{0.75}(Zr_{0.5})^{VII}$
Аллуайвит [10]	14.046(2), 60.60(2)	$R\bar{3}m$	$Na^{VII}_{2.34}/Na^{IV}_{3}$
Лабиринтит [15]	14.239(1), 60.733(7)	$R3$	$Na^{VII}_{2}Na^{IV}_{1.0}/Fe^{IV}_{2.2}$
Образец 7639 [16]	14.1767(4), 30.286(1)	$R\bar{3}m$	$Na^{VII}_{0.9}Fe^{IV}_{0.9}Mn^{VI}_{1.2}$

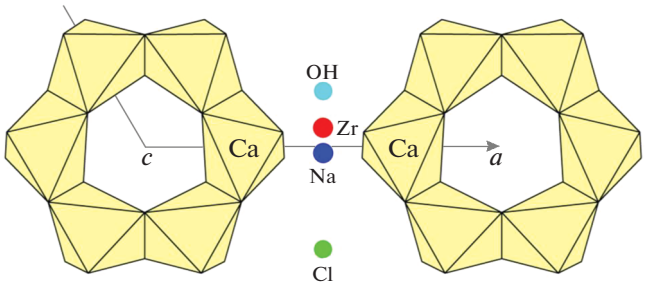

Рис. 1. Распределение состава в *M*2-позициях в плоскости, перпендикулярной оси третьего порядка, в структуре образца КДК-6626.

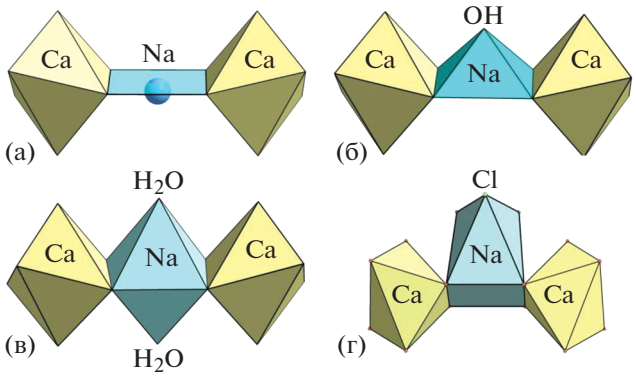

Рис. 2. Na-полиэдры в *M*2-позициях структуры эвдиалита: квадрат (а), квадратная пирамида (б), октаэдр (в), семивершинник (г).

а остальные три атома кислорода находятся на большом расстоянии 3.0–3.04 Å. Очевидно, что в таком случае вклад атома натрия в укрепление связи между шестичленными кольцами CaO_6-октаэдров хотя и меньше по сравнению с натрием в квадратной или пятивершинной координации, но значителен для четырех O-вершин квадрата: 0.24 валентных единиц (**в.е.**) и 0.09 в.е. соответственно при 0.04 в.е. для O-атомов треугольного основания. Таким образом, эта *M*2-позиция участвует в нескольких схемах блочного изоморфизма, вовлекающих ряд других позиций ($^{VI}M1$, $^{VI–VIII}N3$, $^{VI–VIII}N4$).

ВЫВОДЫ

Несмотря на то что принадлежащие к семейству Na-доминантных в *M*2-позиции минералы группы эвдиалита (^{M2}Na-МГЭ) являются типоморфными компонентами ряда ультраагпаитовых горных пород нефелин-сиенитового ряда, их природу и кристаллохимию до последнего времени обсуждали недостаточно. Исследование потенциально нового минерала из Ловозерского щелочного массива существенно расширяет представление о структурном типохимизме ^{M2}Na-МГЭ и минералов группы эвдиалита в целом.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части рентгеноструктурного анализа, по теме Государственного задания (номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7) в части ИК-спектроскопии и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12005) в части кристаллохимического анализа микропористых минералов группы эвдиалита. Работы по анализу химического состава и идентификации ассоциирующих минералов выполнены при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-12007_мк). Монокристальные дифрактометрические данные получены с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. № 3. С. 227.
2. *Chukanov N.V., Pekov I.V.* // Rev. Mineral. Geochem. 2005. V. 57. № 1. P. 105.
3. *Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V.* // Minerals. 2020. V. 10. P. 720.
4. *Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* // Can. Mineral. 1999. V. 37. № 4. P. 865.
5. *Johnsen O., Ferraris G., Gault R.A. et al.* // Can. Mineral. 2003. V. 41. P. 785.
6. *Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V. et al.* // Minerals. 2020. V. 10. P. 587.
7. *Андрианов В.И.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 1. С. 228.
8. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.
9. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 251.
10. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Андрианов В.И., Гусев А.И.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 6. С. 1379.
11. *Расцветаева Р.К., Разманова З.П., Боруцкий Б.Е., ДорфманМ.Д.* // Зап. всесоюз. минерал. о-ва. 1990. Т. 119. № 3. С. 65.
12. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Верин И.А.* // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 446.
13. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П.* // Докл. РАН. Химия. 1998. Т. 362. № 6. С. 784.
14. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Ван К.В.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 4. С. 562.
15. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П.* // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 827.
16. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Мёккель Ш. и др.* // Кристаллография. 2020. Т. 65. № 1. С. 32.