

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ИЗОМОРФИЗМЕ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ  
ЭВДИАЛИТА. XII. УТОЧНЕННАЯ СТРУКТУРА ГИДРАТИРОВАННОГО  
МИНЕРАЛА ИЗ ИНАГЛИНСКОГО МАССИВА© 2023 г. Р. К. Расцветаева<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 11.08.2022 г.

После доработки 11.08.2022 г.

Принята к публикации 30.08.2022 г.

Методами электронно-зондового и рентгеноструктурного анализа исследован гидратированный минерал группы эвдиалита из Инаглинского щелочного массива (Кольский полуостров). Параметры элементарной тригональной ячейки:  $a = 14.1558(3)$ ,  $c = 30.998(1)$  Å,  $V = 5378.6(3)$  Å<sup>3</sup>, пр. гр.  $R\bar{3}$ , вычисленная плотность 2.661 г/см<sup>3</sup>. Кристаллическая структура уточнена до итогового фактора расходимости  $R = 3.8\%$  в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 1230 рефлексов с  $F > 3\sigma(F)$ . Упрощенная формула минерала ( $Z = 3$ ):  $(\text{H}_3\text{O})_7\text{Na}_{7.5}(\text{K}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce})_{1.5}\text{Zr}_3\text{Ca}_6[\text{Si}_{24}\text{O}_{68}(\text{OH})_3(\text{O}, \text{OH})]\text{Si}_{1.5}\text{Cl}_1(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}_{1.5}$ . Обсуждаются проблемы симметрии высококальциевых гидратированных минералов группы эвдиалита.

DOI: 10.31857/S002347612301023X, EDN: DQRLYZ

## ВВЕДЕНИЕ

Цирконосиликат эвдиалит возглавляет группу родственных в структурном отношении минералов, которые являются характерными компонентами высокощелочных горных пород. Эти минералы обладают уникальными по своей сложности и вариативности особенностями состава и строения. Гетерополиэдрический цеолитоподобный каркас структуры образуют кремнекислородные кольца  $\text{Si}_3\text{O}_9$  и  $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$  и объединяющие их изолированные  $\text{ZrO}_6$ -октаэдры и шестичленные кольца связанных ребрами  $\text{CaO}_6$ -октаэдров  $\text{Ca}_6\text{O}_{24}$ . Каркас состава  $\{\text{Ca}_6\text{Zr}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{27}]_2\}^{24-}$  центросимметричен (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ), а его пустоты заполнены переменным числом катионов разных размеров — относительно мелких (в позициях  $M2-4$ ) и крупных (в  $N$ -позициях), а также дополнительных анионов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ) и молекул воды, которые могут распределяться по позициям с нарушением центра симметрии. Все эвдиалиты относятся к ромбоэдрической системе и пр. гр.  $R\bar{3}m$ ,  $R3m$  или  $R3$ .

Одна из первых расшифровок структуры эвдиалита была выполнена в рамках центросимметричной группы  $R\bar{3}m$  [1]. В течение долгого времени существовало мнение, что высококремниевые (до 26 атомов Si на формульную единицу) представители всегда центросимметричны [2], и эмпирические формулы рассчитывали на основе це-

лочисленных значений коэффициентов для Zr и Ca. В [3] исследованы в центросимметричном варианте несколько образцов из Канады (массивы Сент-Илер, Кипава, Сент-Амабл), Восточной Гренландии (массив Гардинер), Южной Гренландии (Нарсарссук, Илимаусак) и лишь три образца с симметрией  $R3m$  из массивов Сент-Илер, а также Бурпала в Сибири. Минерал фенчинит из провинции Ляонинг (Китай) также центросимметричен [4]. Были выполнены структурные исследования двух центросимметричных образцов из Ловозерского [5] и Ковдорского массивов [6] Кольского п-ова (последний из них низкокремнистый). Как было установлено позже, в большинстве случаев (в условиях дефицита кремния или при высокой активности ряда элементов Ti, Nb, Zr, W) образуются минералы с иным составом и ацентричными структурами (пр. гр.  $R3m$ ), а большинство исследованных центросимметричных минералов относится к 24-слойным образцам с удвоенным параметром  $c \sim 60$  Å [7–9].

Дальнейшее понижение симметрии было обнаружено в ряде низкокальциевых минералов. При содержании кальция меньше шести атомов на формулу (при  $Z = 3$ ) происходит упорядочение Ca и заменяющих его элементов. Шестичленное кольцо из связанных по ребрам октаэдров распадается на две тройки неэквивалентных по составу и размеру октаэдров с потерей плоскости симметрии (рис. 1). Упорядочение Ca и Mn было уста-

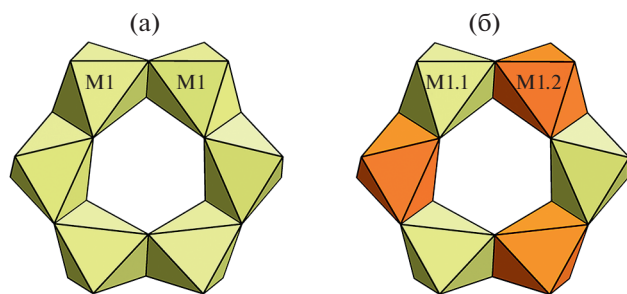


Рис. 1. Октаэдры шестичленного кольца в моделях  $R3m$  (а) и  $R3$  (б).

новлено сначала в онейллите [10], Са и Fe – в раслаките [11], Са и Na – в воронковите [12]. Низкокальциевые минералы с осевой пр. гр.  $R3$  теперь относят к структурному типу онейллита. Недавно Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации был утвержден новый минерал, относящийся к этому типу, – сергеванит  $\text{Na}_{15}(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [13].

При наличии достаточного количества экспериментальных отражений, среди которых присутствуют отражения, не отвечающие законам погасания  $R$ -решетки, изоморфизм в позициях структуры эвдиалита может приводить к понижению симметрии и нарушению  $R$ -трансляции. Такое понижение симметрии с переходом в примитивную ячейку является следствием кинетических факторов и может реализоваться из-за уменьшения скорости процесса при снижении температуры на поздней стадии кристаллизации. Впервые такой образец (пр. гр.  $P3$ ) был изучен в [14], он относится к системе твердых растворов сергеванит–раслакит–онейллит и является низкосимметричной разновидностью сергеванита [13].

Если пр. гр.  $R3m$  присуща большинству минералов группы, то  $R3$  встречается сравнительно редко. Однако при изучении гидратированных минералов группы [15] оказалось, что такая симметрия может реализоваться не только в низкокальциевых минералах, но и в высококальциевых при их гидратации, когда крупные катионы замещаются более рыхлыми и подвижными группами  $\text{H}_2\text{O}$ , смещающимися с вертикальной плоскости  $m$ .

В настоящей работе уточнена структура одного из гидратированных высококальциевых представителей группы эвдиалита (пр. гр.  $R3$ ), ранее исследованная в рамках симметрии  $R3m$  [15].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изученный в настоящей работе минерал найден А.П. Хомяковым (образец 3397) в Инаглин-

ском массиве (Южная Якутия). Он характеризуется крайне низким содержанием железа и марганца, низким содержанием катионов Na и высокой гидратированностью (до 10 мас. %  $\text{H}_2\text{O}$ ), а также рядом структурных особенностей.

Минерал исследован ранее с применением комплекса методов – микронзондового анализа, ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа в рамках пр. гр.  $R3m$  [15]. Химический состав образца (данные А.П. Хомякова) определен на волновом дисперсионном микроанализаторе Jeol 733. Состав, рассчитанный на сумму ( $\text{Si} + \text{Zr} + \text{Ti} + \text{Hf} + \text{Nb} + \text{Al}$ ) =  $29 - x$ , где  $x$  – содержание вакансий в позициях  $M(3)$  и  $M(4)$ , укладывается в следующую эмпирическую формулу ( $Z = 3$ ):  $\text{Na}_{7.4}\text{K}_{0.53}\text{Sr}_{0.63}\text{Ba}_{0.38}\text{Ca}_{5.21}\text{REE}_{0.16}\text{Fe}_{0.08}\text{Mn}_{0.13}\text{Zr}_{2.37}\text{Ti}_{0.54}\text{Nb}_{0.02}\text{Al}_{0.06}\text{Si}_{25.98}\text{O}_{72}\text{Cl}_{1.0}$  ( $\text{REE}$  – редкоземельный элемент). Содержание воды определено как разность между 100% и общей суммой элементов по данным микронзондового анализа и составляет 9.80%.

Дифракционные данные получены в университете г. Дурхам в Великобритании на монокристалльном CCD-дифрактометре при пониженной температуре 103 К. Поглощение учтено эмпирически при обработке эксперимента по программе SADABS. Характеристики кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 1.

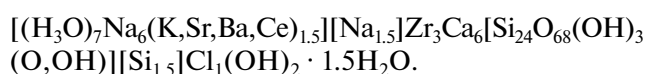
При уточнении структуры данного минерала с понижением симметрии до  $R3$  в качестве стартового набора использовали координаты атомов каркаса аквалита [17] из-за близости их химических составов. Внекаркасные позиции найдены из серии разностных синтезов электронной плотности. Состав катионов в некоторых позициях уточняли с учетом смешанных кривых атомного рассеяния. Все расчеты выполнены по системе кристаллографических программ AREN [16]. Уточненные структурные параметры и характеристики координационных полиэдров приведены в табл. 2–4.

## ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные особенности состава и строения изученного минерала отражены в его кристаллохимической формуле ( $Z = 3$ ), которая находится в хорошем согласии с эмпирической, квадратными скобками выделены составы ключевых позиций структуры:  $^{N1,5}[\text{Na}_3\text{H}_3\text{O}_{1.8}]^{N2}[\text{H}_3\text{O}_{1.45}\text{Na}_{0.6}\text{K}_{0.55}\text{Ba}_{0.4}]^{N3}[\text{Na}_{1.95}(\text{H}_3\text{O}, \text{Na})_{0.9}\text{Ce}_{0.15}]^{N4}[\text{H}_3\text{O}_{2.55}\text{Sr}_{0.45}]^{M2}[(\text{Mn}, \text{Fe})_{0.25}\text{Na}_{1.2}][\text{Zr}_{2.5}(\text{Ti}, \text{Nb}, \text{Hf})_{0.5}]^{M1}[\text{Ca}_{5.85}\text{Sr}_{0.15}][\text{Si}_{24}\text{O}_{68}(\text{OH})_3(\text{O}, \text{OH})]^{M3,4}[\text{Si}_{1.5}\text{Ti}_{0.1}(\text{OH})_{1.8}\text{Cl}_1] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ . Упрощенная кристаллохимическая формула минерала с учетом главных компонентов может быть представлена в следующем виде:

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

Упрощенная формула ( $Z = 3$ )	$(\text{H}_3\text{O})_7\text{Na}_{7,5}(\text{K}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Ce})_{1,5}\text{Zr}_3\text{Ca}_6[\text{Si}_{24}\text{O}_{68}(\text{OH})_3(\text{O}, \text{OH})]\text{Si}_{1,5}\text{Cl}_1(\text{OH})_2\text{H}_2\text{O}_{1,5}$
$a, c, \text{Å}$	14.1548(3), 30.998(1)
$V, \text{Å}^3$	5378.6(3)
Сингония, пр. гр., $Z$	Тригональная, $R\bar{3}$ , 3
$T, K$	103
Плотность выч., г/см <sup>3</sup>	2.661
Размеры кристалла, мм	0.2 × 0.2 × 0.3
Дифрактометр	SMART 1000 CCD
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha$ ; 0.71073
Тип сканирования	$\omega$
Пределы $h, k, l$	$-20 < h < 10, 0 < k < 20, -44 < l < 40$
$(\sin \theta/\lambda)_{\max}$	0.70
Общее количество отражений, $R_{\text{ср}}$ /число независимых отражений с $F > 3\sigma F$	3442, 0.013/1230
Метод уточнения	МНК по $F$
$R$	0.038
Программа	AREN [16]



Атомы Zr находятся в октаэдре каркаса с расстояниями Zr–O, изменяющимися в узких пределах 2.01(1)–2.08(1) Å (среднее 2.053 Å), а недостающее до трех его количество дополняется за счет небольшой примеси Ti, Nb и Hf.

Одной из особенностей химического состава изученного образца является высокое содержание кальция, находящегося в двух независимых октаэдрах шестичленного кольца. Для цеолитоподобных минералов со структурным типом эвдиалита характерно расщепление всех внекаркасных позиций:  $M2-4, N1-5$  и  $X1,2$  [7–9]. Однако, как показало структурное исследование образцов эвдиалита (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) [18, 19] и сергеванита (пр. гр.  $R\bar{3}$ ) [20], позиции в  $\text{CaO}_6$ -октаэдрах каркаса могут расщепляться на две с разной заселенностью. В данном образце зафиксировано расщепление позиций в центре  $M1.1$ -октаэдра на две с заселенностью 90 и 10% соответственно и расстоянием 0.34(3) Å между ними. Позиция с большей заселенностью содержит атомы Ca с неболь-

**Таблица 2.** Координаты и эквивалентные параметры смещений ( $B_{\text{ЭКВ}}$ ) атомов каркаса

Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B_{\text{ЭКВ}}, \text{Å}^2$
Zr	0.3336(2)	0.1673(3)	0.1669(1)	1.92(5)
Si1	−0.0101(3)	0.3877(2)	0.1001(1)	2.1(2)
Si2	0.2618(2)	0.3245(2)	0.2356(1)	1.6(2)
Si3	0.5252(2)	0.2629(2)	0.2529(1)	1.2(1)
Si4	−0.0082(2)	0.6035(2)	0.1011(1)	1.9(2)
Si5	0.2060(2)	0.4118(3)	0.0781(1)	2.4(2)
Si6	0.0818(2)	0.5409(2)	0.2586(1)	1.4(2)
Si7	0.0534(2)	0.3236(2)	0.2362(1)	1.4(2)
Si8	0.1418(2)	0.0710(2)	0.0825(1)	1.1(2)
O1	0.4640(8)	0.2376(7)	0.2075(3)	2.3(6)
O2	0.2509(8)	0.0248(8)	0.2018(3)	2.5(6)
O3	0.4075(7)	0.3081(7)	0.1306(3)	2.0(6)
O4	0.6069(6)	0.3986(6)	0.2537(3)	2.1(6)
O5	0.4477(8)	0.2234(8)	0.2947(3)	2.6(6)
O6	0.4058(12)	0.0517(12)	0.0496(4)	4.4(6)
O7	0.0962(7)	0.3724(8)	0.1076(3)	2.7(4)
O8	0.0253(8)	0.5109(7)	0.1104(3)	2.3(6)
O9	0.2746(8)	0.5483(7)	0.0724(4)	3.5(6)
O10	0.1802(6)	0.3626(8)	0.0286(3)	2.5(6)
O11	0.0276(9)	0.5136(9)	0.3042(3)	2.8(6)
O12	0.1771(7)	0.3567(8)	0.2219(3)	2.4(6)
O13	0.0351(8)	0.2920(8)	0.2851(3)	2.3(6)
O14	0.3895(7)	0.4339(9)	0.2272(3)	2.5(6)
O15	0.3964(9)	0.6035(10)	0.2552(3)	3.1(6)
O16	0.0579(7)	0.1222(6)	0.0827(3)	2.2(6)
O17	0.2027(8)	0.1074(8)	0.1281(3)	2.4(6)
O18	0.2193(9)	0.1066(8)	0.0432(2)	2.4(6)
O19	0.4111(7)	0.0987(8)	0.1332(3)	2.4(6)
O20	0.4048(10)	0.3532(10)	0.0490(3)	3.5(6)
O21	0.2595(7)	0.2926(8)	0.2855(2)	2.2(6)
O22	0.2646(8)	0.2258(7)	0.2047(3)	2.1(6)
O23	0.2772(7)	0.3703(7)	0.1062(3)	1.9(6)
O24	0.3907(7)	−0.0466(9)	0.2272(3)	2.7(6)

Примечание. Кратность всех позиций равна девяти, заселенность равна единице.

шой примесью стронция и формирует октаэдр с расстояниями  $M1.1a-O = 2.23(1)-2.41(1)\text{Å}$ , а позиция с меньшей заселенностью содержит катионы кальция, расстояния  $M1.1b-O = 2.15(3)-$

**Таблица 3.** Координаты, кратность ( $Q$ ), заселенность позиций ( $q$ ) и эквивалентные параметры смещений ( $B_{\text{экв}}$ ) внекаркасных атомов

Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$Q$	$q$	$B_{\text{экв/изо}}^*, \text{Å}^2$
<i>M1.1a</i>	0.4070(2)	0.3317(2)	0.3334(1)	9	0.90(1)	1.20(4)
<i>M1.1b</i>	0.383(2)	0.332(2)	0.3339(9)	9	0.10(1)	1.3(3)
<i>M1.2</i>	0.4017(2)	0.0700(2)	0.3330(1)	9	1	1.1(1)
<i>M2a</i>	−0.001(1)	0.505(1)	0.0061(1)	9	0.08(3)	0.5(5)
<i>M2b</i>	0.509(2)	0.030(2)	−0.0032(7)	9	0.20(3)	1.5(5)
<i>M2c</i>	0.473(3)	0.520(2)	−0.0009(8)	9	0.20(3)	0.6(8)
<i>M3a</i>	0.3334	0.6667	0.2522(8)	3	0.30(1)	4.0(2)
<i>M3b</i>	0.3334	0.6667	0.278(1)	3	0.20(2)	1.5(4)
<i>M3c</i>	0.3334	0.6667	0.2914(7)	3	0.10(2)	2.6(9)
<i>M4a</i>	0.3334	0.6667	0.0576(3)	3	0.60(3)	1.7(3)
<i>M4b</i>	0.3334	0.6664	0.0932(4)	3	0.40(2)	2.0(2)
<i>N1</i>	0.0000(7)	0.2038(9)	0.1582(3)	9	1	2.8(2)
<i>N2a</i>	0.582(1)	0.415(1)	0.1684(3)	9	0.20(1)	0.5(5)
<i>N2b</i>	0.5587(4)	0.1140(4)	0.1792(2)	9	0.32(3)	3.3(1)
<i>N2c</i>	0.552(1)	0.122(2)	0.1820(7)	9	0.48(4)	1.4(4)
<i>N3a</i>	0.181(1)	0.091(1)	0.2968(4)	9	0.05(1)	2.5(2)
<i>N3b</i>	0.1975(8)	0.0990(7)	0.2945(2)	9	0.50(3)	1.4(5)
<i>N3c</i>	0.166(2)	0.087(1)	0.2781(3)	9	0.30(1)	2.2(3)
<i>N3d</i>	0.227(3)	0.105(3)	0.2739(9)	9	0.15(3)	3.4(4)
<i>N4a</i>	0.4703(8)	0.2350(7)	0.0492(2)	9	0.1 5(1)	2.6(1)
<i>N4b</i>	0.482(2)	0.246(2)	0.0379(8)	9	0.4 2(2)	2.6(4)
<i>N4c</i>	0.515(2)	0.257(2)	0.0462(8)	9	0.4 3(1)	3.3(4)
<i>N5a</i>	0.241(4)	0.561(7)	0.172(1)	9	0.22(1)	6.1(9)
<i>N5b</i>	0.206(2)	0.597(3)	0.1504(9)	9	0.21(1)	0.5(8)
<i>N5c</i>	0.3334	0.6667	0.1557(2)	9	0.20(2)	6.5(9)
<i>X1a</i>	0	0	0.2243(9)	3	0.30(3)	4.4(8)
<i>X1b</i>	0	0	0.190(1)	3	0.33(3)	2(1)
<i>X2a</i>	0.6667	0.3334	0.129(2)	3	0.30(1)	8.4(3)
<i>X2b</i>	0.620(7)	0.385(12)	0.087(4)	3	0.20(1)	5.5(8)*
<i>X2c</i>	0.6667	0.3334	0.1003(8)	3	0.4(1)	4.1(2)
<i>OH1</i>	0.3334	0.6667	−0.000(1)	3	0.60(5)	3.8(9)*
<i>OH2</i>	0.3334	0.6667	0.147(3)	3	0.40(5)	1.9(9)*
<i>OH3</i>	0.3334	0.6667	0.220(6)	3	0.30(1)	6.9(9)*
<i>OH4</i>	0.3334	0.06667	0.310(6)	3	0.20(1)	6.9(8)*
<i>OH5</i>	0.254(5)	0.499(6)	0.326(2)	9	0.3(2)	2.8(9)*

Примечание.  $\text{OH5} = 0.3\text{OH} + 0.6\text{H}_2\text{O}$ ;  $X1a = 0.3\text{Cl}$ ,  $X1b = 0.3\text{H}_2\text{O}$ ,  $X2a = 0.3\text{Cl}$ ,  $X2b = 0.6\text{H}_2\text{O}$ ,  $X2c = 0.4\text{Cl}$ .

2.58(2) Å. Другой из двух независимых октаэдров характеризуется расстояниями  $M1.2\text{—O}$  в пределах 2.25(1)–2.39(1) Å и целиком занят атомами Са. Средние расстояния в октаэдрах близки и составляют 2.36, 2.355 и 2.34 Å соответственно.

Параллельные ребра этих октаэдров в соседних кольцах образуют квадрат, в котором находится важная ключевая позиция  $M2$  (рис. 2а), в данной структуре расщепленная на три позиции. В центре квадрата находится позиция  $M2b$  с рас-

Таблица 4. Характеристики координационных полиэдров

Позиция	Состав ( $Z = 3$ )	КЧ	Расстояния катион–анион, Å		
			Мин.	Макс.	Средн.
Zr	2.5Zr + 0.5(Ti, Nb, Hf)	6	2.00(1)	2.07(1)	2.045
M1.1a	2.55Ca + 0.15Sr	6	2.24(1)	2.41(1)	2.368
M1.1b	0.3Ca	6	2.15(2)	2.58(2)	2.350
M1.2	3Ca	6	2.26(1)	2.39(1)	2.343
M2a	0.25(Mn, Fe)	5	2.17(8)	2.38(3)	2.296
M2b	0.6Na	4	2.26(3)	2.42(3)	2.338
M2c	0.6Na	5	2.14(5)	2.9(1)	2.58
M3a	0.3Si	4	1.56(1)	1.69(6)	1.56
M3b	0.1Ti	6	1.93(1)	2.33(6)	2.13
M3c	0.2(Si, Al)	4	1.69(1)	1.5(7)	1.64
M4a	0.6Si	4	1.52(1)	1.78(4)	1.585
M4b	0.4Si	4	1.58(1)	1.56(1)	1.585
N1	3Na	8	2.36(1)	2.92(1)	2.653
N2a	0.6Na	8	2.37(3)	2.96(2)	2.63
N2b	0.55K + 0.4Ba	8	2.44(1)	2.82(1)	2.65
N2c	1.45H <sub>3</sub> O	8	2.38(2)	2.86(2)	2.65
N3a	0.15Ce	6	2.51(1)	2.69(3)	2.57
N3b	1.5Na	8	2.42(1)	2.92(1)	2.64
N3c	0.9(H <sub>3</sub> O, Na)	6	2.45(2)	2.91(2)	2.73
N3d	0.45Na	7	2.22(1)	2.63(1)	2.65
N4a	0.45Sr	6	2.27(1)	2.88(1)	2.37
N4b	1.25H <sub>3</sub> O	6	2.30(3)	2.97(3)	2.59
N4c	1.3H <sub>3</sub> O	5	2.50(3)	2.67(6)	2.56
N5a	0.6H <sub>3</sub> O	5	2.14(6)	2.96(8)	2.60
N5b	0.6H <sub>3</sub> O	6	2.14(6)	2.96(9)	2.70
N5c	0.6H <sub>3</sub> O	4	2.20(4)	2.96(1)	2.77

Примечание. Расстояния в SiO<sub>4</sub>-тетраэдрах каркаса не приведены ввиду их стандартных значений. КЧ – координационное число. В координацию крупных катионов не включены внекаркасные анионные позиции с низкой заселенностью.

стояниями до вершин квадрата 2.26(3)–2.42(3) Å (среднее 2.338 Å), в которой размещается 0.6 атома Na. Позиция M2a формирует пятивершинник с квадратным основанием, дополненным OH-вершиной, и занята 0.25 атомами (Mn, Fe) (рис. 26). Позиция M2c по другую сторону квадрата занята 0.6 Na. Их расстояния до анионов составляют 2.17(8)–2.38(3) Å (среднее 2.296 Å) и 2.14(5)–2.9(1) Å (среднее 2.58 Å) соответственно. Все три позиции находятся на коротких расстояниях друг от друга и заполнены статистически: M2a–M2b = 0.57(1), M2b–M2c = 0.83(4), M2a–M2c = 1.37(3) Å. С учетом заселенности этих позиций преобладающим катионом в M2 является натрий, а наименее заселенная позиция в этой микрообласти – марганцевая с небольшой примесью железа.

Видообразующие позиции M3 и M4, располагающиеся на оси третьего порядка вблизи центра обоих кремнекислородных колец Si<sub>9</sub>O<sub>27</sub>, расщеплены на три и две позиции соответственно, находящиеся на коротких расстояниях друг от друга: M3a–M3b = 1.21(3), M3b–M3c = 0.42(3), M4a–M4b = 1.10(1) Å. Они заняты атомами Si, (Si, Al) и Ti статистически при общем доминировании атомов Si как в M3-, так и M4-позициях (табл. 4). Если позиции M4 заняты полностью, то позиции M3 существенно вакансионные (0.4 вакансии). Небольшая часть атомов Ti, не вошедшая в ZrO<sub>6</sub>-октаэдр, фиксирована в позиции M3b с расстояниями Ti–O в октаэдре 1.93(1)–2.33(6) (среднее 2.13 Å). M3b-позиция в Ti-октаэдре и M2a, занятая атомами Mn в пятивершиннике, сопряжены и через об-

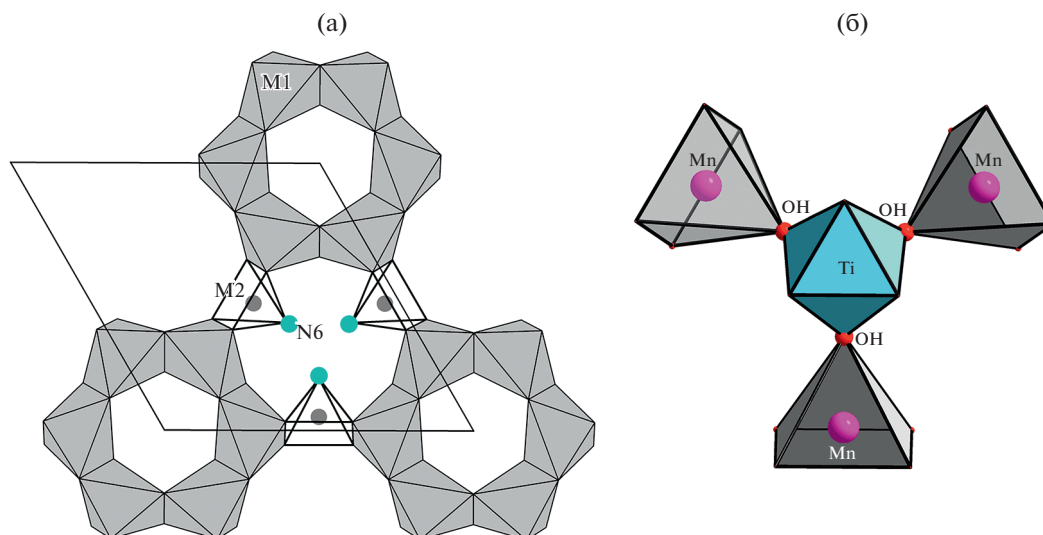


Рис. 2.  $M2$ -позиция между октаэдрами шестичленных колец (а) и связь  $M2$ -пятивершинника и  $M3$ -октаэдра в структуре гидратированного образца 3397 (б).

щую вершину  $OH5$  образуют катионный кластер  $[TiMn_3]$  (рис. 2б).

Крупные катионы заполняют пять цеолитоподобных полостей каркаса, в которых  $N$ -позиции (кроме  $N1$ ) расщепляются на несколько позиций, отстоящих друг от друга на коротких расстояниях. Пределы расстояний между расщепленными позициями:  $N2a$ ,  $N2b$  и  $N2c$  – 0.20(2)–0.73(2);  $N3a$ ,  $N3b$ ,  $N3c$  и  $N3d$  – 0.43(1)–0.91(3);  $N4a$ ,  $N4b$  и  $N4c$  – 0.38(2) и 0.56(2);  $N5a$ ,  $N5b$  и  $N5c$  – 1.09(9)–1.57(2) Å.

Атомы Na целиком занимают позицию  $N1$  в восьмивершиннике с расстояниями до анионов 2.36(1)–2.92(1) Å, в то время как остальные позиции  $N2$ –5 формируют шести-, семи- и восьмивершинники, заполненные статистически атомами Na, K, Ba, Sr, Ce и  $H_3O$  (табл. 4).

В данном образце, как и в других “Н-эвдиалитах” с отношением  $H_3O/Na > 1$ , оксониевые группы компенсируют дефицит заряда крупных катионов вплоть до 75–80% (полное замещение катионов  $H_3O^+$ -группами невозможно, так как структура минерала становится нестабильной) [15]. Недавно было установлено, что данные спектроскопии комбинационного рассеяния света подтверждают входение групп  $H_3O^+$  в структуру эвдиалитов в результате их гидролитического преобразования [21].

Анионная позиция  $X1$  расщепляется на две позиции, разнесенные на расстояние 1.06(5) Å и занятые Cl и  $H_2O$  поровну, в то время как позиция  $X2$  расщепляется на три позиции с расстояниями между ними в пределах 0.88(5)–1.7(1) Å и доминированием в них атомов Cl.

Сравнение двух структурных моделей образца 3397 – высокосимметричной и низкосимметричной – показывает, что в целом они не противоречат друг другу. Обе модели с близкими значениями  $R$ -фактора достаточно хорошо соответствуют химическому составу, но различаются деталями распределения катионов по ряду позиций.

Различия касаются как ключевых  $M1$ –3, так и ряда  $N$ -позиций. Так, октаэдрическое шестичленное кольцо в высокосимметричной модели характеризуется единой  $M1$ -позицией смешанного состава (5.71Ca + 0.16Ce + 0.13Mn) с расстояниями  $M1$ –O = 2.28(1)–2.406(6) Å (среднее 2.36 Å), а в рамках низкой симметрии эта позиция разделена на две, формирующие различающиеся по размеру и составу октаэдры. При этом  $M1.1$ -позиция расщепляется на две, а небольшая примесь Sr входит в наиболее заселенную из них  $M1.1a$ .

При отсутствии в “ $R3m$ -модели” кластера  $[TiMn_3]$  позиция  $OH5$  трактуется как  $N6$  (рис. 2а), заполненная  $H_3O$ -группами, в то время как в уточненной модели эта позиция отвечает составу (0.3OH + 0.6 $H_2O$ ), поскольку она служит вершиной Ti-октаэдра и Mn-пятивершинника и статистически Na-пятивершинника (рис. 2б).

Наиболее существенные различия касаются  $N$ -позиций. В “ $R3m$ -модели” они не расщеплены и в основном являются смешанными – заселены крупными катионами, в то время как “ $R3$ -модель” характеризуется более высокой степенью упорядочения этих катионов в расщепленных позициях полостей  $N1$ – $N5$ . По распределению доминирующих  $N$ -катионов обе модели идентичны (рис. 3), однако распределение некоторых примесных катионов в них иное. В частности, в высо-



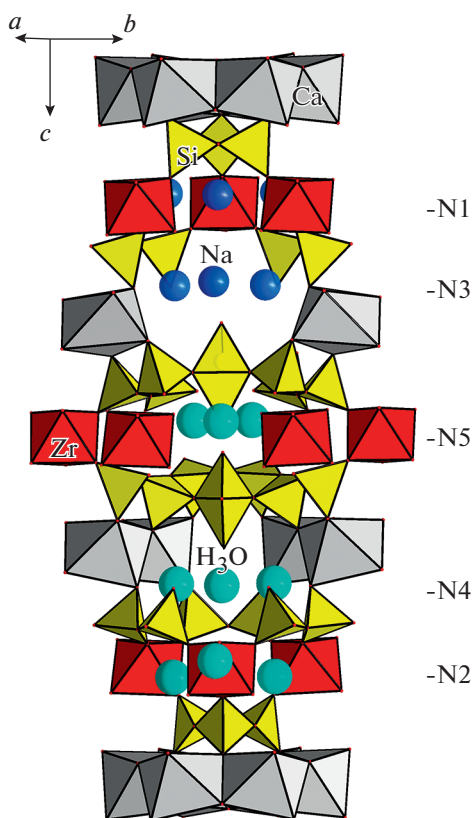


Рис. 3. Общий вид структуры эвдиалита и распределение Na и H<sub>3</sub>O-групп, доминирующих в N-полостях гидратированного образца 3397.

косимметричной модели атомы Ba находятся в позиции N1, а K вместе со Sr – в N3, в то время как в модели с пр. гр. R3 и K, и Ba концентрируются в полости N2, а атомы Sr находятся в полости N4. При этом калий и барий образуют смешанную позицию, а стронций занимает собственную позицию N4a аналогично атомам Се в позиции N3a.

### ВЫВОДЫ

Понижение симметрии от R3m до R3 в гидратированных минералах группы эвдиалита позволяет детализировать структуру, локализовать дополнительные (расщепленные) позиции и уточнить в них распределение элементов с минимальным числом позиций смешанного состава. Недавно в рамках пр. гр. R3 высокая степень “структурной сепарации” химических элементов в расщепленных позициях N1–N5 была установлена для гидратированного аквалитоподобного минерала из Ковдорского массива [22], где крупные катионы Na, K, Ba, Sr, Се и группы H<sub>3</sub>O занимают индивидуальные позиции, формирующие полиэдры соответствующего размера и формы. Такая особенность структуры позволяет считать некоторые минералы группы эвдиалита (наряду с

минералами группы лабунцовита [23]) эффективными “разделителями” щелочных и щелочноземельных катионов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Giuseppetti G., Mazzi F., Tadini C. // *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 1971. V. 16. P. 105.
2. Johnsen O., Ferraris G., Gault R.A. et al. // *Can. Mineral.* 2003. V. 41. P. 785.
3. Johnsen O., Grice J. D. // *Can. Mineral.* 1999. V. 37. P. 865.
4. Shen G., Xu J., Yao P., Li G. // *Mineral. Mag.* 2011. V. 75. P. 2887.
5. Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Верин И.А. // *Кристаллография.* 2009. Т. 54. № 3. С. 446.
6. Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. // *Докл. РАН.* 2010. Т. 432. № 2. С. 106.
7. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. *Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис.* Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.
8. Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V. // *Minerals.* 2020. V. 10. P. 587. <https://doi.org/10.3390/min10070587>
9. Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V. // *Minerals.* 2020. V. 10. P. 720. <https://doi.org/10.3390/min10080720>
10. Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A. // *Can. Mineral.* 1999. V. 37. P. 1111.
11. Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // *Докл. РАН.* 2000. Т. 374. № 3. С. 352.
12. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // *Кристаллография.* 2000. Т. 45. № 4. С. 649.
13. Chukanov N.V., Aksenov S.M., Pekov I.V. // *Can. Mineral.* 2020. V. 58. P. 1. <https://doi.org/10.3749/canmin.2000006>
14. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // *Кристаллография.* 2021. Т. 66. № 6. С. 884.
15. Rozenberg K.A., Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P. // *Eur. J. Miner.* 2005. V. 17. P. 875.
16. Андрианов В.И. // *Кристаллография.* 1987. Т. 32. № 1. С. 228.
17. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // *Кристаллография.* 2002. Т. 47. № 2. С. 267.
18. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Лисицин Д.В. // *Кристаллография.* 2021. Т. 66. № 1. С. 104.
19. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // *Кристаллография.* 2021. Т. 66. № 1. С. 112.
20. Rastsvetaeva R.K. // *Structure Rep.* 2022. V. 67. № 7. P. 1105.
21. Chukanov N.V., Viganina M.F., Rastsvetaeva R.K. et al. // *J. Raman Spectrosc.* 2022. P. 1. <https://doi.org/10.1002/jrs.6343>
22. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Пеков Н.В., Виганина М.Ф. // *Зап. РМО.* 2022. Ч. СЛІ. № 4. С. 87.
23. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // *Кристаллография.* 2022. Т. 67. № 4. С. 507.