

От эвдиалитов к мегаэвдиалитам

Р.К.Расцветаева

С чего все началось...

Среди известных ныне 4 тыс. минералов к числу наиболее удивительных относится цирконосиликат эвдиалит. Он широко распространен во многих регионах мира. Описан почти 200 лет назад, ему посвящены сотни публикаций, но до сих пор он привлекает внимание исследователей. Вряд ли найдется другой такой минерал, который был бы модельным почти для всех аспектов кристаллохимии и по поводу которого не прекращались бы дискуссии. Однако структура эвдиалита многие годы не поддавалась расшифровке. К началу 70-х годов XX в. были решены структуры сотни минералов, а эвдиалит никак не хотел открывать тайну своего строения. Академика Н.В.Белова очень интересовала структура этого минерала (поговаривали, что Николай Васильевич обещал за структуру эвдиалита докторскую степень).

Если принять во внимание примитивность рентгеновского оборудования того времени, то трудности рентгеноструктурного анализа были связаны со сложностью состава эвдиалита и большими размерами его тригональной ячейки. Легендарная Ирина Дмитриевна Борнеман-Старынкевич, высококлассный химик и кристаллохимик, пыталась представить кристаллохимическую формулу эвдиалита без знания его структуры. Однако разнокалиберные гетерова-



Рамиза Кераровна Расцветаева, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии им.А.В.Шубникова РАН. Область научных интересов — структурная минералогия. Наш постоянный автор.

лентные атомы не хотели упаковываться в задаваемые ею рамки. Как выяснилось после расшифровки структуры, такая задача была обречена на неудачу.

Наконец, в 1971 г. в лаборатории рентгеноструктурного анализа Института кристаллографии, возглавляемой Беловым, была решена аспирантом В.М.Голышевым под руководством В.И.Симонова структура эвдиалита из Хибинского массива [1]. В ней все казалось удивительным. Особенно поражали уникальное кольцо из девяти тетраэдров кремния и квадратная позиция железа. Именно с ней Николай Васильевич долго не соглашался и настаивал на проверке результатов, задержав публикацию почти на полгода, и чуть было не лишив свой коллектив приоритета в исследовании эвдиалита. Ведь параллельно структурой этого минерала занимались и итальянские ученые, которые чуть позже опубликовали свои результаты, полученные на образце из Гренландии [2].

Строение эвдиалита Николай Васильевич с присущей ему выразительностью описал следующими словами: «В ромбоэдрической структуре эвдиалита вдоль весьма большого периода $c = 30.018 \text{ \AA}$ 12 разделенных атомами кислорода этажей распадаются на три слюдоподобных пакета, в которых сердечник из Zr(+Na)-октаэдров с обеих сторон одет кремнекислородной броней, разорванной на кольца: тройные $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ и девятёрные $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$. Как и в слюдах, между пакетами сосредоточены крупные катионы Са в октаэдрах, которые объединяются в шестерные кольца...» [1].

Расшифровав структуру, оба коллектива утратили интерес к этому минералу. Ушедшие из жизни и ныне здравствующие авторы первой структурной работы больше не возвращались к эвдиалиту. Получив ответ на вопрос, как размещаются основные элементы — Na, Zr, Si, Ca и Fe, они полагали, что остальные элементы в виде приме-

сей входят в те же позиции. Их не смутило различие в симметрии независимо полученных моделей ($R\bar{3}m$ и $R-3m$), а также вхождение в середину девятенных колец у одних авторов дополнительных (25-го и 26-го) атомов Si, а у других — дополнительного (четвертого) атома Zr. Впрочем, Белов был уверен в ошибке итальянских коллег. По его мнению, Г.Джузеппетти «обокрал сам себя», когда рассчитал состав на 24 атома кремния, и таким образом компенсировал недостающие 25-й и 26-й Si с помощью Zr. Трудно предположить, что Николая Васильевича все устраивало в структуре эвдиалита, но попыток ее пересмотра или хотя бы уточнения при его жизни не предпринималось.

И лишь спустя 15 лет мы уточнили структуру эвдиалита близкого состава [3], используя усовершенствованную к тому времени технику (автоматический дифрактометр). Результаты оказались ошеломляющими. К 37 найденным ранее позициям в цеолитной части добавилось больше 20 новых. Многие из них находились на близком расстоянии друг от друга и заполнялись частично, а распределение атомов в них было статистическим. Получалось, что большая часть примесей не вошла в установленные ранее позиции, а заняла свои собственные. Мне довелось выступить в Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ) с докладом о новых данных по структуре эвдиалита. Нашим результатам не поверили, а И.М.Руманова (физик-кристаллограф, непререкаемый авторитет для минералогов) выступила с критикой доклада. Ее приговор прозвучал, как выстрел: «Такого не может быть!». И все же это была победа... Минералогии снова заинтересовались структурой эвдиалита. Некоторые припомнили, что в их коллекциях есть образцы с оригинальными составами и захотели по-

нять, как разные элементы распределялись по структурным позициям. Так началась новая эпоха в изучении эвдиалитов...

А сколько всего эвдиалитов?

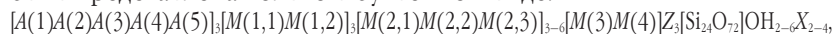
Ни один минерал не может вместить треть таблицы Менделеева. Но кто сказал, что эвдиалит один? Даже при первом взгляде на россыпь его кристаллов поражает разнообразие формы и цвета. Есть кристаллы крупные, прозрачные, с блестящими гранями, розовые и пурпурно-красные (из-за них эвдиалит и получил свое второе название «саамская, или лопарская кровь»). Другие мелкие, бесформенные мутноватые зерна, лимонно-желтые, бурые и желто-бурые. Встречаются зеленые, лиловые, фиолетовые, бесцветные и даже черные. Эвдиалит разнообразен и по другим свойствам. Он бывает оптически положительным или отрицательным, одноосным или аномально двуосным ($2V$ до 15°), электромагнитным или пьезоэлектрическим. Даже в одном зерне свойства могут меняться секториально или концентрически зонально.

И все же часть ученых считала и продолжает считать эвдиалит одним минеральным видом, а многообразные индивиды — его разновидностями. Их убеждения основаны на общем структурном сходстве этих минералов.

С расшифровкой структуры стала понятна причина сложного и изменчивого химического состава эвдиалита, который поглощает из раствора самые разные элементы с валентностью от 1 до 6. Эвдиалит по праву можно считать минералом-ловушкой или минералом-капканом. Его уникальное девятенное кольцо из кремнекислородных тетраэдров устроено так, что каждый третий тетраэдр развернут в середину кольца. В результате вместо круглой дырки получается треугольная — удобная для размещения дополнительных тетраэдров и некрупных октаэдров. Эти тетраэдры и октаэдры нанизываются на кристаллографическую ось третьего порядка, как бабочки на иголку. На эту же ось нанизаны молекулы воды, хлор, фтор и анионные группировки CO_3 , SO_4 , PO_4 (а иногда избыточные SiO_4 -тетраэдры). Получается, что, будучи силикатом, эвдиалит отбирает строительные кирпичики у карбонатов, сульфатов и фосфатов (на всякий случай — в хозяйстве все пригодится).

Вторая ловушка — квадратная щель в месте сближения шестерных колец. Она напоминает паутину, натянутую на два ребра соседних Ca-октаэдров, в которую попадают атомы железа, натрия и ряд других элементов. И если атомы оказываются не в центре квадрата, то располагаются рядом по обе его стороны, привлекая дополнительные анионы, достраивающие квадрат до пяти- или шестивершинников.

Разнообразие составов в эвдиалите не укладывается в упрощенную формулу $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{O},\text{OH})_2\text{Cl}_2$, и на сегодняшний день общая для всех эвдиалитов кристаллохимическая формула может быть представлена только в буквенном виде:



где за каждой буквой стоит не один элемент, а группа элементов:

$A = \text{Na}, \text{K}, \text{Sr}, \text{REE}, \text{Ba}, \text{Mn}, \text{H}_2\text{O}$;

$M(1,1), M(1,2) = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{REE}, \text{Na}, \text{Fe}$;

$M(2,1) = \text{Fe}, \text{Na}, \text{Zr}, \text{Ta}$;

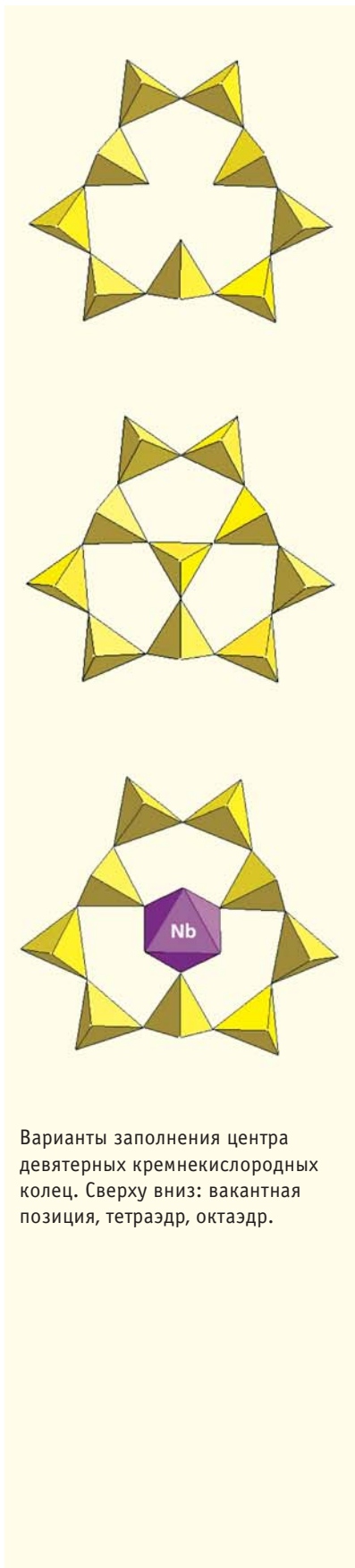
$M(2,2), M(2,3) = \text{Mn}, \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ba}, \text{H}_2\text{O}$;

$M(3), M(4) = \text{Si}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{W}, \text{Na}$;

$Z = \text{Zr}, \text{Ti}$;

$X = \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}, \text{F}, \text{CO}_3, \text{SO}_4$.

В одной ячейке помещаются три таких состава (формульных единиц), а набор элементов индивидуален для каждого образца.



Причем позиции с определенным набором элементов часто представляют собой группу подпозиций, расположенных на коротких расстояниях друг от друга. В некоторых позициях, являющихся ключевыми, концентрируются видообразующие элементы и осуществляются основные процессы изоморфизма и упорядочения.

Разнообразие составов дает возможность выделить наиболее яркие экземпляры в самостоятельные минеральные виды. Наше структурное исследование первой же коллекции образцов не оставило сомнений в том, что мы имеем дело с разными минералами. Но минералогии по-прежнему пребывали в плену представлений о том, что эвдиалит — единый «минерал с переменным составом и структурой». И только коллектив зарубежных исследователей (О.Йонсен, Дж.Грайс и Р.Голт) быстро оценил потенциальные возможности эвдиалита и за короткий срок с 1998 по 2006 г. открыл и утвердил шесть минеральных видов в этой группе. Их пример вдохновил некоторых российских ученых, и они догнали, а потом и перегнали зарубежных конкурентов. На счету одного лишь А.П.Хомякова (в тандеме с автором статьи) 12 минералов группы эвдиалита.

Выделение минерального вида невозможно без определения структуры (лишь в виде исключения принимаются как рассмотрение заявки на открытие минерала, по каким-либо причинам не содержащие результаты рентгеноструктурного анализа). Однако некоторые исследователи полагают, что «фантастические успехи кристаллохимии» используются не во благо минералогии, а во вред, поскольку приводят к чрезмерному росту минеральных видов. Но почему их не может быть много? Ведь синтетических соединений более 3 млн, и никто по этому поводу не сокрушается, а 4 тыс. минералов вызывают раздражение. Аргументы в пользу увеличения или уменьшения числа минеральных видов вообще, и в группе эвдиалита в частности, приводились обеими сторонами в дискуссии на страницах журнала «Природа» [4–8].

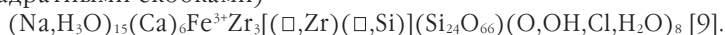
Сейчас семейство, возглавляемое эвдиалитом, насчитывает более 20 химически и структурно индивидуальных представителей. Среди них и открытые Хомяковым минералы с удвоенной ячейкой — мегаэвдиалиты, которые он выделил во «вторую главу кристаллохимии эвдиалитов» по аналогии с известной книгой Белова «Вторая глава кристаллохимии силикатов». Прежде чем приступить к описанию мегаэвдиалитов, мы рассмотрим несколько представителей «первой главы», т.к. эвдиалиты с типовой ячейкой могут служить фрагментами при формировании эвдиалитов с удвоенной ячейкой. Более подробную информацию об этих минералах и ссылки на оригинальные публикации можно найти в подробном обзоре [9].

Первая глава кристаллохимии эвдиалитов

Состав и форма вхождения химических примесей в структуру минерала непосредственно зависит от условий его образования. Поэтому кристаллохимические различия минералов группы эвдиалита важны для генетических реконструкций в минералогии. В силу своего устройства эвдиалит чутко реагирует на изменение минералообразующей среды и является прежде всего индикатором ее физико-химических условий. Для выделения минеральных видов в группе, возглавляемой эвдиалитом, действует обычная практика, при которой один из элементов должен быть доминантным в своей позиции. В структуре эвдиалита можно выделить четыре ключевые для видообразования области.

Одна из важных ключевых позиций находится в середине девятнерных колец. В обоих кольцах она занята кремнием (типовой эв-

диалит) или цирконием (эвдиалит Джузеппетти), а чаще комбинированно — ниобием и кремнием или титаном и кремнием и т.д. И очень редко одна или обе позиции преимущественно вакантны, как в **икраните** (в формуле соответствующие позиции выделены квадратными скобками)



Атомы Nb в центре девятимерного кольца — характерная особенность **кентбруксита**



изученного группой Йонсена минерала из Восточной Гренландии [9]. Но доминирование ниобия в этой позиции характерно не только для кентбруксита. Еще по крайней мере девять минералов имеют в центре одного из девятимерных колец Nb-октаэдр. Судьбу минерала в таких случаях решает комбинация из элементов в двух или нескольких ключевых позициях.

Вторая ключевая область — квадрат и позиции, расположенные в нем и по обе стороны от него. Здесь возможны варианты заселения середины квадрата атомами Fe или Na и пятивершинников и октаэдров — атомами Mn, Fe и др. Часто все варианты статистически присутствуют в одном минерале с разной степенью доминирования элементов в той или иной позиции.

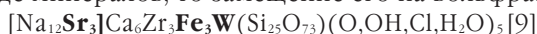
Сочетание Nb в октаэдре с Fe-пятивершинником отличает **георгбарсановит**



от кентбруксита. Среди эвдиалитов с высоким содержанием Nb георгбарсановит выделяется своими пьезоэлектрическими свойствами. Полную драматизма историю, связанную с открытием, дискредитацией и реабилитацией этого минерала, мы уже рассказывали на страницах «Природы» [10].

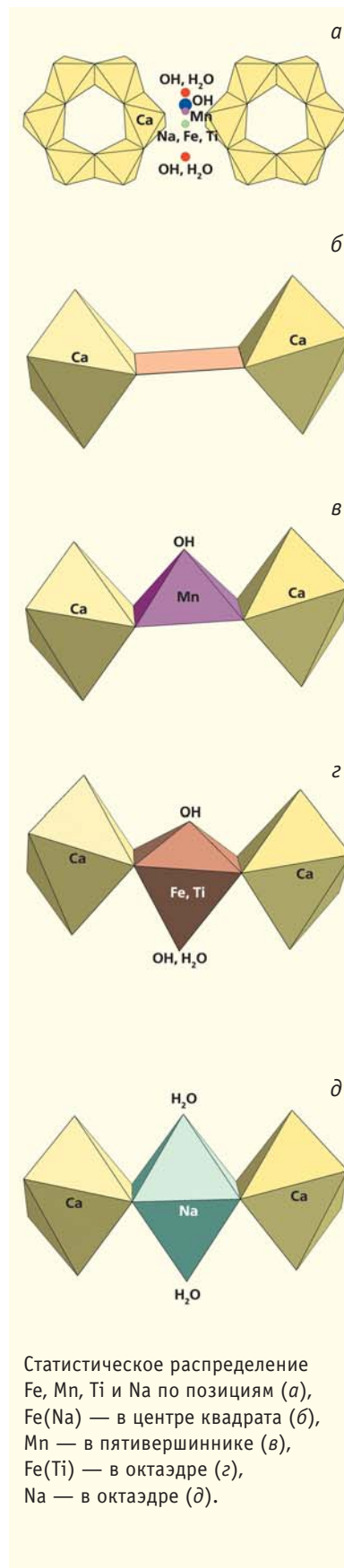
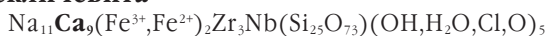
Сочетание Nb с Mn наблюдается и в минерале **андриановите**, названном в честь Валерия Ивановича Андрианова, известного российского математика-кристаллографа, создателя системы программ для структурного исследования минералов с большим числом атомных позиций переменного состава. Кристаллы андриановита найдены в Хибинах и изучены Хомяковым [11]. Структура в целом близка к структуре минералов, в которых осевой октаэдр Nb сопряжен с тремя Mn-пятивершинниками. Уникальная особенность андриановита — доминирование K в ключевой позиции A(4), наиболее изоморфоемкой среди пяти крупнокатионных A-позиций. В родственных же минералах она Na-доминантная или чисто натриевая.

Если ниобий в центре девятимерного кольца присутствует в целом ряде минералов, то замещение его на вольфрам в **хомяковите**



стало для группы Йонсена полной неожиданностью. Вторая неожиданность — одновременное замещение натрия стронцием, в то время как эти элементы редко сопровождают друг друга в природе. Атомы W и Sr представлены столь существенно, что доминируют в соответствующих позициях Nb и Na.

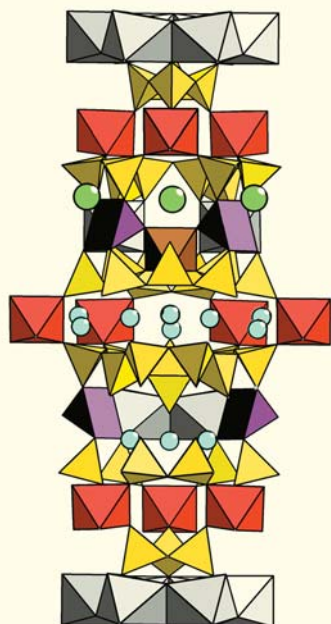
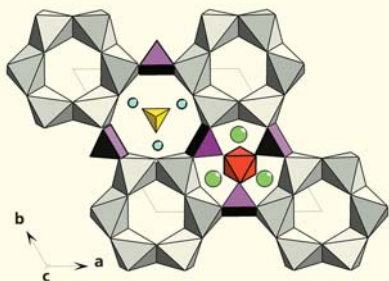
Из пяти Na-позиций наиболее изоморфоемкие — A(3) и A(4), прилегающие сверху и снизу к шестерным кольцам из Ca-октаэдров. Такие крупнокатионные позиции могут рассматриваться как ключевые для примесных элементов K, Sr, Ba, Mn, REE. Туда может входить и Ca. Когда его больше, чем требуется для заполнения октаэдров шестерного кольца (>6 атомов), он объединяет шестерные кольца в кальциевый слой, располагаясь в полиэдре A(3) структуры **фекличевита**



* Здесь и далее формулы даются в упрощенном виде с исключением всех примесных элементов, кроме доминирующих в каждой изоморфной группе.

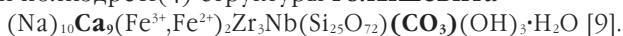


Андриановит (желтая краевая каемка толщиной 0.1—1 мм) в сростании с эвдиалитом (малиново-красный кристалл размером 1—2 см в поперечнике).
Фото А.П.Хомякова

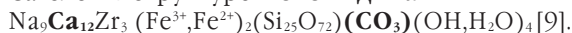


Кластер из Nb-октаэдра и трех Mn-пятивершинников и примыкающие к нему атомы К в структуре андриановита (вверху) и структура андриановита вдоль оси Z.

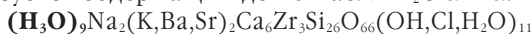
или полиэдре A(4) структуры **голышевита**



Если же Ca очень много (>10 атомов на формульную единицу), то он входит в обе ключевые A-позиции и образует двойной Ca-слой в структуре **моговидита**



Особую подгруппу составляют гидратированные минералы. Эвдиалиты формируются в высокощелочных породах на ранней (щелочной) стадии и содержат в больших количествах натрий. На более поздней стадии (с понижением температуры) высокощелочные условия минералообразования сменяются менее щелочными с последующим переходом в стадию кислотного выщелачивания. При этом эвдиалиты практически полностью теряют натрий и подвергаются гидратации. Наибольшей гидратированностью характеризуется содержащий до 10 мас. % H_2O **аквалит**

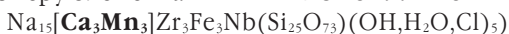


из Инаглинского массива Южной Якутии [12]. Он отличается нетипичной бледно-розовой окраской и пониженной плотностью. Однозарядные группы H_3O^+ замещают натрий в крупнокатионных A-позициях. Полное замещение Na-катионов на H_3O^+ , по-видимому, невозможно, так как может привести к дестабилизации и аморфизации структуры.

Долгое время минералоги не могли свыкнуться с мыслью о замене натрия на оксоний. И до сих пор вхождение оксониевых групп в структуру эвдиалита является дискуссионным (хотя иногда подтверждается ИК-спектрами). Рентгеноструктурным анализом мы определяем только позицию кислорода, а найти три атома водорода вокруг него (что было бы прямым доказательством существования оксония) в структуре эвдиалита пока не получается. Вместе с тем традиционно принято считать, что натрий замещается нейтральными молекулами H_2O с параллельной заменой атомов кислорода на OH-группы. В структуре эвдиалита такая схема изоморфизма не оправданна. Декатионирование приводит к уменьшению числа положительных зарядов, а компенсация их нехватки с помощью присоединения протонов к атомам кислорода в каркасе затруднительна. Образование более крупных однозарядных группировок типа $(\text{H}_5\text{O}_2)^+$, по стереическим соображениям, также исключается.

Еще сравнительно недавно считалось, что процессы изоморфизма и упорядочения протекают только в цеолитных полостях структуры, в то время как каркас, в состав которого входят Si, Zr и Ca, остается устойчивым фрагментом. Однако новые находки показали, что в эвдиалитах неизменны по составу лишь SiO -кольца, а в остальных позициях каркаса возможны изоморфные замещения.

Например, шестичленные кольца — единственный относительно жесткий фрагмент структуры эвдиалита, состоящий из реберно-сочлененных октаэдров Ca. Если Ca меньше шести атомов, кольцо не исчезает, а его октаэдры заполняются другими подходящими по размеру элементами — Mn в **онейллите**



или Fe в **раслаките**



Оставаясь доминирующим в одной тройке октаэдров, Ca оказывается в подчиненном количестве во второй. Возможно также вытеснение Ca из обоих независимых октаэдров с замещением его Mn — в одном или Na — в другом, как это недавно установлено в **воронковите**



При любом сочетании разнообъемных октаэдров шестерное кольцо (а вместе с ним и вся структура) теряет плоскость m , и симметрия понижается до $R\bar{3}$.

Этот далеко не полный обзор дает представление о химическом и структурном разнообразии представителей группы эвдиалита. Нет сомнений, что мы имеем дело с полноценными минеральными видами. Однако должно соблюдаться одно важное условие — новый элемент (сколько бы его ни было) не должен «размазаться» по нескольким позициям, а обязан сконцентрироваться хотя бы в одной из них. Иначе у образца нет шансов стать самостоятельным минеральным видом при всех прочих благоприятных условиях. И понятно, что без рентгеноструктурного анализа предсказать поведение элемента в структуре невозможно.

Так минералогия в содружестве с кристаллохимией осуществила прорыв в открытии новых минералов среди относительно мелких и редко встречающихся кристаллов, которые иллюстрируют концепцию неограниченности числа минеральных видов. И очередное достижение минералогии и кристаллохимии — открытие мегаэвдиалитов.

Вторая глава кристаллохимии эвдиалитов

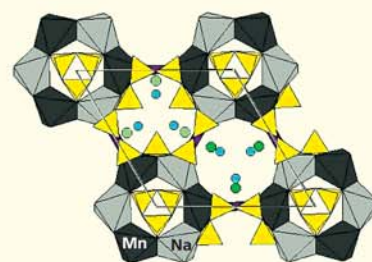
Мегаэвдиалиты, обнаруженные сравнительно недавно в Хибино-Ловозерском комплексе Хомяковым, отличаются от эвдиалитов «первой главы» высокоупорядоченной структурой с удвоенным периодом *c* и модулярным характером строения.

Отыскать в природе столь экзотические образцы, визуально и по оптическим свойствам не отличающиеся от обычных, не всем под силу. Да и на порошковой рентгенограмме не всегда регистрируются отражения, удваивающие параметр *c* элементарной ячейки минерала. Здесь нужны огромный опыт и интуиция, а такое сочетание уникально, как и сам минерал. Основной открыватель мегаэвдиалитов — Александр Петрович Хомяков. Ему удалось прямо в поле распознать (или по крайней мере заподозрить) необычные эвдиалиты по целому ряду признаков — местонахождению образца, ассоциации с другими минералами и др. И все же последнее слово остается за рентгеноструктурным анализом.

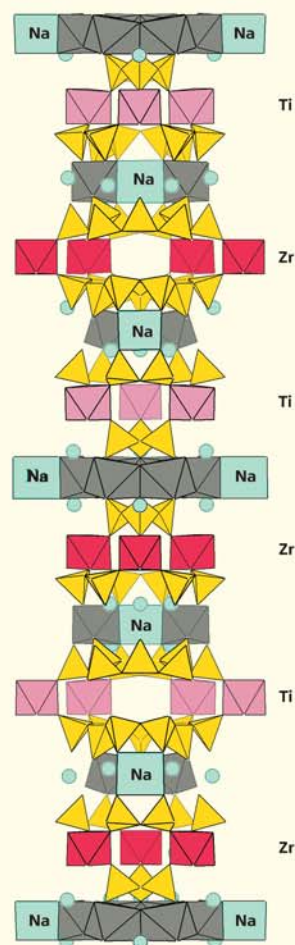
Структура любого эвдиалита состоит из одинаковых блоков толщиной 10 Å, каждый из которых содержит четыре слоя (Ca—Si—Zr—Si) и трижды повторяется по закону *R*-решетки. В случае каких-либо изменений в одном из них, исходный блок объединяется с измененным в восьмислойный блок толщиной 20 Å и становится исходным для мегаэвдиалита при троекратном повторении *R*-трансляцией. Таким образом, поскольку в удвоенной ячейке продолжает «работать» *R*-трансляция, мегаэвдиалиты нельзя считать сверхструктурами в обычном смысле слова, когда кратное увеличение параметра обусловлено «сбоем» трансляции за счет сдвига (или замещения) одного или нескольких атомов в исходной ячейке. В данном случае удвоение *c*-периода имеет иную природу.

Происхождение мегаэвдиалитов до сих пор не совсем ясно. Возможно, некоторые из них инкорпорируют в своем развитии более простые «материнские» протоструктуры. Во всяком случае, потенциально любой из эвдиалитов «первой главы» может послужить модулем при образовании мегаэвдиалита, и теоретически вероятны любые комбинации из уже известных или гипотетических эвдиалитов с типовой ячейкой. Однако пока что найденные комбинации ограничены, главным образом, тремя минералами — собственно эвдиалитом, кентбрукситом и аллуайвитом. При этом нужно иметь в виду также, что модули лишь относительно соответствуют тем или иным прототипам, а абсолютного тождества нет.

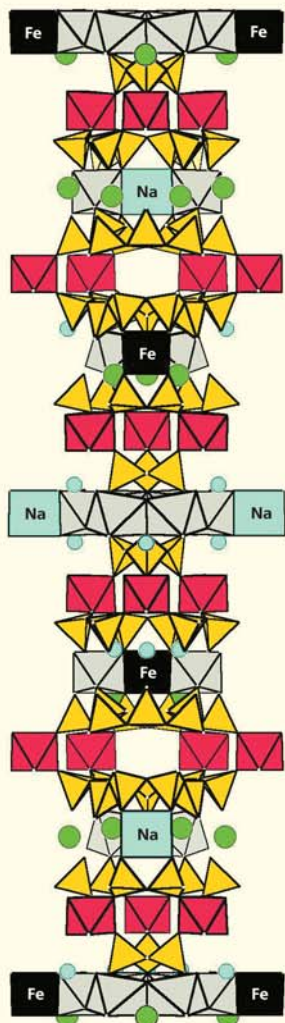
Долгое время члены Комиссии по новым минералам и названиям минералов Международной минералогической ассоциации



Замена атомов Ca на Mn и Na в структуре воронковита.



Чередование Zr и Ti в каркасе структуры дуалита.



Чередование Na с Fe в квадрате в структуре расцветаевита.

(КНМН ММА) не придавали значения факту удвоения ячейки эвдиалита и не признавали за мегаэвдиалитами права на выделение среди них самостоятельных минеральных видов. Около 20 лет назад Хомяков нашел первый минерал с удвоенной ячейкой, названный **аллуайвитом** по месту находки на горе Аллуайв в Ловозерском массиве [14]. Аллуайвит был утвержден Комиссией без возражений только потому, что это титановый, а не циркониевый минерал. Однако последующие образцы с удвоенной ячейкой Комиссия встретила настороженно: ведь простое удвоение периода не может быть основанием для выделения нового вида. Комиссия приостановила свою работу по рассмотрению новых минералов группы эвдиалита, и посланные в 2000 г. заявки на расцветаевит и лабиринтит (а также нескольких минералов с типовыми ячейками) дожидались утверждения два года. Приняв во внимание модулярную природу мегаэвдиалитов, состоящих из фрагментов эвдиалитов с типовой ячейкой, в 2003 г. специальный Подкомитет по номенклатуре минералов при КНМН ММА разработал соответствующую номенклатуру [15], после чего в одной только России были утверждены сразу шесть новых минеральных видов, включая мегаэвдиалиты расцветаевит и лабиринтит.

На сегодняшний день утверждено четыре минеральных вида среди мегаэвдиалитов, в то время как всего найдено и изучено 10 эвдиалитов (см. таблицу) с удвоенной ячейкой [16].

Если для большинства эвдиалитов «первой главы» характерны ацентричные тригональные группы $R\bar{3}m$ и $R\bar{3}$, а $R\bar{3}m$ и $R\bar{3}$ встречаются значительно реже, то для мегаэвдиалитов доля последних существенно возрастает, и минералы с центром симметрии составляют 40% от общего числа мегаэвдиалитов. Скорее всего centrosymmetrichность структуры повышает устойчивость мегаэвдиалитов с сильно вытянутой ячейкой (соотношение осей $c/a \sim 5$).

Зарубежные коллеги не нашли и не изучили ни одного минерала такого рода. При этом они сетуют на то, что структура некоторых образцов эвдиалита по непонятным причинам не поддается уточнению. Дело, возможно, в том, что они пропустили удвоение ячейки. Другая причина (в случае высококремнистых образцов с типовой ячейкой) — необоснованно навязанный центр симметрии.

Кристаллохимические предпосылки удвоения c -параметра в эвдиалитах достаточно разнообразны, и теоретически удвоить ячейку можно в любом образце. Однако на практике, даже если дифрактометр фиксирует некоторое количество удваивающих рефлексов, необходимо, чтобы они были достаточно сильными, а их число до-

Таблица

Тригональные цирконо- и титаносиликаты группы эвдиалита с удвоенной ячейкой

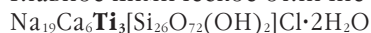
Минерал	Параметры, Å		Пространственная группа
	a	c	
Аллуайвит	14.046(2)	60.60(2)	$R\bar{3}m$
Дуалит	14.153(9)	60.72(5)	$R\bar{3}m$
Расцветаевит	14.249(1)	60.969(7)	$R\bar{3}m$
Лабиринтит	14.239(1)	60.733(7)	$R\bar{3}$
Центросимметричный лабиринтит	14.243(3)	60.907(8)	$R\bar{3}m$
Гипермарганцевый эвдиалит	14.179(1)	60.67(1)	$R\bar{3}m$
Гидратированный эвдиалит-I	14.266(1)	60.33(1)	$R\bar{3}m$
Гидратированный эвдиалит-II	14.254(1)	60.33(1)	$R\bar{3}$
Минерал 1408	14.223(1)	60.784(3)	$R\bar{3}m$
Минерал 3765	14.217(1)	60.798(3)	$R\bar{3}m$

В скобках приводится точность определения последнего знака.

статочно большим, иначе найденное упорядочение примесей по позициям будет недостаточно достоверным. Поэтому зачастую мы вынуждены пренебрегать подобными рефлексам и работать с типовой ячейкой, а «истинными» мегаэвдиалитами считать минералы с существенно упорядоченными структурами и достоверно удвоенными ячейками.

Формирование высокоупорядоченных структур в эвдиалитах обусловлено изоморфизмом, либо ориентацией тетраэдрических фрагментов, либо тем и другим, как в случае упомянутого выше алуайвита.

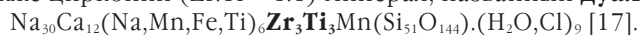
Главное химическое отличие алуайвита



от других членов группы эвдиалита — полное отсутствие циркония и железа. Замена циркония на титан — пример редкого изоморфизма, и алуайвит, оставаясь в рамках структурного типа эвдиалита, стал конечным титановым членом эвдиалитового ряда. Бесцветность кристаллов алуайвита можно объяснить его безжелезистостью, а центросимметричность его структуры исключает возможность пьезоэффекта. При избытке Na и в отсутствии Fe стало возможным размещение части атомов Na в плоском квадрате, что ранее в эвдиалитах не фиксировалось. Эта позиция дополняется двумя другими по обе стороны от квадрата, где атомы Na располагаются в семивершинниках. И такая линейная группировка $\text{Na}^{\text{VII}}\text{-Na}^{\text{IV}}\text{-Na}^{\text{VIII}}$ (здесь и далее римскими цифрами обозначены координационные числа катионов) стала своеобразной визитной карточкой алуайвита. Но главное отличие алуайвита от других эвдиалитов — удвоение *c*-параметра. Основная причина такого удвоения — высокая кремнеземистость алуайвита в сочетании с ориентационным упорядочением встроенных в девятёрные кольца дополнительных 25- и 26-го Si-тетраэдров. В одном кольце дополнительный Si-тетраэдр ориентирован так же, как и основные тетраэдры кольца, а в другом — в противоположную сторону.

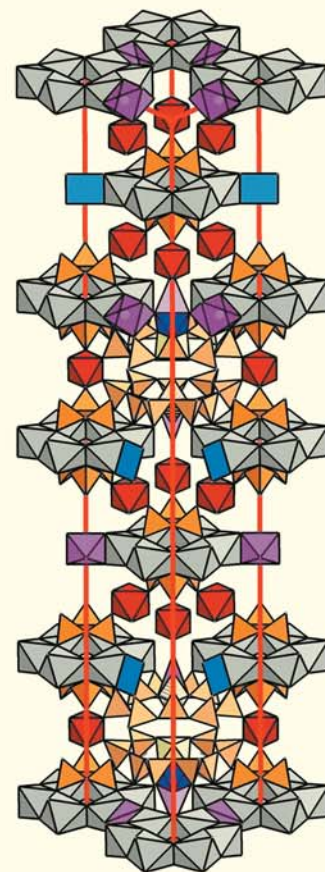
Один из руководящих работников очередного ООО, недавно созданной «Mineral group», ознакомившись с научными публикациями по минералам группы эвдиалита, позвонил мне. Он был всеерьез обеспокоен возможностью наткнуться при разработке «эвдиалитового» циркониевого месторождения на «алуайвитовое» титановое. И успокоился, когда уяснил, что такая вероятность очень мала, поскольку алуайвит очень редкий минерал. Вместе с тем, кроме алуайвита, есть ряд минералов, в той или иной степени обогащенных титаном.

Наряду с алуайвитом на той же горе Алуайв Ловозерского массива обнаружен еще один существенно титановый, но содержащий также цирконий ($\text{Zr}:\text{Ti} = 1:1$) минерал, названный **дуалитом**

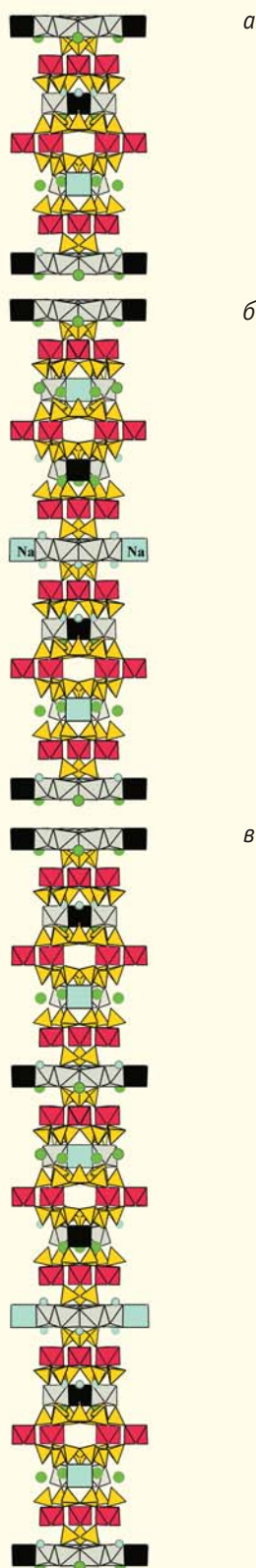


Кристаллы лимонно-желтого цвета, промежуточные по составу между алуайвитом и эвдиалитом. Изоморфизм Zr и Ti в природе встречается крайне редко, но в дуалите оба элемента представлены поровну, с чередованием их вдоль длинной трансляции, что и стало причиной удвоения ячейки.

Однако сам факт присутствия существенной примеси титана не гарантирует удвоения ячейки. В высокотитановом образце, представленном нам для исследования Н.В.Чукановым, при соотношении $\text{Zr}:\text{Ti} = 1.9:1.2$ есть предпосылки для их упорядочения. Однако, как показывают результаты рентгеноструктурного анализа, атомы титана «размазались» по четырем позициям — в октаэдре Zr (совместно с Nb), рядом с квадратом (совместно с Fe, Na и Mn) и в двух позициях в центре девятёрного кольца (совместно с Si), — не доминируя ни в одной из них [18]. Таким образом, ожидаемое удвоение ячейки не реализовалось.



Чередование Na-квадрата с Mn-пятивершинником в структуре гипермарганцевого эвдиалита.



Типовые эвдиалиты (а), мегаэвдиалиты (б) и гипотетические гиперэвдиалиты с утроенной ячейкой (в).

Вместе с тем намного меньшее содержание Ti в высоконатриевом **лабиринтите**



(соотношение $\text{Zr}:\text{Ti} = 5.9:0.52$) привело к удвоению ячейки. Лабиринтит найден Хомяковым на горе Ньюоркпахк Хибинского массива и получил свое название из-за необычайно сложной структуры, элементарная ячейка которой с учетом пониженной симметрии $R3$ содержит почти 800 атомов, распределенных по более чем 100 кристаллографическим позициям [19]. Решающим фактором, удваивающим ячейку, стало то обстоятельство, что титан концентрируется в одном модуле и доминирует в позиции $M(3)$ в центре одного девятиугольного кольца. В другом же модуле центр обоих колец занят Si-тетраэдрами. Титансодержащий модуль характеризуется также наличием Na в планарной координации и по этому признаку является аллуайтовым. Второй модуль содержит железо в пятивершиннике, что сближает его с георгбарсановитом, а присутствие K в крупнокатионной $A(3)$ -позиции — с расцветаевитом.

Но чаще всего причина удвоения c -периода — не связанное с титаном упорядочение катионов в ключевых гомологических позициях. Пример тому **расцветаевит**



— красновато-розовый минерал, характерный для обогащенных калием ультраагпаитовых пегматитов Хибинского массива [20]. Он обнаружен Хомяковым на горе Расвумчорр. Уникальные диагностические признаки, отличающие расцветаевит от других эвдиалитов, — ярко выраженные ионообменные свойства и легкая гидратируемость; а кристаллохимические факторы, удваивающие ячейку, — упорядочение железа и натрия (с калием) по модулям на разных этажах. Для одного модуля характерно полное отсутствие железа — позиция квадрата занята Na с доминированием четырех атомов калия по обе стороны от квадрата. Атомы железа целиком сосредоточены во втором модуле, где они распределены как в квадрате, так и рядом с ним в пятивершиннике (но при доминировании Mn). Таким образом, в структуре расцветаевита статистически присутствуют три модуля с характерными признаками аллуайвита (линейная группировка K-Na-K), эвдиалита (железо в планарной координации) и кентбруксита (Mn-пятивершинник), а содержание каждого модуля составляет 50, 40 и 10% соответственно.

Кристаллохимические особенности расцветаевита Хомяков связывает со специфическими условиями его образования. Предполагается, что расцветаевит кристаллизуется не из расплавов или растворов, а «путем твердофазных превращений соответствующих минералов-предшественников (протофаз), от которых новообразованные фазы наследуют особенности состава и структуры» [20]. Расцветаевит, по определению Хомякова, относится к «особой генетической группе трансформационных минеральных видов».

Еще один минерал — **гипермарганцевый эвдиалит**



— пока не прошел процедуру утверждения в качестве самостоятельного минерального вида, хотя по оригинальности своих кристаллохимических свойств он не имеет аналогов среди мегаэвдиалитов [21]. Марганец относится к числу примесных элементов в минералах данной группы, однако в некоторых образцах он может содержаться до трех (и даже более) атомов на формульную единицу ($Z = 3$) и доминировать в ряде ключевых позиций. Повышенное содержание марганца (более 11 атомов на удвоенную ячейку) при крайне низком содержании железа найдено в одном из образцов Ловозерского массива. Мы дважды исследовали этот минерал. Первая попытка, предпринятая в рамках обычной для эвдиалитов

ячейки, успехом не увенчалась. И только удвоение ячейки позволило определить структуру в деталях. На одном этаже в квадрате доминирует натрий (аллуайвитовый модуль), а на другом, рядом с квадратом (в пятивершиннике), преобладает марганец (кентбрукситовый модуль), что и стало главной причиной удвоения ячейки.

И чем пока еще не кончилось...

Опасения ряда исследователей насчет чрезмерного разрастания кадастра минеральных видов в группе эвдиалита вряд ли оправданы. Хотя, как уже отмечалось, потенциальные возможности видообразования эвдиалита практически исчерпаемы, число минеральных видов ограничено возможностями минералогов найти что-либо новое среди визуально од-

нотипных зерен. После 10-летнего бума, когда в данной группе было открыто 22 минерала, наступило относительное затишье. Открытия продолжают, но не столь интенсивно и в основном силами отечественных ученых. Причем группа эвдиалита пополняется минералами не только с типовой, но и удвоенной ячейкой. Мегаэвдиалиты не так широко распространены в природе, как эвдиалиты, для их образования нужны специфические условия. Однако открытие новых представителей «второй главы кристаллохимии эвдиалитов» дело времени. Более того, мы предполагаем, что ячейка эвдиалита может утроиться. Кристаллохимических запретов на образование гиперэвдиалитов нет. Они будут состоять из трех модулей, в пределах каждого из них возможны свои смешанные каркасы.

Нельзя исключать возможность аллуайвитового аналога гиперэвдиалита с полностью титановым каркасом $\{Ti_9[Si_9O_{27}]_6[Si_3O_9]_6\}^{-108}$. Для титансодержащих циркониевых минералов при условии упорядочения Zr и Ti возможно чередование эвдиалитовых и аллуайвитовых каркасов в последовательности $\{Zr_3[Si_9O_{27}]_2[Si_3O_9]_2\}^{-36}$ - $\{Zr_3[Si_9O_{27}]_2[Si_3O_9]_2\}^{-36}$ - $\{Ti_3[Si_9O_{27}]_2[Si_3O_9]_2\}^{-36}$ или $\{Zr_3[Si_9O_{27}]_2[Si_3O_9]_2\}^{-36}$ - $\{Ti_3[Si_9O_{27}]_2[Si_3O_9]_2\}^{-36}$ - $\{Ti_3[Si_9O_{27}]_2[Si_3O_9]_2\}^{-36}$. В циркониевых (как и титановых) гиперэвдиалитах можно ожидать упорядочения Na и Fe в квадрате, чередующихся в последовательности Na^{IV} - Na^{IV} - Fe^{IV} или Na^{IV} - Fe^{IV} - Fe^{IV} . Модули могут различаться также типом кластеров — $[NbMn_3]$, $[NbFe_3]$ и т.д.

Таким образом, теоретически существует вероятность нового достижения кристаллохимии — открытия максимально упорядоченных 36-слойных «гиперэвдиалитов», принадлежащих «третьей главе кристаллохимии эвдиалитов». ■

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект 07-05-00094.

Литература

1. Гольшев В.М., Симонов В.И., Белов Н.В. // Кристаллография. 1971. Т. 16. №1. С.93—97.
2. Giuseppetti G., Mazzi F., Tadini C. // Tshermaks Min. Petr. Mitt. 1971. V.16. S.105—127.
3. Расцветаева Р.К., Андрианов В.И. // Докл. АН СССР. 1987. Т.293. №5. С.1122—1126.
4. Урусов В.С. Почему их только две тысячи? // Природа. 1983. №10. С.82—88.
5. Хомяков А.П. Почему их больше чем две тысячи? // Природа. 1996. №5. С.62—74.
6. Расцветаева Р.К. Царь эвдиалит и его династия // Природа. 2001. №4. С.63—67.
7. Расцветаева Р.К. Вид и разновидности // Природа. 2006. №4. С.27—31.
8. Боруцкий Б.Е., Урусов В.С. Нарушения принципа «бритвы Оккама» в современной минералогии // Природа. 2008. №6. С.21—32.
9. Расцветаева Р.К. // Кристаллография. 2007. Т.52. №1. С.50—67.
10. Хомяков А.П., Расцветаева Р.К. Как мы потеряли барсановит и обрели георгбарсановит // Природа. 2005. №12. С.25—28.
11. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К., Розенберг К.А. // ЗРМО. 2008. №2. С.43—52.
12. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К. // ЗРМО. 2007. №2. С.39—55.
13. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // Кристаллография. 2000. Т.45. №4. С.649—652.
14. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К. // ЗВМО. 1990. №1. С.117—120.
15. Johnsen O., Ferraris G., Gault R.A. et al. // Canad. Min. 2003. V.41. P.785—794.
16. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // Кристаллография. 2003. Т.48. №6 (Приложение). С.78—90.
17. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К. // ЗРМО. 2007. Т.136. №4. С.31—42.
18. Расцветаева Р.К., Карипидис Т.К. Особенности упорядочения катионов в структуре высокотитанового эвдиалита // Сборник трудов 11-го Международного симпозиума «Упорядочение в минералах и сплавах». 16—21 сентября 2008 г. Т.2. Ростов-на-Дону; пос.Лоо, Россия. С.138—141.
19. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К. // ЗРМО. 2006. №2. С.38—49.
20. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Аракчеева А.В. // ЗРМО. 2006. №1. С.49—65.
21. Расцветаева Р.К., Иванова А.Г., Хомяков А.П. // Докл. АН. 2006. Т.410. №1. С.101—105.