

# От *R*-эвдиалитов к *P*-эвдиалитам

Р.К.Расцветаева

Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН (Москва, Россия)

Цирконосиликат эвдиалит — не только один из наиболее сложных по составу и структуре, но и весьма загадочный минерал. Со времени своего открытия 200 лет назад он вызывает постоянный интерес исследователей. Уникальность и практическая значимость эвдиалитовых руд определяется их комплексностью. Они — источники редкоземельных и многих редких элементов, включая цирконий, гафний, титан и ниобий. Разнообразие химического состава, структуры и условий возникновения этого минерала приводит и к разнообразию его кристаллохимических свойств. В статье рассматриваются кристаллохимические особенности эвдиалита, образовавшегося в специфических условиях медленной кристаллизации при низких температурах на последних стадиях остывания остаточного расплава, что позволило составу упорядочиться по позициям структуры с понижением симметрии от ромбоэдрической до примитивной. В данной работе описывается эвдиалит, впервые изученный в рамках симметрии *P*3, и информация, которая получена о его структуре, приближенной к реальной.

**Ключевые слова:** эвдиалит, цирконосиликаты группы эвдиалита, структура, ромбоэдрическая симметрия, примитивная решетка.

Эвдиалит — не только один из чрезвычайно сложных по составу и структуре, но и весьма загадочный минерал. Со времени своего открытия 200 лет назад [1] он не перестает удивлять исследователей.

Первая расшифровка структуры эвдиалита, выполненная в 1972 г. [2], продемонстрировала всю сложность его строения. Было удивительно, что в его структуре содержится три типа колец — трехчленное и девятичленное из тетраэдров кремния и шестичленное из соединенных ребрами октаэдров кальция (рис.1), причем два последних ранее известны не были. Необычно также и нахождение железа в центре полиэдра из четырех атомов кислорода в форме плоского квадрата. Не только открытый полиэдр, но и односторонняя координация до этого не была известна кристаллохимикам. Даже академик Н.В.Белов — инициатор структурного исследования эвдиалита — отнесся с недоверием к такому результату и просил своих сотрудников перепроверять его снова и снова. Промедление с публикацией чуть было не обернулось потерей приоритета советских ученых в расшифровке структуры этого минерала. Почти одновременно вышла статья зарубежных авторов Дж.Джузепетти, Ф.Мацци и К.Таддини [3], где описывалась



**Рамиза Кераровна Расцветаева**, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, соавтор открытий более 80 минералов. Область научных интересов — структурная минералогия, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ. Постоянный автор «Природы». e-mail: rastcrys@gmail.com; rascrystal.ru

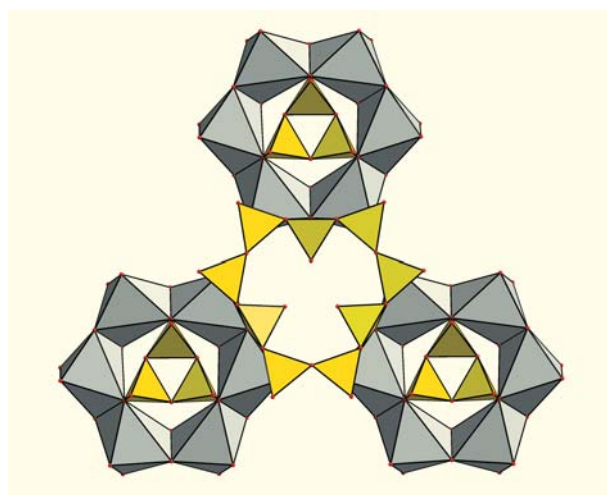


Рис. 1. Кольцевые фрагменты структуры эвдиалита.

точно такая же координация железа в структуре эвдиалита. Более того, как оказалось впоследствии, в квадратную ловушку попадает не только железо, но и натрий, и цирконий, и тантал — все, что подходит по размеру, независимо от заряда элемента [4].

Хотя основные детали структуры эвдиалита уже были известны, мы спустя 15 лет исследовали его повторно: на смену фотометоду пришли автоматические дифрактометры, и появилась возможность получить более точный экспериментальный набор отражений. Эвдиалит снова удивил научную общественность.

### Конкуренция ячеек

На карте электронной плотности наряду с уже знакомыми мы обнаружили неизвестные ранее позиции, которые находились на коротких расстояниях друг от друга и заполнялись частично [5]. Такое расщепление единой позиции было необычно и до этого не наблюдалось. Мой доклад в ИГЕМе (Институте геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН) прозвучал как гром среди ясного неба. Минералоги не могли поверить. И даже кристаллограф нашего института доктор физико-математических наук Искра Михайловна Руманова, которая пользовалась непререкаемым авторитетом, заявила, что такое «не может быть никогда».

Оказывается, может, если разнокалиберные катионы присутствуют не одновременно в одной ячейке, а статистически распределены по разным сдвигам из среднего положения. В дальнейшем подобное расщепление позиций в крупных полостях каркаса было установлено во многих цеолитоподобных структурах, и оно уже никого не удивляло.

### H<sub>3</sub>O против H<sub>2</sub>O

Поскольку эвдиалиты разного состава стали исследовать и у нас, и за рубежом, накопилась немалая информация о минералах этой группы. Среди них были и гидратированные образцы, в которых атомы натрия замещаются водородсодержащими группировками. Один такой гидратированный минерал мы назвали в честь нашего Института кристаллографии Российской академии наук (ИК РАН) *икранитом*\*. Особенность этого минерала — низкое содержание натрия, и замещающие его в крупных полостях группировки мы считали оксониевыми (H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>). Минералоги же привыкли к тому,

что подобное замещение происходит за счет молекул воды, и в оксониевые группы в природных соединениях не верили. Хотя молекулы воды нейтральны и не могут компенсировать нехватку зарядов, достоверным доказательством присутствия оксониевых группировок могла стать лишь прямая локализация трех атомов водорода вокруг кислорода. Однако мы локализовали только атомы кислорода. Атомы водорода слишком легкие, и при этом их позиции заселены частично из-за подвижности подобных группировок, тем более что они не полностью замещают натрий и их кислороды занимают позицию тоже частично. Прямым подтверждением наличия оксония могли послужить и ИК-спектры, но оксоний в спектрах эвдиалитов редко проявлялся, а если и был, то выглядел неубедительно. И даже сейчас, когда аппроксимация водородсодержащих групп оксонием признана, некоторые исследователи продолжают относиться к нему скептически.

### Куда подевалось шестичленное кольцо?

Первые расшифровки структуры эвдиалита были выполнены в рамках пространственных групп  $R3m$  и  $R\bar{3}m$  [2, 3]. Последующие работы описывались так же, пока минералоги не встретились с образцами, в которых содержание кальция было резко снижено. Конечно, дефицит кальция без проблем восполнялся марганцем, железом и др., образующими смешанную позицию в октаэдре шестичленного кольца. Но иногда кальций не объединялся с этими элементами, и они обособлялись в пределах шестичленного кольца в двух разнообъемных октаэдрах (рис.2). Это упорядочение привело к потере плоскости симметрии между неэквивалентны-

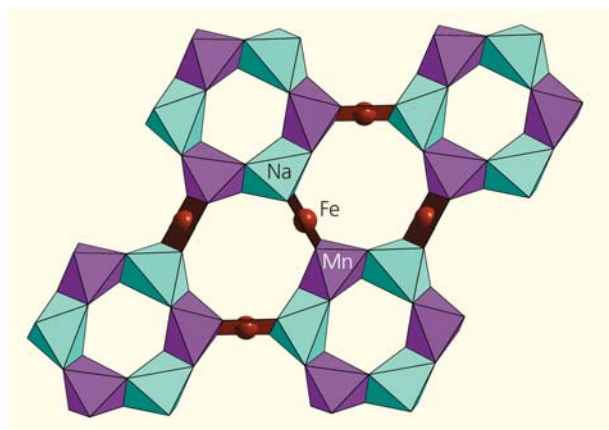


Рис.2. Чередование октаэдров марганца и натрия в шестичленном кольце структуры воронковита. В центре квадрата находятся атомы Fe.

\* *Расцветаева Р.К.* Семейные минералы Института кристаллографии. Природа. 2003; 11: 35–40.

ми по составу и размеру октаэдрами и к распаду единого кольца на две тройки октаэдров, что понизило симметрию до осевой группы  $R3$ .

Такая трансформация шестичленного кольца не вызвала возражений научной общественности — то ли из-за того, что привыкли к эвдиалитовым чудачествам, то ли потому, что его описали авторитетные зарубежные ученые в *онейллите* [6]. А вслед за ними и мы открыли несколько минералов с такой же симметрией: *воронковит*, *раслакит* и ряд разновидностей [4, 7, 8].

### От эвдиалитов к мегаэвдиалитам

Исследование эвдиалитов продолжалось, и казалось, что они изучены вдоль и поперек. Но нет! А.П.Хомяков обнаружил на горе Аллуйв Ловозерского щелочного массива (Кольский п-ов) эвдиалит с удвоенной ячейкой и назвал его *аллуйвитом* [9]. Как такое может быть? Ведь ячейка эвдиалита и так огромная, а тут еще в два раза больше. Шутка ли — 61 Å! Не поверили и члены Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации (КНМНК). Они взяли тайм-аут на три года, чтобы с этим разобраться, а Хомяков тем временем нашел еще несколько таких же «двухэтажных» представителей. Наше рентгеноструктурное исследование не оставляло сомнений в существовании целого семейства мегаэвдиалитов. И мы смогли убедить Комиссию в реальности их существования и утвердить четыре минеральных вида — аллуйвит, дуалит, лабиринтит и расцветаевит.

Структуру эвдиалитов можно представить состоящей из блоков толщиной 10 Å, которые содержат четыре слоя (Ca—Si—Zr—Si) и трижды повторяются по закону  $R$ -решетки, образуя 12-слойную постройку. В случае каких-либо изменений в одном из слоев исходный четырехслойный блок удваивается, а образовавшийся восьмислойный толщиной 20 Å при троекратном повторении  $R$ -трансляциями формирует структуру с удвоенной ячейкой ( $c \sim 61$  Å), в которой продолжают «работать» те же пространственные группы. Такое упорядочение типа «сверхструктуры» связано в основном с изоморфными замещениями в одной или нескольких позициях исходного блока [4]: Zr на Ti (аллуйвит и дуалит), Na на Fe (лабиринтит), Na на K (расцветаевит) и Na на Mn (гипермарганцевый эвдиалит).

Хомяков настолько поверил в удвоение ячейки, что решил удваивать все эвдиалиты подряд, и мне пришлось ему объяснять, что теоретически это возможно, но реализуется в редких случаях, и произвольно удвоить ячейку любого эвдиалита невозможно.

### От циркониевых эвдиалитов к титановым

Совместное присутствие циркония и титана в природе встречается редко. В эвдиалитах частичное замещение циркония титаном установлено во многих образцах, но при этом титан выступает в качестве небольшой примеси. Однако в *аллуйвите* [9] подобное изоморфное замещение приняло такие масштабы, что эвдиалит из цирконосиликата превратился в титаносиликат, а *дуалит* [10] (рис.3) наполовину стал цирконосиликатом и на-

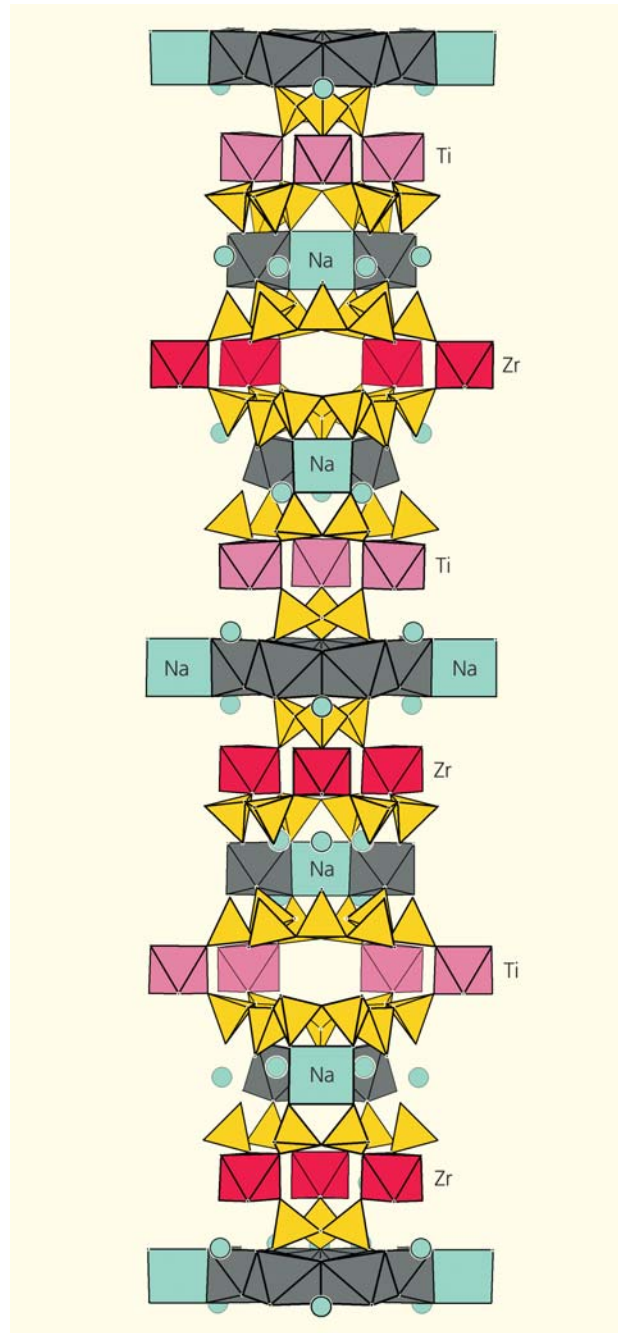


Рис.3. Чередование Zr- и Ti-октаэдров в структуре дуалита.

половину — титаносиликатом. Один из минералов всерьез выказал озабоченность тем, что открываемое месторождение может оказаться не циркониевым, а титановым, и мне пришлось успокоить его, так как титановые эвдиалиты скорее экзотика, чем распространенное явление. Замещение циркония на титан приводит к удвоению ячейки, и титановый и полутитановый эвдиалиты принадлежат к семейству мегаэвдиалитов.

Но чудеса эвдиалита на этом не кончаются. Исследования в течение 50 лет десятков образцов разного состава из различных регионов показали, что эвдиалит не один минерал, а целое семейство, и кристаллизуются его члены всяческими способами. Одни растут из расплава, другие из раствора, а третьи образуются вообще насухую — твердофазной реакцией.

По мнению Хомякова, мегаэвдиалиты как раз относятся к «особой генетической группе трансформационных минеральных видов» [11]. Кристаллизуются все они без проблем в большом количестве во многих регионах мира. Однако в лабораториях до сих пор ни одним способом так и не смогли вырастить ни одного зерна этого минерала. И еще: эвдиалит легко растворяется в кислоте даже без нагревания (именно это и отражено в его названии, которое в переводе с греческого означает «растворимый в кислоте»). Но при этом он образует желатин, препятствующий извлечению циркония и других редких элементов. Химики никак не могут найти оптимального решения этой проблемы.

Об этом удивительном минерале опубликовано множество статей, обзоров и монографий. Мы неоднократно писали о нем и в «Природе»\*. Кажется бы, каких еще чудес можно ожидать от эвдиалита? Не пора ли поставить точку в его исследовании? И вот новое чудо случилось совсем недавно. И я снова готова выслушивать критику и заявления типа «такого не может быть». И в который раз время покажет, что в эвдиалитах все возможно и прекращать его исследования рано.

А сейчас подробнее о том необычном, что удалось мне обнаружить в структуре эвдиалита.

\* См., например: *Расцветаева Р.К.* Царь Эвдиалит и его династия. Минералогическая сказка (2001. №4. С.63–67); *Хомяков А.П., Расцветаева Р.К.* Как мы потеряли барсановит и обрели георгбарсановит (2005. №12. С.25–28); *Расцветаева Р.К.* Вид и разновидность. Минералогическая сказка (2006. №4. С.27–31); *Расцветаева Р.К.* От эвдиалитов — к мегаэвдиалитам (2009. №2. С.38–47); *Расцветаева Р.К., Аксенов С.М.* Эвдиалиту — 200 лет: история открытия и изучения (2019. №11. С.73–76); [www.rascrystal.ru](http://www.rascrystal.ru)

### R $\bar{3}$ -эвдиалиты

Минералы группы эвдиалита тригональные, а его кольца обеспечивают наличие осей третьего порядка с координатами  $[0\ 0\ z]$ ,  $[2/3\ 1/3\ z]$  и  $[1/3\ 2/3\ z]$ . За счет R-трансляции все три оси взаимозависимы и состав вокруг оси  $[0\ 0\ z]$  повторяется трижды со сдвигом вдоль осей  $(z + 0.33)$  и  $(z + 0.66)$  соответственно. Описание независимого фрагмента структуры принято привязывать к одной из осей [4, 12, 13] — чаще всего к оси с координатами  $[1/3\ 2/3\ z]$  (рис.4).

Исследователи полагают, что симметрия эвдиалита обусловлена не только его составом, но и условиями кристаллизации. Минералы, которые формируются на ранней стадии при высоких температурах, характеризуются центросимметричной группой  $R\bar{3}m$ . С понижением температуры в условиях более медленной кристаллизации состав в эвдиалитах упорядочивается в рамках ацентричной группы  $R\bar{3}m$ . Если присутствуют оба фактора (специфический состав и низкая температура), возможно упорядочение с дальнейшим понижением симметрии и переходом в осевую группу  $R\bar{3}$ .

Теоретически возможно и дальнейшее упорядочение (перпендикулярно оси третьего порядка) в рамках традиционной ячейки ( $c \sim 30\ \text{\AA}$ ), но с потерей R-трансляции и переходом в тригональную

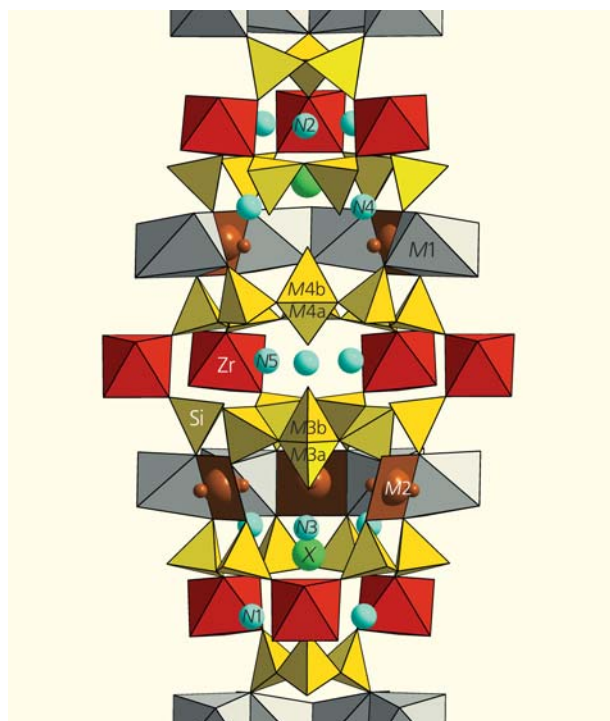


Рис.4. Структура эвдиалита в проекции на ось  $[1/3\ 2/3\ z]$ . Zr располагается в октаэдре, а Si — тетраэдре. Буквами показаны позиции структуры.

симметрию с примитивной  $P$ -решеткой. При этом в группе  $P3$  из всех элементов симметрии сохраняется только ось третьего порядка (не считая, конечно, трансляций вдоль параметров ячейки). Раз оси  $[0\ 0\ z]$ ,  $[1/3\ 2/3\ z]$  и  $[2/3\ 1/3\ z]$  становятся независимыми, то и вся структура распадается на три независимых фрагмента, а связывающие их трансляции  $[1/3\ 2/3\ 2/3]$  и  $[2/3\ 1/3\ 1/3]$  превращаются в псевдотрансляции.

### Как все начиналось

Начиналось все просто и буднично. Нам передали образец, найденный в ультраагпаитовом пегматите горы Аллуайв. Мы исследовали его, используя комплекс методов: микрозондовый и рентгеноструктурный анализы, ИК-спектроскопию и др. В составе минерала обнаружили главные и примесные элементы (с учетом неоднородности зерен приводятся пределы их содержаний):  $\text{Na}_{16-17}\text{K}_{0.3-0.4}\text{Ln}_{0.2-0.3}\text{Y}_{0-0.2}\text{Ca}_{2.75-2.9}\text{Mn}_{1.5-1.6}\text{Fe}_{1.2-1.3}\text{Zr}_{3.9-4.0}\text{Ti}_{0.3-0.4}\text{Nb}_{0.1-0.3}\text{Hf}_{0.2}\text{Si}_{25.6-25.9}\text{Cl}_{0.85-0.9}$ , которые в трехкратном размере заполняли всю ячейку. Ничего особенного: низкокальциевый (меньше шести атомов) и высокоциркониевый (более трех атомов) промежуточный член ряда твердых растворов раслабит–сергеванит–онейллит. Да, много циркония, но бывало и больше. Параметры элементарной тригональной ячейки не выходят за пределы найденных в обычных 12-слойных эвдиалитах:  $a = 14.204(1)\ \text{\AA}$ ,  $c = 30.087(3)\ \text{\AA}$ ,  $V = 5257.0(1)\ \text{\AA}^3$ . Симметрия, как и ожидалось,  $R3$ . Несмотря на достигнутое достаточно низкое значение  $R$ -фактора (4.9%) и удовлетворительные значения уточненных параметров в 70 независимых позициях, структура не выявила ничего нового в основных ключевых позициях. Кальций занял место в одном октаэдре с небольшим количеством марганца и железа, а в другом — кальция меньше, а железа с марганцем больше. Весь цирконий (вместе с гафнием) разместился в изолированном  $Z$ -октаэдре, а избыток — в квадрате. Что с этим делать? Ведь работа проделана большая, а результат не очень-то и оригинальный. И тут я обратила внимание на одну особенность эксперимента...

Дифракционный эксперимент был получен на современном монокристалльном ССД-дифрактометре Xcalibur Oxford Diffraction (MoKa-излучение). При вводе программа отбраковала отражения, у которых индексы не соответствуют правилу погасания  $R$ -решетки:  $-h + (k + l) = 3n$ . Такое всегда случалось и раньше. Что-то в структуре эвдиалита не соответствовало распределению атомов по  $R$ -закону, но это что-то незначительное и не отменяло структурный мотив, в котором абсолютное боль-

шинство атомов ему подчиняется. Программа не пропускала эти малочисленные и слабые отражения и правильно делала. Так было всегда, но в этот раз запрещенных рефлексов как-то особенно много — несколько сот, и они не слабые, а есть и очень даже сильные. Выходит, что около 1% отражений отвечают за нарушение  $R$ -трансляций. Как тут быть? Может, не отказываться от них? К тому же необычно много и независимых (усредненных) отражений — 5620 рефлексов с  $F > 3\sigma(F)$ , что в два-три раза превышает получаемые ранее от других образцов. Чтобы учесть запрещенные отражения, нужно понизить симметрию, но это приведет к трехкратному увеличению количества позиций, а их и так немало в структуре эвдиалита (60–70 в пространственной группе  $R3$ ). Хотя десятки структурно изученных минералов группы эвдиалита описаны в рамках  $R$ -решетки [4, 12, 13], теоретически допустима возможность понижения симметрии с нарушением  $R$ -трансляции. Но замахнуться на святая святых ( $R$ -центрировку) эвдиалита — решение смелое. Никто и никогда этого не делал. Скорее всего, ничего и не выйдет, но попробовать-то можно... Попробовала — и... получилось! Специальная программа (в АРЕН-системе) локализовала в рамках пространственной группы  $P3$  165 независимых позиций [14], и вся модель уточнилась до итогового фактора расходимости  $R = 4.9\%$  в изотропно-анизотропном приближении атомных смещений [15]. Так впервые было доказано существование эвдиалита с примитивной ячейкой!

### $P3$ -эвдиалит

Что же изменилось в структуре с переходом в примитивную ячейку? Распределение катионов по позициям  $P$ -структуры в целом соответствует найденному в рамках  $R$ -структуры. Однако понижение симметрии позволило увидеть больше структурных деталей и установить ряд новых закономерностей упорядочения катионов не только в данном уникальном минерале, но, предположительно, и в структуре других эвдиалитов в условиях максимального упорядочения их состава в ключевых позициях. Существенное приближение к реальной структуре данного образца косвенно подтверждается сокращением (вплоть до полного исчезновения) количества расщепленных и смешанно-заселенных позиций.

Основные особенности состава и строения изученного минерала отражены в его кристаллохимической формуле ( $Z = 1$ ), в которой квадратными скобками выделены составы ключевых микрообластей:  $^{N1-5}[\text{Na}_{47.85}\text{K}_{1.2}]^{M1.1}[(\text{Mn},\text{Fe})_6\text{Ca}_3]^{M1.2}[\text{Ca}_{5.7}(\text{Mn},\text{Fe})_{2.4}$

$\text{Ce}_{0.9} \text{Zr}_{0.1} [\text{Zr}_{8.4} \text{Hf}_{0.6}]^{M2} [\text{Na}_{6.15} \text{Zr}_{2.85}]^{M3} [\text{Si}_{1.4} \text{Nb}_{0.5} \text{Ti}_{10.4}]^{M4} [\text{Si}_{1.5} \text{Ti}_{0.79} \text{Nb}_{0.5}] [\text{Si}_{24} \text{O}_{72}]_3 (\text{OH})_{7.17} \text{Cl}_{2.75} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Я не привожу детализацию распределения состава по конкретным позициям в каждой микрообласти, поскольку формула была бы чересчур громоздкой.

Цирконий и гафний — очень ценные металлы для промышленности. Благодаря сходству в кристаллохимических свойствах (радиусах ионов и зарядов) эти элементы — аналоги, часто сопровождающие друг друга. В большинстве эвдиалитов гафний присутствует в качестве небольшой примеси в позиции циркония. И в данном образце (хотя содержание гафния почти в 10 раз больше обычного) он находится вместе с цирконием в единой *Z*-позиции. И только в рамках *P*-ячейки, где единая позиция распадается на три независимые, в одной из них удалось зафиксировать присутствие гафния ( $\text{Zr}_{0.8} \text{Hf}_{0.2}$ ), в то время как две другие содержат только цирконий. Таким образом, было установлено, что одна из причин нарушения *R*-трансляции связана с примесью тяжелых атомов Hf, которые распределены не по трем позициям, а сконцентрированы в одной из них.

В большинстве эвдиалитов содержание циркония не превышает трех атомов на независимую часть *R*-ячейки, что достаточно для заполнения изолированного *Z*-октаэдра. При недостатке циркония эту позицию дополняют атомы титана или ниобия с небольшой примесью гафния. В обогащенных же цирконием образцах избыток атомов Zr чаще всего помещается в квадрат между шестичленными кольцами, наряду с Fe, Mn, Na и другими элементами. В данном образце избыточный цирконий находится в центре квадрата со средними расстояниями  $M2-O = 2.07 \text{ \AA}$ . По обе его стороны расположены позиции натрия. Они образуют два пятивершинника: один с примесью циркония (среднее расстояние  $M2-O = 2.11 \text{ \AA}$ ), а другой, более крупный ( $M2-O = 2.24 \text{ \AA}$ ), содержит только натрий. С учетом заселенности этих позиций преобладающим катионом в *M2*-микрообласти становится натрий. В *R*-ячейке обе натриевые позиции находятся на коротких расстояниях от центра квадрата (0.48 и 0.64  $\text{ \AA}$ ) и заполняются статистически (рис.5), тогда как в *P*-ячейке они разнесены на большие расстояния (>4  $\text{ \AA}$ ) и заполнены нацело (рис.6).

Таким образом, заполнение *M2*-позиций нарушает *R*-центрировку, как из-за состава, так и из-за формы и размеров полиэдров.

Атомы кальция и приблизительно равные количества Fe и Mn, восполняющие недостающее его количество, распределяются в структуре *P3*-эвдиалита по шести (вместо двух) независимым *M1*-позициям в октаэдрах шестичленного кольца.

Они заселены либо только Ca, либо атомами Mn или Fe, либо смесью (Mn,Fe) (рис.7).

Другие ключевые позиции (*M3* и *M4*) в *R*-структуре находятся на оси третьего порядка вблизи центров девятичленных колец  $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ . *M3*-позиции располагаются выше и ниже плоскости кольца на коротком расстоянии друг от друга и статистически заняты либо тетраэдрами (*T* + *T*), либо октаэдрами (*O* + *O*), либо полиэдрами обоих типов (*T* + *O*). Аналогично распределяются и позиции в микрообласти *M4*. Поскольку минерал высококремнистый, Si-тетраэдры доминируют в обеих группах (*M3* и *M4*), а примесные атомы Ti и Nb располагаются в октаэдрах, которые статистически замещают Si-тетраэдры. Распределение таких октаэдров и приводит к нарушениям *R*-трансляций. Кроме того, на двух осях (как в *M3*-, так и в *M4*-позициях) наблюдается обычная ориентация Si-тетраэдров внутрь межкольцевой полости. Октаэдры же Ti и Nb развернуты наружу от нее, в то время как на одной из осей *P3*-структуры Ti-октаэдры развернуты внутрь *N5*-полости, вытесняя из нее атомы натрия. Нарушение *R*-трансляций при

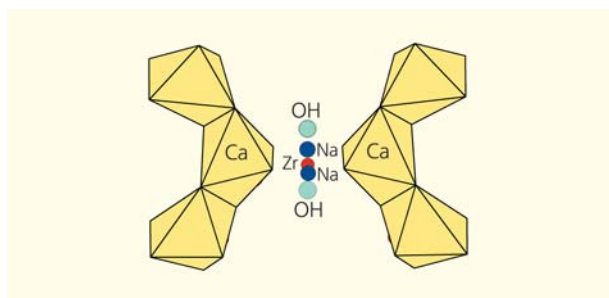


Рис.5. Распределение *M2*-позиций в *R*-ячейке.

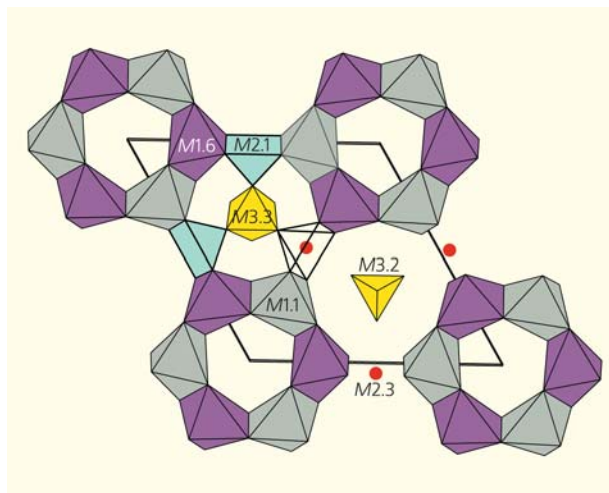


Рис.6. *M1*-полиэдры вокруг осей  $[0\ 0\ z]$ , *M2*-полиэдры вокруг осей  $[1/3\ 2/3\ z]$  и  $[2/3\ 1/3\ z]$  в *P*-ячейке.

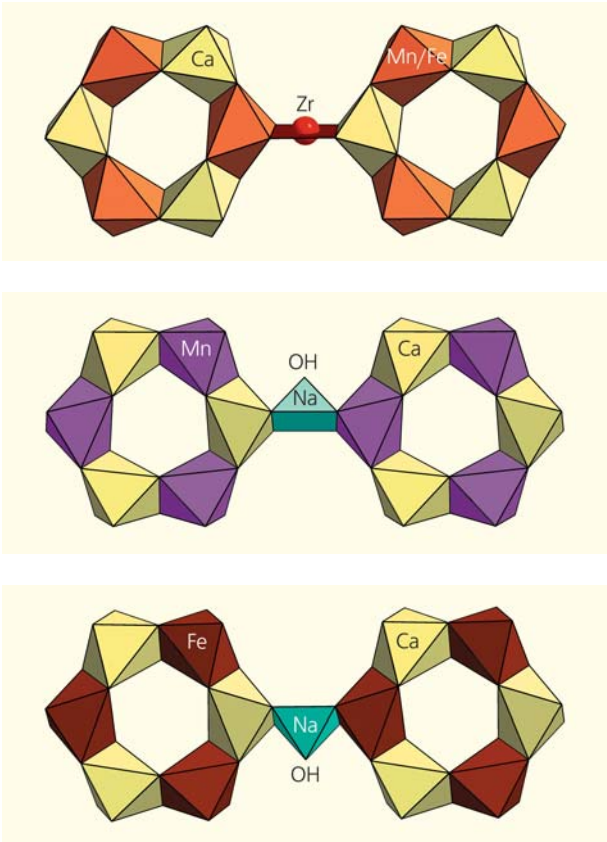


Рис.7. Упорядочение Mn, Fe и Ca в октаэдрах шестичленного кольца вокруг осей третьего порядка  $[0\ 0\ z]$ ,  $[1/3\ 2/3\ z]$  и  $[2/3\ 1/3\ z]$  и распределение M2-катионов между ними на высоте:  $z = 0$  (a),  $z = 0.33$  (b),  $z = 0.66$  (c).

распределению атомов Na вокруг трех осей происходит за счет сдвигов их позиций, что обусловило изменение формы и координации Na-полиэдров.

Крупные анионы X1 и X2 находятся на оси третьего порядка и включаются в координацию Na-полиэдров, расположенных вокруг оси. Их заполнение атомами хлора и молекулами воды в P3-ячейке реализуется также с нарушением R-трансляций. Наибольшее количество хлора (1.56 атома) находится в X1-области, где хлор совместно с молекулами во-

ды захватывает все позиции на трех независимых осях. Его меньшая часть (1.2 атома) занимает также совместно с молекулами воды лишь две оси в области X2, а на третьей располагается только вода.

Низкокальциевые минералы, как правило, относятся к структурным типам онейллита или раслакита или образуют промежуточный член твердых растворов между ними. Их сравнение дано в таблице, где приведены доминирующие компоненты в ключевых позициях. Они принадлежат к типоморфным минералам специфических горных пород Ловозерского комплекса (наиболее высокощелочных разновидностей нефелиновых сиенитов и связанных с ними пегматитов) и характеризуются низкой симметрией с осевой пространственной группой R3. Однако тенденция к упорядочению «по горизонтали» (перпендикулярно оси 3), заложенная в тригональной структуре эвдиалита, реализовалась в данном образце как результат сочетания состава (низкое содержание кальция при высоком содержании циркония) с необычными условиями кристаллизации.

### P3-сергеванит

Насколько же уникальна изученная нами структура? Может быть, этот образец эвдиалита — единственный и неповторимый? Или когда-то где-то понижение симметрии было пропущено? Я стала пересматривать ранние эксперименты под новым углом зрения. И снова удача! Сохранился эксперимент, который мы передали несколько лет назад Н.В.Чуканову с коллегами для изучения и утверждения нового минерального вида  $[\text{Na}_{12}\text{K}(\text{H}_3\text{O})_2]\text{Ca}_3(\text{Mn}_2\text{Ca})(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Ti}_{0.5}\text{Si}_{25.5}\text{O}_{72}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  под названием «сергеванит». Хотя структура была решена и опубликована ими в рамках R3-группы [16], я заподозрила, что они не увидели оснований для понижения симметрии. А основания были. Эксперимент из 80 тыс. отражений содержал 1.25% отражений, которые нарушали закон погасания R-решетки. И многие из них сильные! Невероятно!

Таблица 1

Состав ключевых позиций в низкокальциевых высокоциркониевых эвдиалитах

Минерал	M1.1	M1.2	M2	Ссылки
P3-эвдиалит	$[(\text{Mn}, \text{Fe})_1][\text{Ca}_1][(\text{Mn}, \text{Fe})_1]$	$[\text{Ca}_1][(\text{Mn}, \text{Fe})_{0.8}\text{Ca}_{0.2}][\text{Ca}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}]$	$[\text{Zr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}]^{\text{IVVI}}[\text{Na}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}]^{\text{V}}[\text{Na}_1]^{\text{V}}$	[15]
Раслакит	$[\text{Fe}_{2.2}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}]$	$[\text{Ca}_{2.7}\text{REE}_{0.3}]$	$[\text{Na}_{1.5}]^{\text{V}}[\text{Zr}_{0.9}]^{\text{IV}}[\text{Mn}_{0.6}]^{\text{V}}$	[8]
Онейллит	$[\text{Mn}]_3$	$[\text{Ca}]_3$	$[\text{Fe}_{1.43}\text{Mn}_{0.96}^{\text{V}}\text{Zr}_{0.25}^{\text{V}}]$	[6]
Воронковит	$[\text{Mn}_{2.1}\text{Ca}_{0.72}\text{Ce}_{0.18}]$	$[\text{Na}_{1.35}\text{Ca}_{1.05}\text{Ce}_{0.45}\text{Sr}_{0.15}]$	$[\text{Fe}_{1.5}\text{Zr}_{0.65}^{\text{V}}\text{Na}_{0.55}^{\text{VI}}(\text{Ti}, \text{Nb})_{0.3}^{\text{V}}]$	[7]

Примечание: Z = 3; квадратными скобками выделены составы позиций, римскими цифрами обозначены координационные числа катионов.

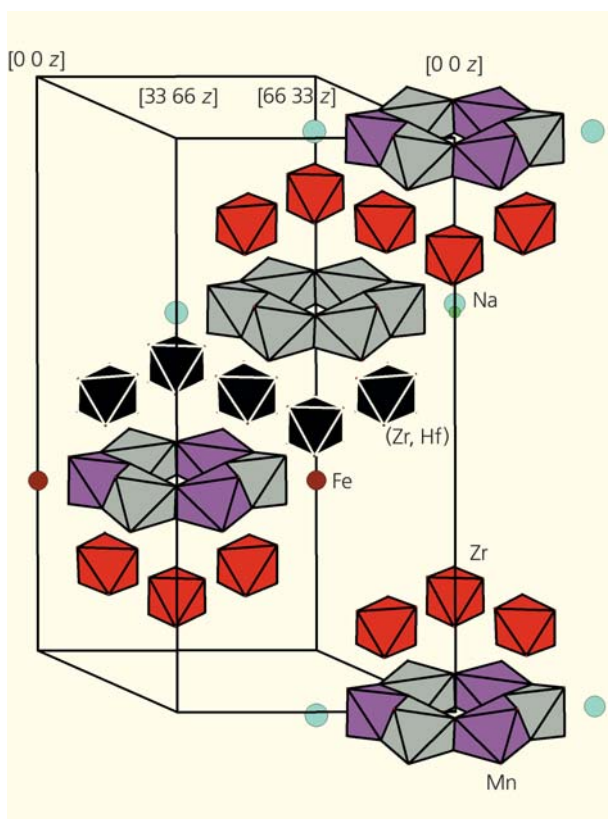


Рис.8. Распределение состава по ключевым позициям в структуре  $P3$ -сергеванита.

Как можно игнорировать такое? И вот мое новое решение структуры в рамках пространственной группы  $P3$  привело к уточнению распределения состава по 171 позиции. Работа готовится к публикации, но основные результаты могут быть даны для сравнения с предыдущей структурой.

Распределение гафния в  $Z$ -октаэдрах подтверждает прежний вывод. Этот тяжелый элемент входит в виде примеси только в один из трех независи-

мых октаэдров циркония, а значит, с нарушением  $R$ -центрировки ячейки (рис.8).

В шестичленном кольце сергеванита содержится  $2/3$  Ca и  $1/3$  марганца. При этом атомы Mn находятся в октаэдре, который чередуется с Ca-октаэдром не во всех трех шестерных кольцах (как это следует из  $R3$ -структуры), а только в двух. А третье кольцо остается целиком кальциевым (см. рис.8).

Из рис.8 также видно, что  $M2$ -ключевая позиция, находящаяся между шестичленными кольцами, четко указывает на распределение железа и атомов натрия между тремя независимыми кольцами в структуре с пространственной группой  $P3$ .

Распределение Si- и Ti-атомов в позициях  $M3$  и  $M4$  отличается тем, что на оси  $[0\ 0\ z]$  находятся только атомы Si как в  $M3$ -, так и  $M4$ -позиции, а на двух других осях находятся атомы Si и Ti с доминированием кремния.

\* \* \*

В многочисленных работах по синтезу неорганических соединений при снижении температуры кристаллизации регистрировался переход от высокосимметричных кристаллов к более низкосимметричным. Этот переход — следствие кинетических, а не термодинамических факторов. Он связан с уменьшением скорости процесса при понижении температуры. Изученный нами образец с точки зрения геохимических особенностей и генезиса — аномальный, и ряд признаков указывает на его позднепегматитовое происхождение. Наше структурное исследование согласуется с этими наблюдениями и подтверждает тенденцию к упорядочению состава с понижением симметрии при экстремальных условиях кристаллизации эвдиалитов. Возможно, в случае сергеванита распределение состава обусловлено аналогичными условиями кристаллизации минерала. ■

**Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования 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. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» при поддержке Минобрнауки (проект RFMEFI62119X0035).**

## Литература / References

1. Sjöqvist A.S.L. The Tale of Greenlandite: Commemorating the Two-Hundredth Anniversary of Eudialyte (1819–2019). *Minerals*. 2019; 9(8): 497–510.
2. Гольшев В.М., Симонов В.И., Белов Н.В. Кристаллическая структура эвдиалита. *Кристаллография*. 1972; 17(6): 1119–1123. [Golishov V.M., Simonov V.I., Belov N.V. Crystal structure of eudialyte. *Crystallography Reports*. 1972; 17(6): 1119–1123. (In Russ.).]
3. Giuseppetti G., Mazzi F., Tadini C. The crystal structure of eudialyte. *Tshermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 1971; 16: 105–127.
4. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород, 2012. [Rastvetseva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M. Eudialyte-group minerals. Nizhny Novgorod, 2012. (In Russ.).]



5. *Расцветова Р.К., Андрианов В.И.* Новые данные о кристаллической структуре эвдиалита. ДАН СССР. 1987; 293(5): 1122–1126. [*Rastsvetaeva R.K., Andrianov V.I.* New data on the crystal structure of eudialyte. DAN USSR. 1987; 293(5): 1122–1126. (In Russ.)]
6. *Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* Oneillite: A new Ca-deficient and REE-rich member of the eudialyte group from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada. *Can. Mineral.* 1999; 37: 1111–1117.
7. *Расцветова Р.К., Хомяков А.П.* Кристаллическая структура нового Mn,Na-упорядоченного аналога эвдиалита с симметрией  $R\bar{3}$ . Кристаллография. 2000; 45(4): 649–653. [*Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P.* Crystal structure of a Mn,Na-ordered analog eudialyte with the  $R\bar{3}$  symmetry. *Crystallography Reports.* 2000; 45(4): 649–653. (In Russ.)]
8. *Екименкова И.А., Расцветова Р.К., Чуканов Н.В.* Упорядочение кальция и железа в минерале группы эвдиалита с симметрией  $R\bar{3}$ . Докл. АН. 2000; 374(3): 352–355. [*Ekimenkova I.A., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V.* Ordering Ca and Fe in minerals of eudialyte group with the  $R\bar{3}$  symmetry. *Dokl. AN.* 2000; 374(3): 352–355. (In Russ.)]
9. *Расцветова Р.К., Хомяков А.П., Андрианов В.И., Гусев А.И.* Кристаллическая структура аллуайвита. ДАН СССР. 1990; 312(6): 1379–1383. [*Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P., Andrianov V.I., Gusev A.I.* Crystal structure of alluaivite. DAN USSR. 1990; 312(6): 1379–1383. (In Russ.)]
10. *Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P., Chapuis G.* Crystal structure and crystal-chemical features of a new Ti-rich member of the eudialyte family. *Zeit. fur Krist.* 1999; 214: 271–278.
11. *Хомяков А.П.* Понятие о трансформационных минеральных видах и разновидностях. Минералогическое общество и минералогическая наука на пороге XXI в. Тез. докл. СПб., 1999; 263. [*Khomyakov A.P.* The concept of transformational mineral species and varieties. *Mineralogical Society and Mineralogical Science on the threshold of the XXI Century. Tez. dockl. St. Petersburg,* 1999; 263. (In Russ.)]
12. *Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V.* New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 1. Crystal chemistry of eudialyte-group members with Na incorporated into the framework as a marker of hyperalpaite conditions. *Minerals.* 2020;10: 587.
13. *Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V.* New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 2. Crystal-chemical mechanisms of blocky isomorphism at the key sites (review). *Minerals.* 2020; 10: 720.
14. *Андрианов В.И.* AREN-85 — система кристаллографических программ РЕНТГЕН на ЭВМ NORD, CM-4 и ЕС. Кристаллография. 1987; 32: 228–231. [*Andrianov V.I.* AREN-85 — system of crystallographical programs RENTGEN on NORD, CM-4 and EC. *Crystallography Reports.* 1987; 32: 228–231. (In Russ.)]
15. *Расцветова Р.К., Чуканов Н.В.* Кристаллическая структура первого представителя группы эвдиалита с примитивной ячейкой. Кристаллография. 2021. В печати. [*Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V.* Crystal structure of the first representative of eudialyte group with the primitive cell. *Crystallography Reports.* 2021. In press. (In Russ.)]
16. *Chukanov N.V., Aksenov S.M., Pekov I.V. et. al.* Sergevanite,  $\text{Na}_{15}(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a new eudialyte-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola peninsula. *Canadian mineralogist.* 2020; 58: 1–16.

## From *R*-eudialytes to *P*-eudialytes

R.K.Rastsvetaeva

Shubnikov Institute of Crystallography, RAS (Moscow, Russia)

Zirconosilicate eudialyte is not only one of the most complex mineral in composition and structure, but also a very mysterious. Since its discovery 200 years ago, it has been of constant interest to researchers. The uniqueness and practical importance of eudialyte ores is determined by their complexity. They are a source of rare earths and many rare elements including zirconium, hafnium, titanium, and niobium. Different chemical composition, structure, and conditions of origin of this mineral lead to a variations in its crystal chemical properties. The article discusses the crystal chemical features of eudialyte formed under specific conditions of slow crystallization at low temperatures at the last stages of cooling of the residual melt. Such conditions allowed the composition to be ordered according to the positions of the structure with a decrease in symmetry from rhombohedral to primitive. This paper describes eudialyte, first studied within the  $P\bar{3}$  symmetry, and the obtained information about its structure, which is close to real.

**Keywords:** eudialyte, zirconosilicates, eudialyte group, structure, rhombohedral symmetry, primitive cell.