

Эвдиалиту — 200 лет: история открытия и изучения

доктор геолого-минералогических наук Р.К.Расцветаева¹, кандидат геолого-минералогических наук С.М.Аксенов¹

¹Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН (Москва, Россия)

e-mail: rast.crys@gmail.com, aks.crys@gmail.com

За 20 лет до открытия эвдиалита минералоги и химики Европы исследовали гранатоподобный минерал красного цвета. Первые химические анализы этого минерала из Гренландии показали присутствие в нем 10 вес.% оксида циркония. Так появился *гренландит*. Однако впоследствии установили, что этот химический анализ был ошибочным. В составе минерала циркония нет, и, скорее всего, он принадлежит к группе граната. В 1819 г. в другом минерале из Гренландии немецкий химик Ф.Штроемeyer также обнаружил цирконий и назвал его эвдиалитом. Хотя внешне он был похож на гренландит, но имел главное отличие — легко растворялся в кислоте даже без нагревания, что и было отражено в его названии. В статье описывается история открытия эвдиалита и его дальнейшее исследование в течение 200 лет, которое продолжается и сейчас.

Ключевые слова: эвдиалит, гренландит, гранат, структура, минеральный вид.

Один из главных цирконосиликатных минералов — эвдиалит — в этом году отмечает свое 200-летие. Конечно, сам минерал намного старше, но 200 лет назад о нем никто не знал. Более того, его часто принимали за другие минералы: гренландит, гренландский пироп, красный гранат. Полную драматизма историю открытия эвдиалита описал в своем обзоре А.Секвист [1]. Но обо всем по порядку.

Началась эта история тогда, когда немецкий химик Ф.Штроемeyer сделал химический анализ одного из образцов, найденных известным минералогом К.Л.Гизеком (K.L.Giesecke) во время его длительного (1806–1813 гг.) путешествия по Гренландии. Штроемeyer доложил результаты своих анализов 13 ноября 1819 г. на заседании Королевского научного общества [2]. Один из необычных минералов он описал как прекрасный, по внешнему виду похожий на представителей группы граната, особенно на гренландский пироп. Штроемeyer назвал его эвдиалитом, что в переводе с греческого означает растворимый в кислоте. Новый минерал легко растворялся в кислоте без нагревания, образуя желатин. Удивительно, ученый угадал, что это — новый минерал, а не пироп, на который он был так похож. Ведь до него необычный гренландский пироп изучался многими минералогами. В том числе им интересовался и русский граф Дм.Голицын — дипломат, увлекающийся науками. Впоследствии, оставив посольскую службу, он по-

святил себя минералогии. В 1801 г. Голицын послал гренландский пироп на химический анализ известному химику, пионеру современной фармакологии Дж.Б.Троммсдорффу (J.B.Trommsdorff), который также пришел к заключению, что минерал содержит 10 вес.% оксида циркония [3]. В то время был известен только один минерал, содержащий цирконий — циркон. И Троммсдорфф назвал исследуемый минерал плотным гиацинтом (гиацинт — устаревшее название циркона). Голицын тоже решил, что гренландский минерал, содержащий цирконий, не может принадлежать группе граната и назвал его гренландитом. Никто не мог предположить, что 160 лет спустя в Арканзасе будет открыт циркониевый минерал группы граната — кимцеит [4].

А что же загадочный гренландит? Мог ли он быть эвдиалитом? Ведь его красные кристаллы так похожи на зерна эвдиалита. Однако в отличие от последнего, он плотнее и по данному признаку более близок к гранатам, хотя по форме кристаллов выделяется среди типичных представителей этой группы. Но главное отличие гренландита от эвдиалита — плохая растворимость в кислотах. К тому же более поздние анализы, выполненные М.Г.Клапротом, показали, что его состав был ошибочным, и он вовсе не содержит цирконий [5]. Позднее к аналогичному выводу пришел и К.Г.Пфафф [6]. В то время это было не удивительно. Даже искусственные химики могли ошибаться. В частности, из-

за ошибок в анализах минералов некоторые новые элементы периодической таблицы Менделеева в дальнейшем были дискредитированы*.

А вот цирконий, определенный Штроемeyerом в составе эвдиалита, позже полностью подтвердил тот же Пфафф [7]. Так началось изучение эвдиалита, которое продолжается до сих пор.

Хотя первоначально эвдиалит был открыт в Гренландии, со временем выяснилось, что он широко распространен и в других регионах. Многочисленные находки этого минерала сделаны уже в десятках щелочных массивов мира, а большинство крупных месторождений эвдиалита связано с щелочными и ультраосновными массивами Кольского п-ова на территории России.

С точки зрения практического интереса, эвдиалит рассматривается как потенциальный источник циркония и других редких элементов, которые он способен концентрировать. Однако наиболее удивительная его особенность — уникальная сложность и изменчивость состава и кристаллической структуры. Эвдиалит вмещает почти половину элементов таблицы Менделеева. Прошло около 150 лет со времени его описания Штроемeyerом,

* См.: Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. Что в имени твоём? Химические элементы, открытые благодаря минералам // Природа. 2019. №3. С.14–21.

а структура минерала все еще оставалась неизвестной. Рентгеноструктурный метод не мог справиться с такой сложной задачей: ячейка объемом более чем 5000 \AA^3 была слишком большой, а третий параметр ($c \sim 31 \text{ \AA}$) — слишком длинный. Но под руководством академика Н.В.Белова структуру эвдиалита, наконец, расшифровали [8], и минерал обрел вторую жизнь. Одних только публикаций по кристаллическим структурам появилось больше сотни. Среди них обзоры [9–14] и наша монография [15]. Эвдиалит оказался весьма эффективной моделью, на которой были установлены многие кристаллохимические, геохимические и генетические закономерности. Мы неоднократно писали о нем и в Природе**.

Структурная сложность минерала заключается в необычном разнообразии фрагментов. Кроме Zr-октаэдра в его структуре содержатся два типа колец из кремнекислородных тетраэдров (трехчленные Si_3O_9 и девятичленные Si_9O_{27}) и шестичленное кольцо из Ca-октаэдров, соединенных ребрами. Причем девятичленное и шестичленное кольца уникальны и не встречаются в других минералах (рис.1). Разнообразие фрагментов увеличивается за счет трансформаций кольца $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ в 10-членные диски при статистическом заселении середины кольца различными катионами в тетраэдрической или в октаэдрической координации (рис.2).

Фрагменты, расположенные между шестичленными кольцами, также топологически различны. Прежде всего, это квадратная координация, которая встречается в минералах крайне редко, а также тетрагональная пирамида либо октаэдр, построенные на базе этого квадрата (рис.3). Все эти полиэдры могут заселяться (чаще всего статистически) различными подходящими по размеру катионами. Кроме того, в структуре есть пять типов полостей, занимаемых крупными катионами — Na, K, Sr, REE и др., а также водородсодержащими группировками H_3O и H_2O .

** 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 георгебарсановит // 2005. №12. С.25–28; Расцветаева Р.К. Вид и разновидность (Минералогическая сказка) // 2006. №4. С.27–31; Расцветаева Р.К. От эвдиалитов — к мегавдиалитам // 2009. №2. С.38–47.

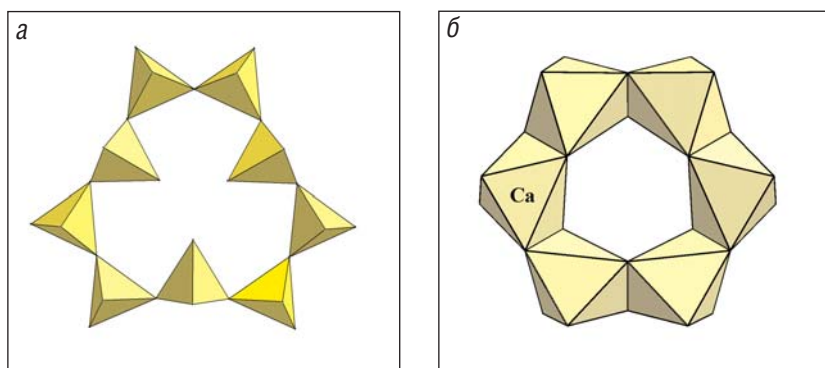


Рис.1. Уникальные кольца в структуре эвдиалита: а — девятичленное из кремнекислородных тетраэдров $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$, б — шестичленное из Ca-октаэдров.

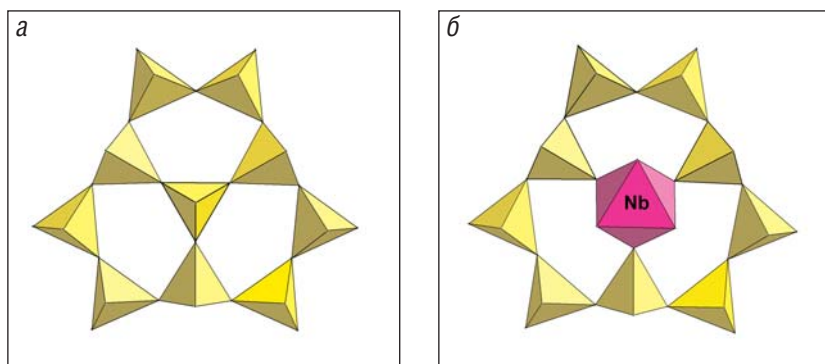


Рис.2. 10-членные диски в структуре эвдиалита: а — $[\text{Si}_{10}\text{O}_{28}]$, б — $[\text{Si}_{10}\text{MO}_{30}]$.

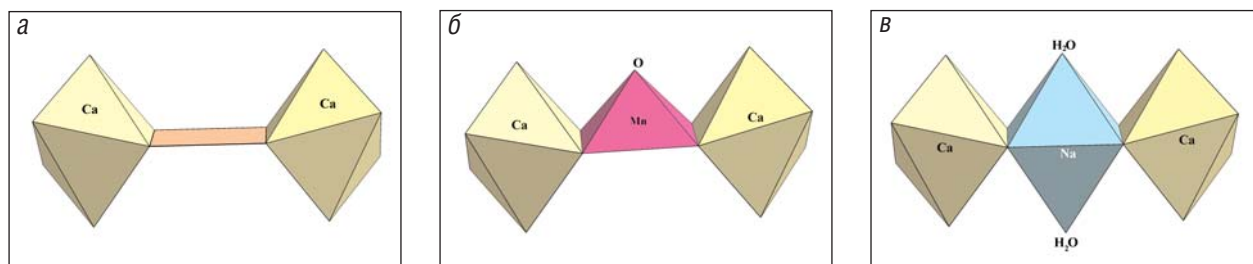
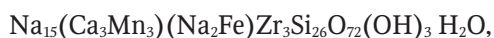


Рис.3. Полиэдры в структуре эвдиалита: а — квадрат, б — тетрагональная пирамида, в — октаэдр.

Широкий изоморфизм элементов в большинстве внекаркасных и части каркасных позиций в сочетании со структурным разнообразием приводит к большому числу самостоятельных минеральных видов, составляющих группу, которую возглавляет эвдиалит. Сам же родоначальник имеет относительно простой элементный состав (определенный еще Штроемейером), который укладывается в идеализированную кристаллохимическую формулу



полученную в результате структурной расшифровки [8]. Другие члены группы выделяются при доминировании ряда элементов в одной из ключевых позиций. Распределение элементов происходит в результате сочетания двух факторов — конкуренции их активностей в минералообразующей среде и сродства к различным позициям в структурах эвдиалитоподобных минералов. Последние могут относиться к разным группам симметрии ($R3m$, $R-3m$ или $R3$). При исследовании комплексом методов (с обязательным участием рентгеноструктурного анализа) в группе эвдиалита установлено свыше 30 минеральных видов [15]. И этот процесс продолжается (главным образом усилиями российских ученых), что выдвигает данную группу в разряд уникальных по числу потенциально возможных ее членов. В специфических условиях образуются минералы с оригинальными составами или неизвестным прежде распределением элементов по позициям структуры. Среди них и расцветаевит, названный в честь одного из авторов нашей статьи [16]. В числе недавних открытий — илюхинит и сиудаит* [17, 18]. А в этом (юбилейном) году группа эвдиалита пополнилась минералом **сергеванитом** (рис.4)



который открыт как новый вид при нашем участии и утвержден Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации минералов Международной минералогической ассоциации (IMA 2019).

* См.: *Расцветаева Р.К., Аксенов С.М.* Возвращение на родину: химические и структурные особенности сиудаита — нового минерала из Хибинского массива // Природа. 2018. №8. С.18–23.

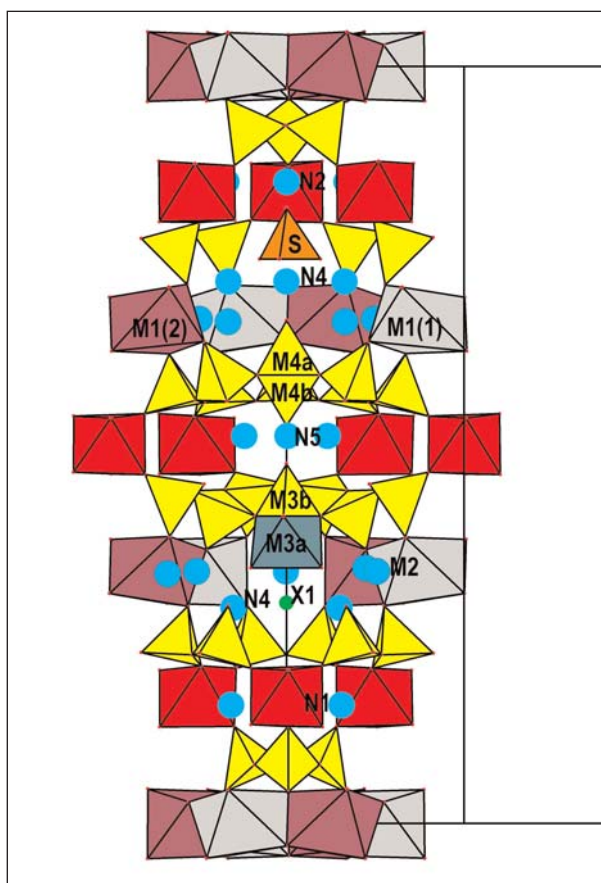


Рис.4. Структура сергеванита.

Сергеванит мы назвали по месту находки близ р.Сергеван в подземной выработке на горе Карнасурт Ловозерского щелочного массива (Кольский п-ов). Образец минерала хранится в Минералогическом музее имени Е.А.Ферсмана в Москве под регистрационным номером 5423/-057. Получается, что мы приготовили подарок эвдиалиту как раз к его 200-летию 13 ноября 2019 года!

* * *

Эвдиалит поистине неисчерпаем. Прошло целых 200 лет со времени его открытия, а он еще не раскрыл всех своих тайн. В частности, ученые до сих пор не могут понять, почему, несмотря на широкую распространенность в природе, его никак не удается синтезировать в лабораторных условиях. ■

Литература / References

1. *Sjogvist Axel S.L.* The Tale of Greenlandite: Commemorating the Two-Hundredth Anniversary of Eudialyte (1819–2019) // *Minerals*. 2019; 9(8): 497–510.
2. *Stromeyer F.* Analyse einiger von dem Prof. von Giesecke in Grönland entdeckten Fossilien: Gieseckit, Saphirin, Apophyllit, Dichroit, Arragonit und Eudialit. *Annalen der Physik und der physikalischen Chemie* 1819; 63(3): 372–381.
3. *Trommsdorff J.B.* Chemische Untersuchung eines hyacinthähnlichen Fossils. *Chemische Annalen für die Freunde der Naturlehre, Arzneygelahrtheit, Haushaltkunst und Manufakturen*. 1801; 67: 433–438.
4. *Milton C., Ingram B.L., Blade L.V.* Kimzeyite, a zirconium garnet from Magnet Cove, Arkansas. *American Mineralogist*. 1961; 46: 533–548.
5. *Klaproth M.H.* Chemische Untersuchung des rothen Granats aus Grönland. *Beitrdge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper*. Berlin, 1810; 5: 131–137.
6. *Pfaff C.H.* Ueber die Mischung der granatartigen Fossilien, den grönldnischen schaaligen Pyrop, ein neues titanhaltiges granartiges Fossil aus Arendahl (Rutilit), den sogenannten Zirkongranat, und die Aehnlichkeit der Zirkonerde mit dem Titanoxyd. *Journal für Chemie und Physik*. 1817; 21: 233–253.
7. *Pfaff C.H.* Analyse eines neuen aus Grönland von Herrn Professor Giesecke mitgebrachten Granatartigen von Herrn Prof. Stromeyer Eudyalith genannten Fossils, und Auffindung einer neuen Substanz in demselben. *Journal für Chemie und Physik*. 1820; 29: 1–25.
8. *Гольшев В.М., Симонов В.И., Белов Н.В.* Кристаллическая структура эвдиалита. *Кристаллография*. 1972; 17(6): 1119–1123. [*Golischev V.M., Simonov V.I., Belov N.V.* Crystal structure of eudialyte. *Crystallography Reports*. 1972; 17(6): 1119–1123. (In Russ.)]
9. *Johnsen O, Grice J.D.* The crystal chemistry of the eudialyte group. *Can Mineral*. 1999; 37: 865–891.
10. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П.* Кристаллохимия модулярных эвдиалитов. *Кристаллография*. 2003; 48(6): (Приложение) S78–S90. [*Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P.* Crystalchemistry of modular eudialytes. *Crystallography Reports*. 2003; 48. №6: (Application) S78–S90. (In Russ.)]
11. *Расцветаева Р.К.* Структурная минералогия группы эвдиалита. *Кристаллография*. 2007; 52(1): 50–67 [*Rastsvetaeva R.K.* Structure mineralogy of eudialyte group. *Crystallography Reports*. 2007; 52(1): 50–67. (In Russ.)]
12. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* Кристаллохимические принципы классификации минералов группы эвдиалита. *Записки РМО*. 2011; 140(3): 25–39. [*Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V.* Crystalchemistry principles of classification of eudialyte group minerals. *Geology of Ore Deposits*. 2011; 140(3): 25–39. (In Russ.)]
13. *Расцветаева Р.К.* Очерки по геокристаллохимии эвдиалитов. М., 2017. [*Rastsvetaeva R.* Очерки on eudialyte crystalchemistry. Moscow, 2017. (In Russ.)]
14. *Расцветаева Р.К.* Сравнительная кристаллохимия изоморфного ряда эвдиалита. *Структурная кристаллография*. М., 1992; 204–220. [*Rastsvetaeva R.K.* Comparative crystalchemistry of eudialyte row. *Structure Crystallography*. М., 1992; 204–220. (In Russ.)]
15. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород, 2012. [*Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M.* Minerals of eudialyte group: crystalchemistry, properties, genesis. Nizhniy Novgorod, 2012. (In Russ.)]
16. *Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Аракчеева А.В.* Расцветаевит $\text{Na}_{27}\text{K}_8\text{Ca}_{12}\text{Fe}_3\text{Zr}_6\text{Si}_4[\text{Si}_3\text{O}_9]_4[\text{Si}_6\text{O}_{27}]_4(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$ — новый минерал с модулярной эвдиалитоподобной структурой и кристаллохимическая систематика группы эвдиалита. *ЗРМО*. 2006; (1): 49–65. [*Khomyakov A.P., Nechelyustov G.N., Arakcheeva A.V.* Rastsvetaevite $\text{Na}_{27}\text{K}_8\text{Ca}_{12}\text{Fe}_3\text{Zr}_6\text{Si}_4[\text{Si}_3\text{O}_9]_4[\text{Si}_6\text{O}_{27}]_4(\text{O},\text{OH},\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_2$ — a new mineral with modular structure and crystalchemical systematics of eudialyte group. *Geology of Ore Deposits*. 2006; (1): 49–65. (In Russ.)]
17. *Расцветаева Р.К., Розенберг К.А., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* Кристаллическая структура илюхинита — нового минерала группы эвдиалита // *Кристаллография*. 2017; 62(1): 69–74. [*Rastsvetaeva R.K., Rozenberg K.A., Chukanov N.V., Aksenov S.M.* Crystal structure of ilyukhinite, a new mineral of the eudialyte group. *Crystallography Reports*. 2017; 62(1): 60–65.]
18. *Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Kruszewski J. et al.* Siudaite, $\text{Na}_8(\text{Mn}^{2+}\text{Na})\text{Ca}_6\text{Fe}_3^+\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{74}(\text{OH})_2\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a new eudialyte-group mineral from the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula. *Phys. Chem. Min.* 2018; 45(8): 745–758.

200 anniversary of eudialyte: discovery and study history

R.K.Rastsvetaeva¹, S.M.Aksenov¹

¹Shubnikov Institute of Crystallography, RAS (Moscow, Russia)

Twenty years before the discovery of the mineral eudialyte, a red garnet-like mineral from Greenland was distributed among mineralogists and chemists in Europe. Furthermore, the first chemical analyses of the Greenlandic mineral reported 10 percent by weight of zirconium oxide. It was given the name greenlandite, and after the discovery of eudialyte many have wondered whether greenlandite could actually be eudialyte. The main distinction of eudialyte from greenlandite was that it dissolves readily in acids without added heat. In the paper the history of eudialyte discovery is described. Two-hundred years after the original definition of eudialyte this mineral is investigated and interested till now.

Keywords: eudialyte, greenlandite, garnet, structure, mineral species.