

И снова эвдиалит: 31-й природный и первый синтетический

Р.К.Расцветаева

Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва, Россия)

Один из самых сложных по составу и структуре минерал – цирконосиликат эвдиалит – открыт 200 лет назад, но его изучение продолжается до сих пор. В данной статье рассказывается о выходе специального выпуска журнала «Minerals», который содержит 13 статей по кристаллохимии, минералогии и петрографии эвдиалитов. Кроме того, недавно группа эвдиалита пополнилась новым, 31-м по счету минералом – селсуртитом, и очень важные сообщения касаются синтеза эвдиалита и нового способа разложения минерала для экстракции полезных элементов из его структуры.

Ключевые слова: эвдиалит, новый минерал, селсуртит, синтез эвдиалита, разложение минерала.

Члены группы эвдиалита по химическому составу и структуре одни из самых сложных представителей минерального мира. В них могут присутствовать более 25 элементов таблицы Менделеева – от легкого водорода до тяжелого тантала. В эвдиалите были впервые обнаружены такие удивительные фрагменты структуры, как тетраэдрическое кольцо Si_9O_{27} , плоские диски $\text{Si}_{10}\text{O}_{28}$ и $\text{Si}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})$, кольца реберно-связанных октаэдров Ca_6O_{24} , $\text{Ca}_3\text{Mn}_3\text{O}_{24}$, $\text{Ca}_3\text{Fe}_3\text{O}_{24}$ и $\text{Na}_3\text{Mn}_3\text{O}_{24}$, плоский квадрат ZrO_4 и некоторые другие. Такие особенности состава и строения в сочетании с несколькими группами симметрии (пространственные группы $R\bar{3}m$, $R3m$, $R3$ и $P3$) и двумя видами тригональной ячейки ($c \approx 30$ и ≈ 60 Å) обуславливают уникальное кристаллохимическое многообразие минералов этой группы. Число же минеральных видов в ней, прошедших апробацию в Комиссии по новым минералам, номенклатуре и классификации (КНМНК) Международной минералогической ассоциации, превысило 30.

В нашей (с коллегой из Института химической физики РАН) монографии собраны данные по химическому составу, кристаллическим структурам, кристалломорфологии, условиям нахождения и типоморфизму минералов группы эвдиалита, а также разработана их кристаллохимическая систематика [1]. Большое внимание уделено физическим свойствам и диагностике этих минералов.



Рамиза Кераровна Расцветаева, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН, со-автор открытий более 85 минералов. Область научных интересов – структурная минералогия, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ. Постоянный автор «Природы».
e-mail: rast.crys@gmail.com; rascrystal.ru

Мы не раз писали об эвдиалитах и в «Природе»¹. В статье по поводу 200-летнего юбилея эвдиалита говорилось: «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 получить в лабораторных условиях». Действительно, попытки синтезировать эвдиалит предпринимались много раз.

¹ 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 мегаэвдиалитам (2009. №2. С.38–47); *Расцветаева Р.К., Аксенов С.М.* Эвдиалиту – 200 лет: история открытия и изучения (2019. №11. С.73–76).

В частности, в работе М.Кристоф-Мишель-Леви сообщалось о синтезе уплощенных кристаллов эвдиалита около 50 миллимикрон в поперечнике из смеси $6\text{SiO}_2 + \text{ZrO}_2 + 6\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCO}_3 + \text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ при температуре $450\text{--}550^\circ\text{C}$ и давлении H_2O $85\text{--}700$ бар [2]. В этой статье приводятся результаты порошковой рентгенограммы и некоторые оптические характеристики эвдиалита, но никаких данных о составе минерала в ней нет.

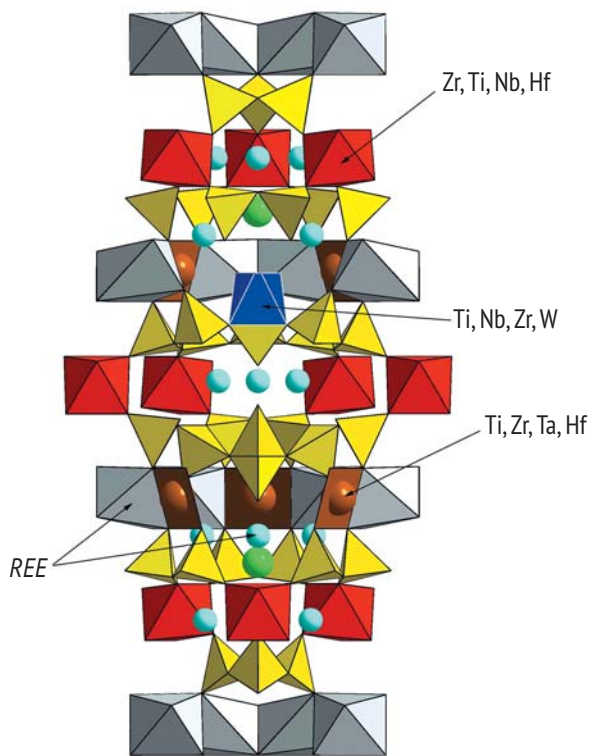
Практический интерес к минералам группы эвдиалита связан с тем, что они в значительных количествах могут накапливать редкие и редкоземельные элементы. Однако эвдиалит, как скупой рыцарь, охраняет свои богатства и препятствует их извлечению: при обработке кислотами его структура разрушается с образованием силикогелей, из которых механо-активированным методом не удастся извлечь полезные компоненты [3]. И вот совсем недавно произошло сразу несколько событий, касающихся эвдиалитов. Но об этом по порядку.

Прежде всего, журнал «Minerals» опубликовал специальный выпуск «Study of the Eudialyte Group Minerals», в котором я принимала участие в качестве приглашенного редактора. Выпуск содержал 13 статей по кристаллохимии [4, 5], минералогии и петрографии эвдиалитов.

Другое знаковое событие заключается в том, что в Ловозерском массиве (Кольский п-ов), на горе Селсурт открыт 31-й по счету минерал группы эвдиалита — **селсуртит** [6]. Этот гидратированный минерал $(\text{H}_2\text{O})_{12}\text{Na}_3(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Si}[\text{Si}_{24}\text{O}_{69}(\text{OH})_3](\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($Z = 3$) с параметрами ячейки $a = 14.1475 \text{ \AA}$, $c = 30.361 \text{ \AA}$, $V = 5262.65 \text{ \AA}^3$, пространственной группой $R3$ утвержден КНМНК (ИМА №2022–026), а голотипный образец хранится в Ми-



Кристалл селсуртита красно-коричневого цвета длиной около 3 см (слева) в ассоциации с лоренценитом темно-коричневого цвета (справа) [6].



Структура эвдиалита вдоль оси третьего порядка. Стрелками указаны ключевые позиции, в которых располагаются редкие и редкоземельные элементы.

нералогическом музее имени А.Е.Ферсмана РАН под номером 5843/1.

И очень важно, что наконец, спустя почти 65 лет после первого сообщения [2], появилась новая работа по синтезу эвдиалита в Институте экспериментальной минералогии РАН в Черноголовке [7]. Эвдиалитоподобное соединение было получено гидротермальным методом при $T = 600^\circ\text{C}$ и $P = 2$ кбар из стехиометрической смеси Na_2CO_3 , CaO , Fe_2O_3 , ZrOCl_2 и SiO_2 в присутствии 1 М водных растворов NaCl и NaF . Синтез проводился в платиновых ампулах в течение 10 дней. В качестве затравки добавлялся природный раслакит (низкокальциевый минерал из группы эвдиалита) в количестве 2 вес.%. Синтезированный продукт исследовался рентгеновским методом порошковой дифракции, ИК-спектрами и Рамановской спектроскопией, электронным микроанализом и морфологическими измерениями. В экспериментах с NaCl получилось почти чистое эвдиалитоподобное соединение, в котором соотношение $\text{Na} : \text{Ca} : \text{Fe} : \text{Zr} : \text{Si}$ соответствует эвдиалиту состава $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. В эксперименте с раствором NaF образовалось F-доминантное соединение типа раслакита в сочетании с эгирином, власовитом и лалондеитом. Все синтезированные эвдиалитоподобные соединения

высокоциркониевые и Fe-дефицитные. А недавно появилась еще одна важная информация о новом способе разложения эвдиалита в различных растворителях при температуре 100°C [8]. Было показано, что через два часа с помощью 10% гидрохлорной кислоты происходит полное разложение минерала, а взаимодействие эвдиалита с 1–7% раствором оксалата приводит к выщелачиванию Ca, Na и REE при сохранении цирконосиликатного каркаса.

* * *

В заключение можно отметить, что эвдиалит, открытый 200 лет назад, все еще недостаточно изучен. Хотя он оказался весьма эффективной моделью, на которой были установлены многие

кристаллохимические, геохимические и генетические закономерности, еще не все тайны этого уникального минерала раскрыты. Группа эвдиалита на данный момент включает 31 минеральный вид, а крупные красные, похожие на гранат, хорошо ограненные кристаллы этих минералов образуют целые месторождения в разных регионах мира. И в то же время в лабораторных условиях ученые до сих пор не могут синтезировать ни одного кристалла. Недавний синтез эвдиалитоподобного соединения в виде безцветного порошка — это все, что удалось достичь на сегодняшний день, а новый метод разложения эвдиалита — первый успех технологов на пути извлечения полезных элементов из его структуры без ее разрушения.

Литература / References

1. *Rastsvetaeva P.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M.* Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород, 2012. [*Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M.* Eudialyte-Group Minerals: Crystal Chemistry, Properties, Genesis. Nizhny Novgorod, 2012. (In Russ.).]
2. *Christophe-Michel-Lévy M.* Reproduction artificielle de quelques minéraux riches en zirconium (zircon, eudialyte, catapléite, elpidite); comparaison avec leurs conditions naturelles de formation. Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie. 1961; 84(3): 265–269.
3. *Смирнова Т.Н., Пеков И.В., Варламов Д.А. и др.* О химии и стадиях фазовых переходов в процессе разложения кислотой эвдиалита (по экспериментальным данным). Онтогенез, филогения, система минералогии. Материалы Всероссийской Конференции. Миасс, Россия. 2015; 167–170. [*Smirnova T.N., Pekov I.V., Varlamov D.A. et al.* On the chemistry and stages of phase formation processes during the acid decomposition of eudialyte (according to experimental data). Ontogeny, phylogeny, system of mineralogy. Materials of the All-Russian Conference. Miass, Russia, 2015; 167–170. (In Russ.).]
4. *Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V. et al.* 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 Hyperagpaitic Conditions. Minerals. 2020; 10(7): 587.
5. *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. Minerals. 2020; 10(8): 720.
6. *Chukanov N.V., Aksenov S.M., Kazheva O.N. et al.* Selsurtite, $(\text{H}_3\text{O})_{12}\text{Na}_3(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Si}[\text{Si}_{24}\text{O}_{69}(\text{OH})_3](\text{OH})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$, a new eudialyte-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula. Mineralogical Magazine. 2023; 87: 241–251.
7. *Kovalskaya T.N., Ermolaeva V.N., Chukanov N.V. et al.* Synthesis of Fe-deficient eudialyte analogues: Relationships between the composition of the reaction system and crystal-chemical features of the products. Mineralogical Magazine. 2023; 87: 233–240.
8. *Safulina A.M., Lizunov A.V., Semenov A.A. et al.* Recovery of Uranium, Thorium, and Other Rare Metals from Eudialyte Concentrate by a Binary Extractant Based on 1,5-bis[2-(hydroxyethoxyphosphoryl)-4-ethylphenoxy]-3-oxapentane and Methyl Trioctylammonium Nitrate. Minerals. 2022; 12(11): 1469.

Once again Eudialyte: the 31th Natural and the First Synthetic

R.K.Rastsvetaeva

Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics”, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

One of the most chemical and structural complicated mineral, zircon-silicate eudialyte, was discovered 200 years ago, however it is still an object of studies. This article reports about the Special Issue of the journal *Minerals*, which includes 13 articles on eudialyte crystal chemistry, mineralogy, and petrography. Moreover, recently the eudialyte group has been completed by a new mineral, the 31st member, selsurtite. Very substantial reports consider the eudialyte synthesis and new methods of mineral decomposition for extraction of some useful elements from its structure.

Keywords: eudialyte, new mineral selsurtite, synthesis of eudialyte, mineral decomposition.