



NA-ДОМИНАНТНЫЙ В M2-ПОЗИЦИИ АНАЛОГ ЭВДИАЛИТА: КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ИНДИКАТОРНОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Р. К. Расцветаева¹, Н. В. Чуканов^{2,3}, К. Шефер⁴

¹ Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, Россия; rast@crys.ras.ru

² Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

³ Геологический факультет Московского государственного университета, Москва, Россия

⁴ Унтеррайзесхайм, Германия

Минералы группы эвдиалита из ультраагпаитовых ассоциаций часто характеризуются высокими содержаниями (вплоть до доминирования) натрия в позиции M2, которая в эвдиалите заселена железом. Обсуждаются особенности блочного изоморфизма с замещением $^{IV}Fe^{2+}$ на ^{IV}Na и ^{V}Na в M2-микрообласти. Методами электронно-зондового микроанализа, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии исследован потенциально новый минерал, M2Na-доминантный аналог эвдиалита из щелочного массива Илимаусак (Гренландия). Его кристаллическая структура уточнена до итогового фактора расходимости $R = 5.6\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 1095 независимых рефлексов с $F > 3\sigma(F)$. Параметры элементарной тригональной ячейки: $a = 14.208(1)$, $c = 30.438(1)$ Å, $V = 5321(1)$ Å³, пр. гр. $R-3m$. Идеализированная формула минерала ($Z = 3$): $(Na, H_3O)_{15}Ca_6Zr_3[Na_2Fe][Si_{26}O_{72}](OH)_2Cl \cdot 2H_2O$.

Ключевые слова: минерал, группа эвдиалита, кристаллическая структура, изоморфизм, ключевая позиция M2, щелочной массив Илимаусак.

NA-DOMINANT (AT THE M2 SITE) EUDIALYTE ANALOGUE: CRYSTAL STRUCTURE AND INDICATORY SIGNIFICANCE

R. K. Rastsvetaeva¹, N. V. Chukanov^{2, 3}, Ch. Schäfer⁴

¹ Shubnikov Institute of Crystallography FSRC “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, Russia

² Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

³ Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow, Russia

⁴ Gustav Stresemann-Strasse 34, 74257, Untereisesheim, Germany

Minerals of the eudialyte group from ultra-agpaitic associations are often characterized by high contents (up to the dominance) of sodium at the M2 site, which is populated with iron in eudialyte. The features of blocky isomorphism with the replacement of $^{IV}Fe^{2+}$ by ^{IV}Na and ^{V}Na at the M2 micro-region are discussed. Using the methods of electron probe microanalysis, X-ray diffraction and IR spectroscopy, a potentially new mineral, M2Na-dominant analogue of eudialyte from the Ilimaussaq alkaline massif (Greenland), was investigated. Its crystal structure was refined to $R = 5.6\%$ in the anisotropic approximation of atomic displacements using 1095 independent reflections with $F > 3\sigma(F)$. The unit-cell parameters are: $a = 14.208(1)$, $c = 30.438(1)$ Å, $V = 5321(1)$ Å³; the space group is $R-3m$. The idealized formula of the mineral is ($Z = 3$): $(Na, H_3O)_{15}Ca_6Zr_3[Na_2Fe][Si_{26}O_{72}](OH)_2Cl \cdot 2H_2O$.

Keywords: mineral, eudialyte group, crystal structure, isomorphism, M2 key site, Ilimaussaq alkaline complex.

Введение

На протяжении многих лет эвдиалит $Na_{15}Ca_6Fe^{2+}_3Zr_3(Si_{26}O_{72})(O, OH, H_2O)_3(Cl, OH)_2$ и родственные ему минералы привлекают внимание исследователей (минералогов, петрологов, геохимиков, кристаллографов, технологов) благодаря уникальному сочетанию своих особенностей. Минералы группы эвдиалита (МГЭ) являются главными цирконосилкатами и концентраторами циркония и ряда других редких элементов в некоторых типах агпаитовых пород. На примере минералов этой группы выявлены многие сложные механизмы изоморфизма, вовлекающие 26 различных элементов и сопровождающиеся существенными перестройками локальных ситуаций в окрестностях ключевых позиций кристаллических

структур, включая широкие вариации валентного состояния и координационных чисел катионов. Среди МГЭ наряду с собственно эвдиалитом (высококремнистым и высокожелезистым представителем, в котором Fe^{2+} доминирует в позиции M2 и, как правило, имеет координацию плоского квадрата) известны его низкожелезистые аналоги. В некоторых из таких минералов дефицит Fe^{2+} в позиции M2 восполняется близким в кристаллохимическом отношении катионом Mn^{2+} . Однако для ультраагпаитовых обстановок характерны МГЭ с низким общим содержанием железа и марганца и доминированием натрия в позиции M2 (M2Na-МГЭ) [9, 11, 15]. В этих минералах натрий может занимать как позицию с квадратной координацией (аналогичную позиции Fe^{2+} в эвдиалите), так и

Для цитирования: Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В., Шефер К. Na-доминантный в M2-позиции аналог эвдиалита: кристаллическая структура и индикаторное значение // Вестник геонаук. 2020. 9(309). С. 19–25. DOI: 10.19110/geov.2020.9.4.

For citation: Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V., Schäfer Ch. Na-dominant (at the M2 site) eudialyte analogue: Crystal structure and indicator significance. Vestnik of Geosciences. 2020. 9(309). P. 19–25. DOI: 10.19110/geov.2020.9.4.

позиции с координационными числами от 5 до 7 в полиэдрах на основе квадрата [17]. Диагностическими признаками $M^2\text{Na}$ -МГЭ являются особенности их химического состава (низкое суммарное содержание $\text{Fe} + \text{Mn} + \text{Ca}$ — как правило, менее 7 атомов на формулу, $Z = 3$) при относительно высоком содержании Si и пониженные интенсивности полос ИК-спектра в диапазоне $515\text{--}545\text{ см}^{-1}$, относящихся к валентным колебаниям связей $M^2\text{Fe-O}$ и $M^2\text{Mn-O}$.

Хотя первоначально эвдиалит был открыт в Гренландии [20], большая часть работ по структуре МГЭ выполнена на образцах из Хибинского и Ловозерского массивов, расположенных на Кольском полуострове. Данная работа посвящена кристаллохимическому исследованию первой находки $M^2\text{Na}$ -МГЭ за пределами Хибино-Ловозерского щелочного комплекса.

Объект, методы и результаты исследования

Изученный в настоящей работе МГЭ происходит из уранового месторождения Кванефельд (Kvanefjeld), расположенного в щелочном массиве Илимаусак (Ilímaussaq) в Гренландии. Он образует зерна коричнево-желтого цвета до 2 мм в поперечнике в поздней агпаитовой ассоциации, включающей нефелин, микроклин, альбит, натролит, эгирин, арфведсонит и лампрофиллит.

Химический состав этого образца определен методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, 20 кВ, 400 пА), а также системы регистрации рентгеновского излучения и расчёта состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил $157\text{--}180\text{ нм}$. Время накопления сигнала составляло 100 секунд. Эмпирическая формула, рассчитанная на 25.8 атомов Si (в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа, см. ниже):

$(\text{H}_2\text{O}, \text{H}_3\text{O})_x \text{Na}_{10.39} \text{Ca}_{4.19} \text{Mn}_{0.34} \text{Fe}_{1.36} \text{Y}_{0.28} \text{La}_{0.33} \text{Ce}_{0.37} \text{Nd}_{0.09} \text{Ti}_{0.33} \text{Zr}_{2.61} \text{Hf}_{0.03} \text{Nb}_{0.23} \text{Si}_{25.80} \text{S}_{0.08} \text{Cl}_{0.35} (\text{O}, \text{OH})_y$.
ИК-спектр образца, запрессованного в таблетку с KBr (рис. 1), снят на фурье-спектрометре ALPHA

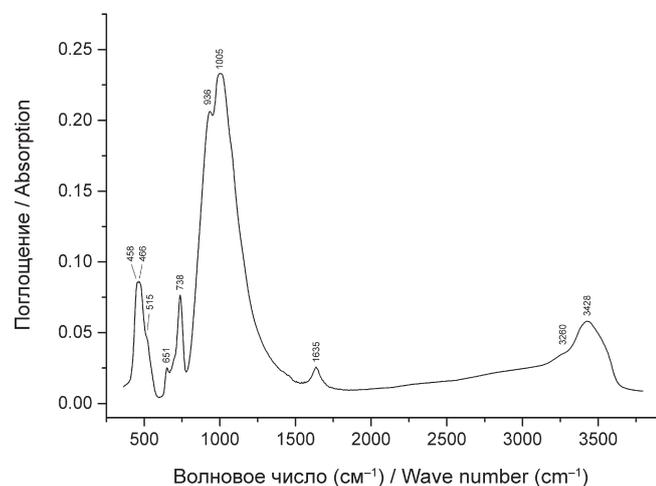


Рис. 1. ИК-спектр $M^2\text{Na}$ -доминантного аналога эвдиалита
Fig. 1. IR spectrum of the $M^2\text{Na}$ -dominant eudialyte analogue

FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел $360\text{--}3800\text{ см}^{-1}$, при разрешающей способности 4 см^{-1} и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка, изготовленная из чистого KBr .

ИК-спектр изученного минерала характеризуется широкими, плохо разрешенными полосами, что, очевидно, связано с частичным замещением ионов натрия на H_2O и H_3O , неупорядоченностью внекаркасных позиций и возмущающим воздействием водородных связей на колебания гетерополиэдрического каркаса. Полосы валентных колебаний H_2O и H_3O проявляются при 3428 и 3260 см^{-1} соответственно. Полоса при 1635 см^{-1} относится к деформационным колебаниям угла H-O-H . Полоса при 1005 см^{-1} относится к валентным колебаниям колец тетраэдров. Присутствие полосы при 933 см^{-1} указывает на высокое содержание дополнительных тетраэдров SiO_4 , центрирующих девятичленные кольца (позиции $M3$ и $M4$). Полоса при 738 см^{-1} (так называемая кольцевая полоса) относится к смешанным колебаниям колец тетраэдров. Пик в диапазоне $520\text{--}550\text{ см}^{-1}$, характеризующий Fe-O - и Mn-O -валентные колебания с участием катионов в позиции $M2$, в спектре отсутствует. Вместо этого наблюдается плечо при 515 см^{-1} , что указывает на заселенность позиции $M2$ преимущественно катионами с низкими силовыми характеристиками. Дублет $458 + 466\text{ см}^{-1}$ преимущественно обусловлен деформационными колебаниями кремнекислородных колец. Отнесение полос произведено на основе данных об ИК-спектрах представительной выборки МГЭ с известными структурами [11].

Дифракционный эксперимент получен от монокристалла размером $\sim 0.2\text{ мм}$ на дифрактометре Xcalibur S CCD (MoK α -излучение). Минерал тригональный с параметрами элементарной ячейки $a = 14.208(1)$, $c = 30.438(2)\text{ Å}$, $V = 5321(1)\text{ Å}^3$, пр. гр. $R\text{-}3m$. Кристаллическая структура уточнена до финального фактора расхожимости $R = 5.6\%$ по 1095 независимым рефлексам с $F > 3\sigma(F)$ в анизотропном приближении атомных смещений. Все расчеты выполнены с использованием системы кристаллографических программ AREN [1]. Координаты атомов каркаса и внекаркасных атомов даны в таблице 1, а межатомные расстояния в полиэдрах ключевых M -позиций — в таблице 2.

Установленные кристаллохимические особенности минерала отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 3$): $[\text{Zr}_{2.57}\text{Ti}_{0.4}\text{Hf}_{0.03}]^{M1}[\text{Ca}_{4.3}\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Na}_{0.3}\text{Y}_{0.3}\text{Ce}_{0.2}]^{M2}[\text{VNa}_{2.01}\text{IVFe}_{0.99}]^{M3}[\text{Si}_{1.8}\text{Nb}_{0.2}(\text{OH})_{2.4}]^{M1-5}[\text{Na}_8(\text{H}_3\text{O}, \text{H}_2\text{O})_{5.8}\text{Ce}_{0.6}][\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]^{X1}[(\text{H}_2\text{O})_{2.0}\text{Cl}_{0.4}]$, где римскими цифрами обозначены координационные числа катионов, а латинскими буквами даны обозначения позиций. Упрощенная формула имеет вид: $(\text{Na}, \text{H}_3\text{O})_{15}\text{Ca}_6\text{Zr}_3[\text{Na}_2\text{Fe}][\text{Si}_{26}\text{O}_{72}](\text{OH})_2\text{Cl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Обсуждение результатов

Кристаллическая структура минералов группы эвдиалита основана на гетерополиэдрическом каркасе $\{\text{Ca}_6\text{Zr}_3[\text{Si}_9\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{27}]_2\}^{24-}$, состоящем из 9- и 3-членных колец тетраэдров (Si_9O_{27} , Si_3O_9) и 6-членных колец октаэдров $M_6\text{O}_{24}$ ($M = \text{Ca}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Na}, \text{Ln}, \text{Sr}$), соединенных изолированными октаэ-



Таблица 1. Координаты, параметры атомных смещений (B_{eq} , Å²), состав ($Z = 3$), заселенность (q) и кратность позиций Q в структуре M^2Na -аналога эвдиалита

Table 1. Atom coordinates, atomic displacement parameters (B_{eq} , Å²), composition ($Z = 3$), site occupancies (q) and site multiplicities (Q) in the crystal structure of the eudialyte M^2Na analogue

Позиция / Site	x	y	z	B_{eq} , Å ²	Состав / Composition	q	Q
Z	0.3332(1)	0.1666(1)	0.1669(1)	1.62(4)	Zr _{2.58} Ti _{0.42}	1	9
$M1$	0.4047(1)	0.3333(1)	0.3333(1)	0.99(2)	Ca _{4.32} Fe _{0.48} Mn _{0.42} Na _{0.3} Y _{0.3} Ce _{0.18}	1	18
$M2a$	0.5	0.0	0.0	1.5(1)	Fe _{0.99}	0.33	9
$M2b$	0.4762(8)	0.5238(8)	0.0022(4)	2.9(3)	Na _{1.98}	0.33	18
$M3a$	0.3334	0.6667	0.0883(5)	3.3(2)	Si _{1.6}	0.8	6
$M3b$	0.3334	0.6667	0.0491(5)	1.7(3)	Nb _{0.2}	0.1	6
$T1$	0.5259(2)	0.2630(1)	0.2516(1)	1.3(1)	Si ₆	1	18
$T2$	-0.0085(1)	0.6034(1)	0.0974(1)	1.3(1)	Si ₁₂	1	36
$T3$	0.2074(1)	0.4149(2)	0.0765(1)	1.6(1)	Si ₆	1	18
$N1a$	0.1137(3)	0.2274(5)	0.1513(2)	3.0(1)	Ce _{0.6}	0.1	18
$N1b$	0.5697(7)	0.4303(7)	0.1738(4)	5.8(1)	H ₃ O _{3.4} Na ₂	0.9	18
$N3a$	0.4661(8)	0.2330(6)	0.0480(3)	3.4(2)	Na _{3.6}	0.6	18
$N3b$	0.429(1)	0.2145(7)	0.0565(5)	3.7(3)	Na _{2.4}	0.4	18
$N5$	0.177(2)	0.588(1)	0.1576(7)	4.6(2)	H ₂ O _{2.4}	0.4	18
$O1$	0.4752(9)	0.2376(6)	0.2032(3)	2.9(4)	O ₆	1	18
$O2$	0.2569(6)	0.0272(5)	0.2032(3)	2.6(3)	O ₁₂	1	36
$O3$	0.6043(3)	0.3957(3)	0.2546(4)	2.7(4)	O ₆	1	18
$O4$	0.4428(8)	0.2210(6)	0.2912(3)	2.8(4)	O ₆	1	18
$O5$	0.1000(5)	0.3781(6)	0.1074(2)	2.3(3)	O ₁₂	1	36
$O6$	0.0238(8)	0.5119(6)	0.1127(2)	2.2(4)	O ₆	1	18
$O7$	0.2727(4)	0.5455(6)	0.0729(6)	4.8(4)	O ₆	1	18
$O8$	0.1793(4)	0.3585(6)	0.0304(3)	2.6(4)	O ₆	1	18
$O9$	0.4060(5)	0.0379(5)	0.0462(1)	2.4(3)	O ₁₂	1	36
$OH1$	0.3334	0.6667	0.1433(9)	5.2(3)	OH _{1.6}	0.8	6
H_2O	0.611(3)	0.222(4)	-0.001(1)	6.5(7)	(H ₂ O) _{1.35} (OH) _{0.63}	0.33	18
$X1a$	0.6667	0.3334	0.043(3)	5.1(2)	Cl _{0.4}	0.2	6
$X1b$	0.6667	0.3334	0.100(2)	5.4(7)	H ₂ O _{1.2}	0.6	6
$X1c$	0.6667	0.3334	0.076(2)	7.4(8)	H ₂ O _{0.8}	0.4	6

Примечание: Здесь и далее обозначения позиций соответствуют принятым в рамках пр. гр. $R3m$. Позиции $M4$, $N2$ и $N4$ идентичны $M3$, $N1$ и $N3$ соответственно, т. к. они попарно связаны центром симметрии и их суммарное количество учтено в кратностях позиций.

Note: Here and below, site designations correspond to those accepted for the space group $R3m$. The sites $M4$, $N2$, and $N4$ are identical to $M3$, $N1$, and $N3$, respectively because of the existence of the symmetry center in the space group $R-3m$.

Таблица 2. Некоторые межатомные расстояния (Å) в структуре M^2Na -аналога эвдиалита

Table 2. Selected interatomic distances (Å) in the crystal structure of the eudialyte M^2Na analogue

$M1-O4$	2.305(6)	$M3a-O7$	1.56(1)×3
-O9	2.314(6)×2	-OH1	1.67(3)
-O4	2.310(1)	<2.338>	
-O8	2.394(3)×2		
<2.338>		$M3b-O7$	1.66(1)×3
		-OH2	1.99(4)×3
$M2a-O9$	2.184(7)×4	<1.82>	
<2.184>			
		$M2a-M2b$	0.59(1)
$M2b-O9$	2.18(1)×2		
-O9	2.34(1)×2	$M2b-M2b$	1.18(1)
-OH2	2.14(4)		
<2.36>		$M3a-M3b$	1.19(2)

драми ZO_6 ($Z = Zr, Ti, Nb$) и полиэдрами [4–7] M_2O_n (они могут заполняться катионами Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{4+} , Zr^{4+} , Ta^{5+} , Mn^{2+} и Mg^{2+} , а также более крупными катионами K , OH -группами и молекулами воды). Позиции $M3$ и $M4$ локализируются на оси 3 порядка в центре Si_9O_{27} -колец и формируют $SiO_3(OH)$ -тетраэдры, либо $M3(O,OH)_6$ - и $M4(O,OH)_6$ -октаэдры ($M = Nb, Ti$, реже W), а также могут быть частично вакантными.

Изученный в настоящей работе образец относится к низкокальциевым МГЭ. Однако упорядочение состава с понижением симметрии до $R3$ в данном минерале не реализуется, и единая $M1$ -позиция в октаэдре шестичленного кольца характеризуется расстояниями катион — анион в пределах 2.305–2.394 (среднее 2.338 Å). Эта позиция занята главным образом кальцием, количество которого меньше шести атомов на формулу, и недостающее количество восполняется за счет пяти элементов $(Ca_{4.3}Fe_{0.5}Mn_{0.4}Na_{0.3}Y_{0.3}Ce_{0.2})_{\Sigma 6}$.

$M3(M4)$ -позиции на оси 3 порядка заняты преимущественно (на 80 %) атомами кремния в тетраэдрической координации, со средним расстоянием Si-O = 1.59 Å. Другая позиция находится в октаэдре NbO₆ со средним расстоянием Nb-O = 1.83 Å. Таким образом, минерал является высококремниевым.

Важная ключевая микрообласть $M2$, расположенная между шестичленными кольцами, занята атомами Fe и Na. В данной структуре $M2$ -позиция расщепляется на три подпозиции. Центральная подпозиция с координацией, близкой к квадратной (с расстоянием $M2a-O = 2.184$ Å), занята атомами железа (рис. 2, а). По обе стороны квадрата находятся подпозиции Na, формирующие пирамиду на базе квадрата, дополненного молекулой H₂O и частично OH-группой со средним расстоянием в пятивершиннике Na-O = 2.236 Å (рис. 2, б). Поскольку обе $M2b$ -подпозиции находятся на коротких расстояниях как от центра квадрата (0.59 Å), так и друг от друга 1.18 Å, то их заселенность носит статистический характер и составляет суммарно 3 атома на формулу.

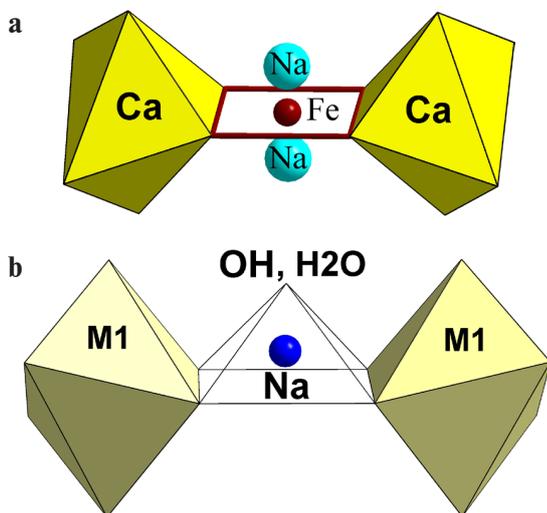


Рис. 2. Распределение Fe и Na в микрообласти $M2$ (а) и координационный полиэдр $M2NaO_4(OH, H_2O)$ (б)

Fig. 2. Fe and Na distribution in the $M2$ micro-region (а) and square pyramid coordinating $M2Na$ (б)

Крупные катионы заполняют подпозиции $M1a$ и $M1b$, находящиеся на расстоянии 0.48(1) Å друг от друга и занятые ионами Se^{3+} и (H_3O^+ , Na^+) с преобладанием оксония соответственно. Обе позиции формируют 8-вершинник с расстояниями катион — анион в пределах 2.56—2.69 Å и 9-вершинник с расстояниями 2.48—3.04 Å соответственно. Позиция $N3$, заселенная только атомами натрия, также расщеплена на две подпозиции ($N3a$ и $N3b$) с координационными числами 9 и 7 и расстояниями катион — анион в пределах 2.46—2.99 и 2.38—2.98 Å соответственно. Расстояние между $N3a$ и $N3b$ составляет 0.52 Å. Полость $N5$ заполнена оксониевыми группами, молекулами воды и гидроксильными группами в вершинах Si-тетраэдров, обращенных внутрь межкольцевой полости. Расстояние между подпозициями катионов в микрообласти $N5$ составляет 2.00(4) Å.

Дополнительные анионы Cl и молекулы воды располагаются на оси 3 порядка в микрообласти $X1$,

в позиции, которая расщеплена на три подпозиции, находящиеся на коротких расстояниях друг от друга: $X1a-X1b = 1.7(1)$, $X1a-X1c = 1.0(1)$, $X1b-X1c = 0.74(9)$ Å.

Уникальное кристаллохимическое разнообразие минералов группы эвдиалита определяется различными схемами гомовалентного, гетеровалентного и блочного изоморфизма в ключевых позициях структуры. В исследованном минерале разновалентные элементы изоморфно замещают атомы кальция, образуя смешанно-заселенную позицию в $M1$ -октаэдре шестичленного кольца. Таким образом, структура может быть представлена как суперпозиция трех гипотетических конечных членов со слоями трех типов — с участием Fe-квадрата и двух Na-

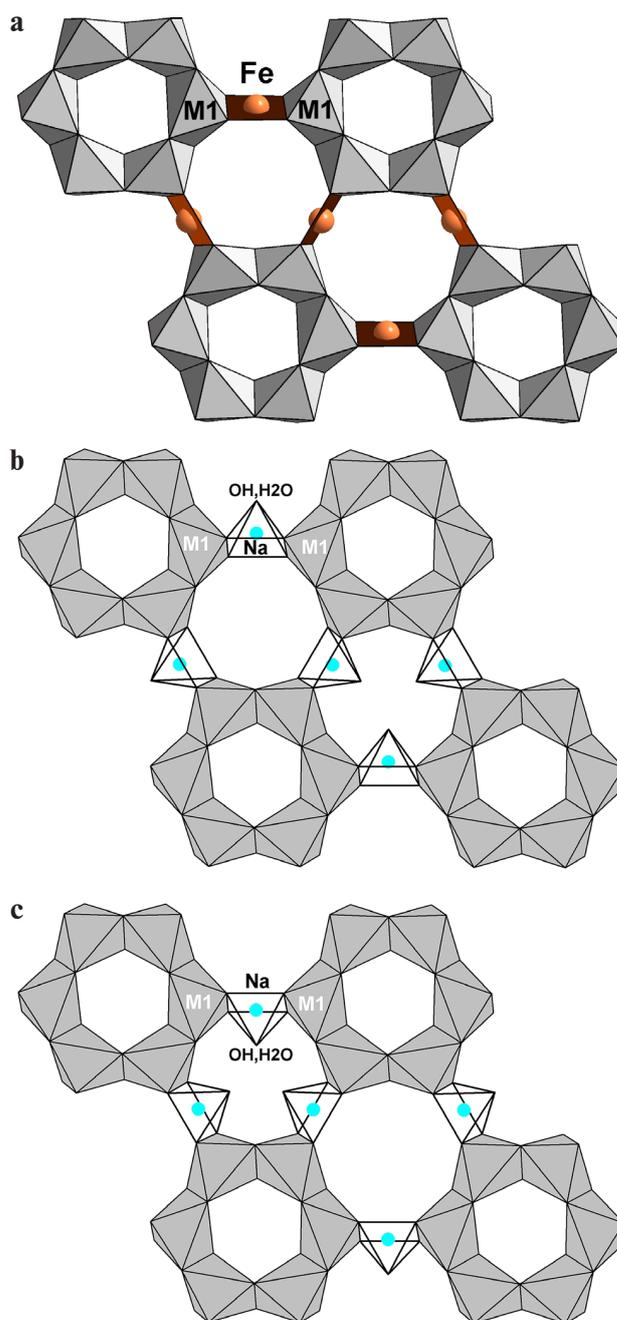


Рис. 3. Типы слоев из $M1$ - и $M2$ -полиэдров с участием различных локальных ситуаций в микрообласти $M2$

Fig. 3. Types of layers of $M1$ - and $M2$ -polyhedra involving different local situations in the $M2$ micro-region



пятивершинников, развернутых в противоположные стороны от квадрата. Все три полиэдра заселены почти поровну (~ 33 % каждый). В результате в структуре минерала реализуется блочный изоморфизм со статистическим участием трех типов слоев из $M1$ - и $M2$ -полиэдров (рис. 3). С учетом сложного состава $M1$ -центрированных октаэдров (заряд катионов от +1 до +3) разнообразие слоев увеличивается, но доминирующими в структуре исследованного минерала являются слои из октаэдров $M1CaO_6$ и пятивершинников $M2NaO_4(OH, H_2O)$.

До недавнего времени минералы с Na-доминантными $M2$ -позициями были известны исключительно в ультраагпаитовых породах (в основном в фойяитах) и высокощелочных пегматитах Ловозерского щелочного массива, индикаторами которых являются такие типоморфные высокощелочные титано-, цирконо- и ниобосиликаты (с атомным отношением Na:Si \geq 1), как ломоносовит, вуоннемит, цирсианит, казаковит и др. Эти минералы содержат Na с координационными числами от 4 до 7 и относятся к трем структурным типам — аллуайвитовому (с удвоенным параметром c), раслакитовому (с упорядочением Ca и Fe или Mn в шестичленном кольце из октаэдров $M1O_6$ и пр. гр. $R3$) и, наконец, эвдиалитовому (с неупорядоченным заселением позиций октаэдрического кольца), к которому принадлежит и образец, изученный в настоящей работе. В отличие от Хибинского массива, где высоконатриевые МГЭ не содержат $M2Na$ и приурочены в основном к пегматитам, в Ловозерском комплексе эти минералы являются обычными второстепенными и акцессорными компонентами высокоагпаитовых разновидностей фойяита и часто $M2Na$ -доминантны.

В таблице 3 приведены данные по содержанию $IVNa$ и VNa (т. е. каркасообразующих катионов Na^+ , центрирующих полиэдры с наиболее высокими силовыми характеристиками) в микрообласти $M2$ структурно исследованных МГЭ. Все они найдены в Ловозерском массиве, кроме исследованного минерала из Гренландии, гидратированного образца из массива Инагли (Восточная Сибирь) и голотипа лабиринтита из Хибинского массива. Номера образцов в таблице 3 соответствуют: 1–3 — потенциально новому минералу, $M2Na$ -аналогу эвдиалита, 4 — потенциально новому минералу, $M2Na$ -аналогу аквалита или $M2Na, N1-5(H_2O)$ -аналогу эвдиалита, 5 — голотипу раслакита, 6 — промежуточному члену ряда «раслакит — сергеванит», 7–9 — сергеваниту, включая голотип (образец 8) и высокоциркониевую разновидность (образец 9), 10 — голотипу аквалита, 11 — голотипу аллуайвита, 12 — аналогу аллуайвита с $M2a, M2b(IVNa)$, 13 — голотипу дуалита, 14 — потенциально новому Mn-доминантному МГЭ с модулярной структурой, 15 — голотипу лабиринтита. Вывод о том, что образцы 1–4 и 14 относятся к потенциально новым минеральным видам, основан на принятой в настоящее время номенклатуре МГЭ [16].

Заключение

Исследованный в данной работе низкожелезистый и высоконатриевый минерал является близким аналогом собственно эвдиалита, отличаясь от него частичным замещением атомов железа в $M2$ -позиции на атомы натрия с доминированием последних. Ловозерский массив характеризуется марганцевой спецификой и отличается от Хибинского мас-

Таблица 3. Аналоги эвдиалита, $IVNa$ - и VNa -доминантные в $M2$ -позиции

Table 3. $M2(IVNa)$ - and $M2(VNa)$ -dominant analogues of eudialyte

Номер образца Sample No.	Параметры ячейки ($a, c, \text{Å}$) Unit cell parameters ($a, c, \text{Å}$)	Пр. гр. Space group	Содержание $M2(IV-VNa)$ ($Z = 3$)* Content of $M2(IV-VNa)$ ($Z = 3$)*	Ссылки References
1	14.208(1), 30.438(2)	$R-3m$	$VNa_{2,01}$	Настоящая работа Present paper
2	14.170(4), 30.38(2)	$R3m$	$IVNa_{2,4}$	[11]
3	14.220(1), 30.539(1)	$R3m$	$VNa_{1,9}$	[4]
4	14.155(1), 30.998(1)	$R3m$	$IVNa_{2,3}$	[19]
5	14.229(7), 30.019(5)	$R3$	$VNa_{1,5}$	[2]
6	14.208(1), 30.384(1)	$R3$	$IVNa_{2,4}$	[13]
7	14.218(1), 30.349(2)	$R3$	$IVNa_{1,8}$	[10]
8	14.2179(1), 30.3492(3)	$R3$	$VNa_{2,4}$	[14]
9	14.182(7), 30.37(1)	$R3$	$VNa_{1,8}$	[5]
10	14.078(3), 31.24(1)	$R3$	$IVNa_{2,2}$	[7]
11	14.046(2), 60.60(2)	$R-3m$	$IVNa_3 / VIIINa_{2,34}$	[3]
12	14.069(4), 60.63(1)	$R-3m$	$IVNa_3 / IVNa_{1,59}$	[12]
13	14.153(9), 60.72(5)	$R3m$	$VNa_{1,5} / VNa_{1,5}$	[18]
14	14.179(1), 60.67(1)	$R-3m$	$IVNa_{2,4} / VMn_{2,46}$	[8]
15	14.239 (1), 60.733(7)	$R3$	$IVNa_{1,23} / IVFe_{2,22}$	[6]

Примечание: римскими цифрами обозначены координационные числа катионов.

*Для МГЭ с модулярными структурами приведены $M2$ -компоненты в обоих модулях.

Note: Roman numerals denote coordination numbers of the cations.

*For eudialyte-group minerals with modular structures, $M2$ -components of both modules are given.



сива значительно более низкими содержаниями железа. Мы предполагаем, что отсутствие $M2Na$ -МГЭ в Хибинском массиве и редкость таких минералов в массиве Илимаусак связано с высоким сродством позиции $M2$ к иону Fe^{2+} . Исследование образца потенциально нового минерала, $M2Na$ -аналога эвдиалита, существенно расширяет представление о структурном типохимизме ультраагпаитовых горных пород нефелин-сиенитового ряда.

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 в части ИК-спектроскопического анализа (проект № 18-29-12007) и в части кристаллохимического анализа (проект № 18-29-12005).

Литература

1. Андрианов В. И. AREN-85 — система кристаллографических программ РЕНТГЕН на ЭВМ NORD, SM-4 и EC // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228—232.
2. Екименкова И. А., Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В. Упорядочение кальция и железа в минерале группы эвдиалита с симметрией $R3$ // Доклады АН. Химия. 2000. Т. 374. № 3. С. 352—355.
3. Расцветаева Р. К., Хомяков А. П., Андрианов В. И., Гусев А. И. Кристаллическая структура аллуайвита // Доклады АН СССР. 1990. Т. 312. № 6. С. 1379—1383.
4. Расцветаева Р. К., Хомяков А. П. Кристаллическая структура низкожелезистого аналога эвдиалита // Доклады АН. Химия. 1998. Т. 362. № 6. С. 784—788.
5. Расцветаева Р. К., Хомяков А. П. Кристаллическая структура гиперциркониевого аналога эвдиалита // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 251—253.
6. Расцветаева Р. К., Хомяков А. П. Модулярная структура высоконаатриевого аналога эвдиалита с удвоенным периодом c и симметрией $R3$ // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 827—832.
7. Расцветаева Р. К., Хомяков А. П. Особенности структуры Na , Fe -декационированного эвдиалита с симметрией $R3$ // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 267—271.
8. Расцветаева Р. К., Иванова А. Г., Хомяков А. П. Модулярная структура гипермарганцевого эвдиалита // Доклады АН. 2006. Т. 410. № 1. С. 101—105.
9. Расцветаева Р. К. Структурная минералогия группы эвдиалита // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 50—67.
10. Расцветаева Р. К., Аксенов С. М., Чуканов Н. В. Кристаллическая структура Mn -аналога раслакита — нового представителя группы эвдиалита // Доклады АН. 2010. Т. 431. № 2. С. 201—206.
11. Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В., Аксенов С. М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во Нижегородского государственного университета им. Н. И. Лобачевского, 2012. 230 с.
12. Расцветаева Р. К., Викторова К. А., Аксенов С. М. Новые данные об изоморфизме в минералах группы эвдиалита. IV // Модулярная структура титаносиликата с замещением Na на Mn в аллуайвитовом модуле // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 4. С. 561—564.
13. Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В. Новые данные об изоморфизме в минералах группы эвдиалита. X. Кристаллическая структура промежуточного члена ряда

раслакит-сергеванит // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 1 (в печати).

14. Chukanov N. V., Aksenov S. M., Pekov I. V., Belakovskiy D. I., Vozchikova S. A., Britvin S. N. Sergevanite, $Na_{15}(Ca_3Mn_3)(Na_2Fe)Zr_3Si_{26}O_{72}(OH)_3 \cdot H_2O$, a new eudialyte-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula // Canadian Mineralogist. 2020. DOI: 10.3749/canmin.2000006.

15. Johnsen O., Grice J. D., Gault R. A. The crystal chemistry of the eudialyte group // Canad. Mineral. 1999. V. 37. No. 4. P. 865—891.

16. Johnsen O., Ferraris G., Gault R. A., Grice J. D., Kampf A. R., Pekov I. V. The nomenclature of eudialyte group minerals // Canadian Mineralogist. 2003. V. 41. P. 785—794.

17. Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V., Pekov I. V., Schäfer Ch., Van K. 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 hyperagpaitic conditions // Minerals. 2020. V. 10. 587. P. 1—16. DOI: 10.3390/min10070587.

18. Rastsvetaeva R. K., Khomyakov A. P., Chapuis G. Crystal structure and crystal-chemical features of a new Ti-rich member of the eudialyte family // Zeitschrift für Kristallografie. 1999. V. 214. P. 271—278.

19. Rozenberg K. A., Rastsvetaeva R. K., Khomyakov A. P. Decationized and hydrated eudialytes. Oxonium problem // Eur. J. Mineral. 2005. V. 17. P. 875—882.

20. Sjöqvist A. S. L. The tale of greenlandite: commemorating the two-hundredth anniversary of eudialyte (1819—2019) // Minerals. 2019. V. 9. 8. P. 497—510.

References

1. Andrianov V. I. AREN-85— system of crystallographical programs RENTGEN for EVM NORD, SM-4 and EC. Crystallography Reports, 1987, V. 32, No. 1, pp. 228—231.
2. Ekimenkova I. A., Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V. Ordering of calcium and iron in a mineral of the eudialyte group with the symmetry $R3$. Doklady Chem., 2000, V. 374, pp. 195—198.
3. Rastsvetaeva R. K., Khomyakov A. P., Andrianov V. I., Gusev A. I. *Kristallicheskaya struktura alluaivita* (The crystal structure of allyaivite). Doklady Earth Sciences, 1990, V. 312, pp. 1379—1383.
4. Rastsvetaeva R. K., Khomyakov A. P. *Kristallicheskaya struktura nizkozhelezistogo analoga evdialita* (Crystal structure of eudialyte low ferrum analog). Doklady Earth Sciences, 1998, V. 362, No. 6, pp. 784—788.
5. Rastsvetaeva R. K., Khomyakov A. P. Crystal structure of hyperzirconium analog of eudialyte. Crystallogr. Rep., 2000, V. 45, pp. 219—221.
6. Rastsvetaeva R. K., Khomyakov A. P. Modular structure of a high-potassium analog of eudialyte with a doubled period c . Crystallogr. Rep., 2001, V. 46, pp. 715—721.
7. Rastsvetaeva R. K., Khomyakov A. P. Crystal structure features of Na, Fe -decationized eudialyte with $R3$ symmetry. Crystallogr. Rep., 2002, V. 47, pp. 232—236.
8. Rastsvetaeva R. K., Ivanova A. G., Khomyakov A. P. Modular structure of hypermanganese eudialyte. Doklady Earth Sci., 2006, 410, pp. 1075—1079.
9. Rastsvetaeva R. K. Structure mineralogy of the eudialyte group. Crystallography Reports, 2007, V. 52, No. 1, pp. 47—64. DOI: 10.1134/S1063774507010063.
10. Rastsvetaeva R. K., Aksenov S. M., Chukanov N. V. Crystal structure of the Mn analogue of raslakeite, a new representative of the eudialyte group. Doklady Chem., 2010, V. 431, pp. 76—81.



11. Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V., Aksenov S. M. *Mineraly gruppy evdialita: kristalokhimiya, svoystva, genezis* (Minerals of the eudialyte group: crystal chemistry, properties, genesis). Nizhny Novgorod: Nizhny Novgorod State University, 2012, 230 pp.
12. Rastsvetaeva R. K., Viktorova K. A., Aksenov S. M. New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. IV. Modular structure of titanosilicate with replacement of Na by Mn in the alluaivite module. *Crystallogr. Rep.*, 2019, V. 64, pp. 586–589. DOI: 10.1134/S1063774519040163.
13. Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V. New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. X. Specific features of isomorphism in the raslakite–sergevanite solid-solution series. Crystal structure of an intermediate member. *Crystallogr. Rep.*, 2021, V. 66 (in press).
14. Chukanov N. V., Aksenov S. M., Pekov I. V., Belakovskiy D. I., Vozchikova S. A., Britvin S. N. 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. DOI: 10.3749/canmin.2000006.
15. Johnsen, O.; Grice, J. D.; Gault, R. A. The crystal chemistry of the eudialyte group. *Canad. Mineral.*, 1999, V. 37, No. 4, pp. 865–891.
16. Johnsen O., Ferraris G., Gault R. A., Grice J. D., Kampf A. R., Pekov I. V. The nomenclature of eudialyte group minerals. *Canadian Mineralogist*, 2003, V. 41, pp. 785–794.
17. Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V., Pekov I. V., Schäfer Ch., Van K. 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 hyperagpaitic conditions. *Minerals*, 2020, V. 10, 587, 16 pp. DOI: 10.3390/min10070587.
18. Rastsvetaeva R. K., Khomyakov A. P., Chapuis G. Crystal structure and crystal-chemical features of a new Ti-rich member of the eudialyte family. *Zeitschrift für Krist.*, 1999, V. 214, pp. 271–278.
19. Rozenberg K. A., Rastsvetaeva R. K., Khomyakov A. P. Decationized and hydrated. *Kristallografiya*, 1987, V. 32, No. 1, pp. 228–232 (in Russian). eudialytes. Oxonium problem. *Eur. J. Mineral.*, 2005, V. 17, pp. 875–882.
20. Sjöqvist A. S. L. The tale of greenlandite: commemorating the two-hundredth anniversary of eudialyte (1819–2019). *Minerals*, 2019, V. 9, 8, pp. 497–510. DOI: 10.3390/min9080497.

Поступила в редакцию / Received 17.07.2020