

УДК 548.736.6

ДИССИММЕТРИЗАЦИЯ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА. II. РОЛЬ $M2$ -ПОЗИЦИИ В УПОРЯДОЧЕННОЙ $R3$ -МОДЕЛИ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОЦИРКОНИЕВОВОГО ЧЛЕНА ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА

© 2024 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}, С. М. Аксенов^{2,3}, В. М. Гридчина¹, Н. В. Чуканов⁴¹Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия²Лаборатория арктической минералогии и материаловедения,
ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия³Геологический институт, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия⁴ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

*E-mail: rast.crys@gmail.com

Поступила в редакцию 04.07.2024 г.

После доработки 05.08.2024 г.

Принята к публикации 05.08.2024 г.

Повторное исследование кристаллической структуры низкокальциевого и высокоциркониевого эвдиалита из Хибинского массива Кольского полуострова выявило новые особенности его строения, понижающие симметрию минерала. В рамках симметрии $R3$ установлено упорядочение атомов Са, Fe, Mn и Na в октаэдрах шестичленных колец, а также Zr и Na в $M2$ -позициях в центре квадратных пирамид с общим основанием, которое образуют ребра этих октаэдров. Параметры тригональной ячейки: $a = 14.222(3)$, $c = 30.165(5)$ Å, $V = 5283.9$ Å³. С учетом новых данных изученный низкокальциевый эвдиалит может быть отнесен к подтипу онейллита или раслакита, являясь высокоциркониевой разновидностью последнего. Исследование структуры этого минерала в рамках ромбоэдрической симметрии (пр. гр. $R3m$ и $R3$) и тригональной симметрии $R3$ показало, что понижение симметрии структурной модели низкокальциевых представителей группы эвдиалита позволяет выяснить характер упорядочения катионов, заселяющих ключевые позиции каркаса.

DOI: 10.31857/S0023476124060043, EDN: YNХMPЕ

ВВЕДЕНИЕ

Цирконосиликат эвдиалит — широко распространенный минерал апатитовых нефелиновых сиенитов с упрощенной формулой $Na_{15}Ca_6Fe^{2+}_3Zr_3[Si_2][Si_{24}O_{72}](O, OH, H_2O)_3(Cl, OH)_2$. Его структура содержит кремнекислородные кольца $[Si_3O_9]$ и $[Si_9O_{27}]$, объединенные Zr-центрированными октаэдрами и шестичленными кольцами из Са-центрированных октаэдров, а также соединяющими их Fe^{2+} -катионами, имеющими координацию плоского квадрата, в гетерополиэдрический микропористый квазикаркас $\{Fe^{2+}_3Ca_6Zr_3[Si_3O_9]_2[Si_9O_{27}]_2\}^{24-}$, пустоты которого заполнены попеременно атомами Na с примесью других крупных катионов. В центры колец $[Si_9O_{27}]$ встраиваются дополнительные тетраэдры SiO_4 . На первых этапах исследования минералов группы эвдиалита сложилось представление о том, что каркас эвдиалита остается неизменным по своему составу при любых флуктуациях состава минерала в целом, и эмпирические формулы

рассчитывали на основе целочисленных значений коэффициентов для Zr и Са (три и шесть атомов на формулу соответственно). Однако, как оказалось, в ряде случаев образуются аналоги эвдиалита иной стехиометрии, как высоко- и низкокальциевые, так и высоко- и низкоциркониевые. Избыток Са замещает атомы Na в полостях каркаса, а при содержании Са меньше шести атомов недостающее его количество в шестичленных кольцах компенсируется рядом элементов (Fe, Mn, Na, Се и другими) с образованием одной ($M1$) или двух ($M1.1$ и $M1.2$) позиций при упорядочении катионов. К настоящему времени такое упорядочение установлено в ряде минералов [1–7], и теперь их относят к членам группы онейллитового типа [8].

Аналогично позицию Zr в случае дефицита этого элемента могут дополнять Ti, Nb или Hf, а его избыток размещается в $M2$ -позиции, расположенной между октаэдрами соседних шестичленных колец. В исследованных ранее минералах группы

эвдиалита [9] $M2$ -позицию заселяли атомы Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} или Na , а для атомов Zr подобная позиция была установлена лишь в структурах воронковита [3], Mn – Ca -аналога эвдиалита [6] и низкокальциевого образца 2656 [7], где Zr содержался наряду с атомами Fe и Na в “подчиненном” количестве. Доминирование Zr в $M2$ -микрообласти зафиксировано лишь в кристаллической структуре гиперциркониевого сульфатного аналога эвдиалита [5], где он занимает расщепленные позиции с координацией квадрата и пятивершинника и расстояниями $Zr^{IV}-O = 2.03(1)–2.22(1)$ Å, $Zr^V-O = 2.099(8)–2.302(5)$ Å.

Особенностью химического состава, найденного А.П. Хомяковым в Хибинском массиве, образца эвдиалита с идеализированной формулой ($Z = 3$) $[Na, H_3O]_{15}[Ca_3Fe_3](Na, Zr)_3Zr_3(Al, Si)[Si_{25}O_{72}(OH)](OH)_2 \cdot 2H_2O$ является низкое содержание кальция и аномально высокое содержание циркония (более одного атома на формулу). Его структура была решена в рамках пр. гр. $R3m$ и уточнена до $R = 4.5\%$ с использованием ограниченного числа (2347) независимых отражений с $F > 4\sigma(F)$ [10]. Из опубликованного краткого сообщения следовало, что единая $M1$ -позиция в октаэдре шестичленного кольца содержит помимо Ca пять изоморфно замещающих его элементов $[Ca_{2.7}MnFeNa_{0.85}Ce_{0.33}Sr_{0.12}]$, а $M2$ -позиция расщеплена на две позиции с заселенностями $(Zr_{0.4}Fe_{0.1})^{VI}$ и $(Na_{0.29})^{VI}$, которые реализуются статистически по ячейкам. Однако позже было установлено, что в структуре этого минерала возможно упорядочение Ca и заменяющих его элементов с понижением симметрии до $R3$ [11]. В результате этого исследования, выполненного на основе того же эксперимента по 3124 отражениям с $F > 3\sigma(F)$, кристаллохимическая формула низкокальциевого и высокоциркониевого эвдиалита приобрела вид ($Z = 3$): $[Na_{12.15}(H_3O)_{2.1}Sr_{0.45}K_{0.3}][Fe_{1.3}Mn_{1.0}Na_{0.7}](Ca_{2.7}REE_{0.3})Zr_3[Si_{24}O_{72}][Zr_{0.66}^{IV}(Zr_{0.54}^V)(Na_{0.9}^V)(Na_{0.45}^V)[Al_{0.5}Si_{0.37}][Si_{0.5}Ti_{0.3}Nb_{0.2}OH_{2.68}(H_2O)_{1.1}O_{0.6}Cl_{0.5}H_2O]$, где квадратными скобками выделены составы ключевых позиций структуры, а римскими цифрами обозначены координационные числа катионов в позиции $M2$, REE – сумма нескольких редкоземельных элементов с преобладанием Ce . Таким образом, оказалось, что шестичленное кольцо из связанных ребрами октаэдров распадается на две тройки неэквивалентных по составу и размеру октаэдров, а единая $M2$ -позиция расщепляется на четыре позиции (выделены круглыми скобками) разного состава и различной координации, которые находятся на коротких расстояниях друг от друга и реализуются статистически.

Однако, несмотря на существенную детализацию упорядочения катионов, каркасообразующие позиции этого минерала со сложным составом трактовали как смешанные, и распределение

элементов в них было по-прежнему статистическим. Дальнейшее понижение симметрии кристаллической структуры того же образца, выполненное в настоящей работе, позволило выявить ряд дополнительных особенностей, в том числе высокую степень упорядочения по позициям ячейки.

ЭКСПЕРИМЕНТ И УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ

Повторное исследование структуры высокоциркониевого образца из Хибинского массива выполняли с использованием того же набора дифракционных данных, что и ранее. Модель структуры в пр. гр. $P3$ получена с использованием процедуры “коррекции фаз” по комплексу программ AREN [12]. В качестве стартового набора взяты координаты 35 позиций каркаса этого же минерала в рамках симметрии $R3$. После нескольких итераций из исходного фрагмента был получен набор координат для 162 позиций с R -фактором 34%. Расстановка элементов по позициям в соответствии с данными химического состава и кристаллохимическими критериями и дальнейшее уточнение в изотропно-анизотропном приближении параметров атомных смещений снизили R -фактор до 4.6%. Несколько позиций, расщепленных и/или с низкой заселенностью, найдены из разностных карт Фурье электронной плотности. Ряд позиций уточняли с использованием смешанных кривых атомного рассеяния. Все расчеты выполнены с помощью комплекса кристаллографических программ AREN [12]. Основные характеристики кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 1. Итоговые координаты атомов и характеристики

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры высокоциркониевого эвдиалита

$a, c, \text{Å}$	14.222(3), 30.165(5)
$V, \text{Å}^3$	5283.9
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $P3$, 3
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK_{α} ; 0.71073
Размеры кристалла, мм	$0.14 \times 0.25 \times 0.33$
Дифрактометр	Syntex P2 ₁
Тип сканирования	ω
$(\sin\theta/\lambda)_{\max}, \text{Å}^{-1}$	0.809
Пределы h, k, l	$-20 \leq h \leq 20$, $0 \leq k \leq 20, -48 \leq l \leq 0$
Количество отражений: измеренных/независимых с $ F > 2\sigma(F), R_{\text{ср}}$	6107/3747, 0.028
Число независимых позиций	162
R -фактор	0.046
Программы	AREN [12]

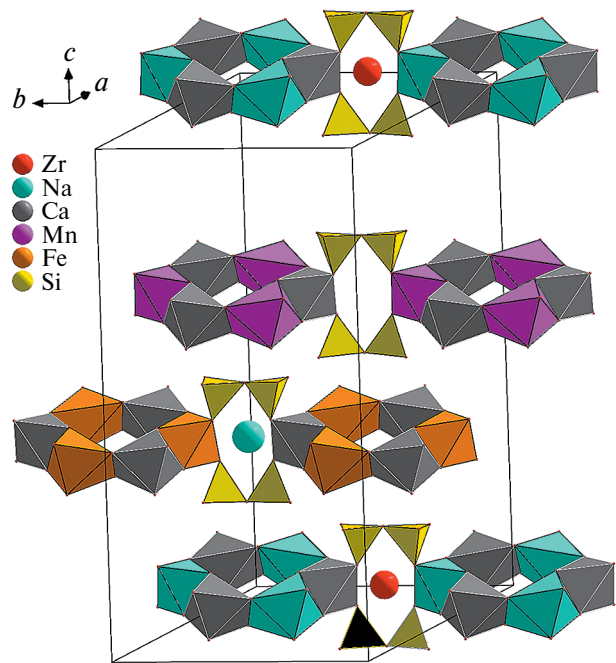


Рис. 1. Слоистый фрагмент структуры высокоциркониевого минерала группы эвдиалита. Блочный изоморфизм в октаэдрах шестичленных колец и *M2*-позициях с квадратной координацией на уровнях $z = 0, 0.33$ и 0.66 соответственно.

координационных полиэдров в ключевых фрагментах каркаса приведены в табл. 2–4 (позиции атомов Si в каркасе, а также атомов, заселяющих внекаркасные позиции, в работе не приводятся).

ОПИСАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ СТРУКТУРЫ

В изученном в настоящей работе минерале со смешанными *M1*-позициями переход к тригональной симметрии *P3* позволил установить упорядочение Fe, Mn, Na и Ca по шести индивидуальным позициям (рис. 1). В трех из них доминирует Ca со средними расстояниями катион–анион в пределах 2.27–2.38 Å, в двух других – Mn или Fe (расстояния 2.42 и 2.33 Å соответственно) и в одном – Na (среднее расстояние Na–O 2.34 Å) (табл. 4).

Вторая ключевая *M2*-микрообласть находится в промежутке между соседними шестичленными кольцами, ребра которых формируют квадратную координацию. Избыток циркония (один атом на независимую часть ячейки) размещается в двух индивидуальных *M2*-позициях. Позиция *M2* в основном заселена атомами циркония ($q = 0.8$), которые находятся в квадратной координации с расстояниями до вершин квадрата в пределах 2.04–2.39 Å.

Таблица 2. Координаты, эквивалентные параметры атомных смещений и заселенность (q) позиций катионов в ключевых фрагментах каркаса высокоциркониевого эвдиалита

Позиция	x/a	y/b	z/c	q	$B_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Z1	–0.0027(2)	0.5031(3)	0.5000(1)	1	0.48(5)
Z2	0.1643(4)	0.3354(3)	0.8336(2)	1	1.29(5)
Z3	0.3423(4)	0.1703(2)	0.1669(2)	1	1.67(6)
M1.1	0.0015(3)	0.2645(3)	0.000(1)	1	1.11(1)
M1.2	0.4033(2)	0.0703(2)	0.3335(1)	1	1.13(4)
M1.3	0.6000(3)	0.6687(3)	0.6668(1)	1	0.9(1)
M1.4	0.2554(3)	0.2553(4)	0.0001(1)	1	1.0(1)
M1.5	0.3963(2)	0.3334(3)	0.3335(1)	1	1.02(4)
M1.6	0.0756(4)	0.6667(3)	0.6668(1)	1	0.9(1)
M2.1	0.2852(11)	0.1395(9)	0.6637(3)	0.2	1.7(2)
M2.2	0.1413(9)	0.3033(13)	0.3363(4)	1	2.3(3)
M2.3	0.0104(5)	0.5078(4)	0.0006(2)	0.8	1.71(3)
Si1	0.6086(5)	0.6024(4)	0.0974(1)	1	0.7(2)
Si2	0.0677(5)	0.3422(5)	0.4310(2)	1	1.1(2)
Si3	0.3252(4)	0.0496(4)	0.7631(1)	1	0.3(2)
Si4	0.2798(5)	0.3434(5)	0.4306(2)	1	1.0(2)
Si5	0.3452(5)	0.0632(5)	0.5708(2)	1	1.2(2)
Si6	–0.0086(5)	0.6030(5)	0.0977(2)	1	0.8(2)
Si7	0.3271(5)	0.2699(5)	0.7631(2)	1	0.9(2)
Si8	0.6009(5)	0.6094(5)	0.9032(2)	1	1.1(2)
Si9	0.3394(5)	0.2785(5)	0.5692(2)	1	1.0(2)
Si10	0.0575(4)	0.3288(3)	0.2376(1)	1	1.1(3)
Si11	0.2703(4)	0.3198(5)	0.2389(2)	1	0.8(2)
Si12	0.0064(4)	0.6055(4)	0.9035(1)	1	0.6(2)

Таблица 3. Координаты и эквивалентные параметры атомных смещений анионов в ключевых фрагментах каркаса высокоциркониевого эвдиалита

Позиция	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$	Позиция	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
O1	0.0341(17)	0.2513(21)	0.7997(9)	2.6(6)	O33	0.4117(19)	0.5543(24)	0.5342(5)	2.6(6)
O2	0.0765(13)	0.4343(10)	0.4612(6)	1.5(6)	O34	0.2540(16)	0.2986(16)	0.2892(5)	1.5(6)
O3	0.4023(18)	0.1003(22)	0.1255(6)	2.4(6)	O35	0.3664(17)	0.4066(20)	0.9558(8)	2.2(6)
O4	0.3090(21)	0.1497(22)	0.3628(7)	2.5(6)	O36	0.4529(16)	0.2232(25)	0.2956(7)	3.3(6)
O5	0.1753((22)	0.3573(21)	0.0284(6)	2.8(6)	O37	0.1339(25)	0.2251(24)	0.9568(10)	3.7(6)
O6	0.5281(12)	0.0287(17)	0.6949(5)	1.7(6)	O38	0.0206(13)	0.5156(15)	0.3035(5)	1.3(6)
O7	0.4053(17)	0.2998(19)	0.1255(6)	1.9(6)	O39	0.4468(19)	0.5584(23)	0.6249(6)	2.5(6)
O8	0.0646(19)	0.6277(17)	0.4581(7)	2.1(6)	O40	0.2384(18)	0.4426(15)	0.7089(6)	1.7(6)
O9	0.2295(15)	0.2557(14)	0.7943(6)	2.1(6)	O41	0.2295(18)	0.1209(22)	0.0441(7)	2.6(6)
O10	0.3989(14)	0.0433(12)	0.0459(5)	1.5(6)	O42	0.5638(18)	0.4585(11)	0.3753(6)	1.9(6)
O11	0.0783(10)	0.3635(10)	0.3783(3)	1.4(3)	O43	0.0897(11)	0.3699(13)	0.1067(5)	0.9(6)
O12	0.3016(24)	0.0347(24)	0.7122(10)	3.2(6)	O44	0.3809(16)	0.1016(12)	0.8912(5)	1.1(6)
O13	0.3733(14)	0.0774(14)	0.6218(5)	1.3(6)	O45	0.0512(19)	0.2833(16)	0.5579(7)	2.1(6)
O14	0.0340(20)	0.4064(20)	0.9559(7)	2.9(6)	O46	0.2745(25)	0.0542(16)	0.4396(7)	2.9(6)
O15	0.2499(17)	0.0251(16)	0.2048(7)	1.8(6)	O47	0.0409(14)	0.4288(19)	0.2262(7)	1.9(6)
O16	0.2936(8)	0.3992(14)	0.8771(4)	0.8(6)	O48	0.6118(15)	0.5604(14)	0.7737(5)	1.4(6)
O17	0.4391(14)	0.3569(15)	0.5405(5)	1.3(6)	O49	0.1788(11)	0.3566(13)	0.2174(4)	0.7(1)
O18	0.2521(16)	0.2355(14)	0.2015(4)	1.3(3)	O50	0.3065(16)	0.1522(13)	0.5563(7)	1.6(6)
O19	0.2370(22)	0.4716(19)	0.7977(8)	2.6(6)	O51	0.3419(22)	0.1704(16)	0.7799(6)	2.3(6)
O20	0.0448(14)	0.2961(17)	0.2895(6)	1.6(6)	O52	0.5136(15)	0.4890(17)	0.8865(6)	1.6(6)
O21	0.3123(17)	0.3772(15)	0.3797(5)	1.6(6)	O53	0.2803(14)	0.3806(18)	0.1054(6)	1.7(6)
O22	0.6187(10)	0.0297(13)	0.0457(4)	0.7(6)	O54	0.2669(21)	0.2177(17)	0.4401(6)	2.0(6)
O23	0.6487(12)	0.5688(12)	0.5356(5)	1.2(6)	O55	0.1532(14)	0.3125(12)	0.4432(7)	1.5(6)
O24	0.1072(15)	0.4084(22)	0.8732(8)	2.5(6)	O56	0.3749(18)	0.2735(17)	0.8928(6)	1.7(6)
O25	0.2009(12)	0.1069(21)	0.1246(5)	2.7(6)	O57	0.4256(12)	0.3901(13)	0.7727(5)	1.0(6)
O26	0.5820(15)	0.1432(17)	0.4631(7)	1.9(6)	O58	0.4859(16)	0.5107(13)	0.1130(6)	1.7(6)
O27	0.2950(19)	0.2579(219)	0.7107(7)	2.2(6)	O59	0.2355(16)	0.2900(13)	0.5575(5)	1.4(6)
O28	0.3617(19)	0.1762(23)	0.9703(7)	2.5(6)	O60	0.3803(19)	0.4313(18)	0.2268(9)	2.8(6)
O29	0.4763(14)	0.2281(19)	0.2022(5)	1.7(6)	(H ₂ O)1	0.204(3)	0.598(2)	0.009(1)	4.1(3)
O30	0.3746(16)	0.2951(16)	0.6211(5)	1.4(6)	(H ₂ O)2	0.145(6)	0.071(5)	0.665(2)	3.8(6)
O31	0.1604(20)	0.3087(16)	0.6388(7)	2.0(6)	(H ₂ O)3	0.447(2)	0.222(4)	0.668(1)	1.8(7)
O32	0.1107(14)	0.1942(18)	0.8718(5)	1.5(6)					

Таблица 4. Состав ключевых позиций и характеристика координационных полиэдров в каркасе высокоциркониевого эвдиалита

Позиция	Состав ($Z = 3$)	КЧ	Расстояние, $\text{\AA}$		
			Минимальное	Максимальное	Среднее
Z1	Zr _{0.9} Ti _{0.1}	6	1.98(2)	2.16(2)	2.05
Z2	Zr _{1.0}	6	1.92(2)	2.14(2)	2.04
Z3	Zr _{0.97} Hf _{0.03}	6	1.96(1)	2.21(2)	2.08
M1.1	Ca _{0.8} Ce _{0.2}	6	2.17(1)	2.42(1)	2.38
M1.2	Mn _{1.0}	6	2.19(2)	2.56(2)	2.42
M1.3	Na _{0.7} Ce _{0.3}	6	2.19(1)	2.57(3)	2.34
M1.4	Fe _{1.0}	6	2.12(2)	2.48(1)	2.33
M1.5	Ca _{1.0}	6	2.07(1)	2.41(1)	2.27
M1.6	Ca _{1.0}	6	2.03(3)	2.46(3)	2.31
M2.1	Zr _{0.8}	4	2.04(1)	2.39(3)	2.21
M2.2	Na _{1.0}	4	2.00(2)	2.48(2)	2.18
M2.3	Zr _{0.2}	6	1.72(7)	2.31(2)	2.10

Таблица 5. Состав ($Z = 3$) в ключевых позициях каркаса высокоциркониевого эвдиалита

Позиция*	Симметрия		
	$R3m$ [10]	$R3$ [11]	$P3$ [наст. раб.]
Z	$[Zr_3]$	$[Zr_3]$	$[Zr_{0.9}Ti_{0.1}]$ $[Zr_{1.0}]$ $[Zr_{0.97}Hf_{0.03}]$
$M1$	$[Ca_{2.7}MnFeNa_{0.85}Ce_{0.33}Sr_{0.12}]$	$[Fe_{1.3}Mn_{1.0}Na_{0.7}]$ $[Ca_{2.7}REE_{0.3}]$	$[Ca_{0.8}Ce_{0.2}]$ $[Mn_{1.0}]$ $[Na_{0.7}Ce_{0.3}]$ $[Fe_{1.0}]$ $[Ca_{0.9}]$ $[Ca_{1.0}]$
$M2$	$[(Zr_{1.2}Fe_{0.3})^{VI}(Na_{0.87})^{VI}]$	$[(Zr_{0.66}^{IV})(Zr_{0.54}^V)(Na_{0.9}^V)(Na_{0.45}^V)]$	$[Zr_{0.8}\square_{0.2}]^{IV}$ $[Na_{1.0}]^{IV}$ $[\square_{0.8}Zr_{0.2}]^{VI}$

*Позиции обозначены в соответствии с [14]; составы в квадратных скобках соответствуют индивидуальным позициям, а круглыми скобками выделены составы в расщепленных позициях.

Позицию с низкой заселенностью 0.2 на уровне $z = 0.66$ занимают атомы Zr в октаэдре на базе квадрата, дополненного с двух сторон молекулами H_2O на расстояниях 1.71 и 2.32 Å соответственно. В позиции в октаэдре много вакансий, недостаток циркония на уровне $z = 0.33$ компенсируется атомом Na в квадратной координации с расстояниями 2.00–2.48 Å.

Атомы Mn и Fe близки по атомной массе, поэтому при их распределении в $M2$ -позициях учитывали локальный баланс зарядов на атомах кислорода, образующих ребра $M2$ -полиэдров. Это позволяет с большой степенью вероятности вместо двух типов триплетов в R -ячейке выделить в модели $P3$ триплеты трех типов из доминирующих катионов $[Ca-Zr-Na]$, $[Ca-Na-Fe]$ и $[Ca-\square-Mn]$ и три типа триплетов с участием примесных катионов $[Ca-Zr-Ce]$, $[Ce-Na-Fe]$ и $[Ca-Zr-Mn]$, статистически замещающих главные катионы. И доминирующие, и статистически реализующиеся триплеты располагаются на уровнях $z = 0, 0.33$ и 0.66 соответственно и связаны псевдотрансляциями R -решетки.

В высокоциркониевом эвдиалите N -пустоты каркаса заняты атомами Na с небольшой примесью Sr и K. Позиции $M3$ и $M4$, которые находятся на осях третьего порядка вблизи центров девятичленных колец $[Si_9O_{27}]$, заняты преимущественно атомами кремния. В позициях $M3$ находятся в октаэдрической координации атомы Nb в небольших количествах (заселенность ~ 0.3) на одной оси и Ti на другой на уровнях $z = 0.38$ и 0.04 соответственно, а на третьей оси в обеих позициях располагаются атомы Si, центрирующие тетраэдры с двумя ориентациями апикальных вершин.

Причиной понижения симметрии в низкокальцевых минералах группы эвдиалита чаще всего является блочный изоморфизм с участием октаэдров шестичленных колец разного состава.

В частности, в амаблите $Na_{15}[(Ce_{1.5}Na_{1.5})Mn_3]Mn_2Zr_3\square Si[Si_{24}O_{69}(OH)_3](OH)_2 \cdot H_2O$ [13] в октаэдрах колец присутствует значительное количество ионов Ce^{3+} , которые отличаются от ионов Na^+ числом электронов. Упорядочение этих элементов в сочетании с Ca и Mn в $P3$ -модели минерала [14] приводит к существенному нарушению распределения катионов по закону R -решетки, а вклад в понижение симметрии заполняющих $M2$ -позицию кристаллохимически близких элементов Mn и Fe менее значителен. Но в данном образце, наоборот, центральные полиэдры в двух триплетах заполнены элементами Zr и Na с различающимися атомными массами, в то время как третий триплет содержит много вакансий.

Возрастание степени детализации структуры с понижением симметрии видно из сравнения результатов, полученных при изучении минерала в трех вариантах симметрии (табл. 5). Из таблицы видно, что число ключевых позиций в каркасе возрастает от трех смешанных до 12 с индивидуальным составом. Понижение симметрии, как и в ранее исследованных минералах, вызвано упорядоченным распределением катионов в октаэдрах шестичленных колец. Однако их позиции в данном случае заполнены катионами, хотя и разными, но кристаллохимически близкими, а основная причина нарушения R -центрировки решетки может быть связана с заполнением позиции $M2$ “контрастными” катионами Zr и Na соответственно при наличии в третьей позиции на уровне $z = 0.66$ вакансий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Повторное изучение минерала в рамках низкой симметрии выявило ряд новых особенностей кристаллической структуры низкокальцевого и высокоциркониевого эвдиалита, который близок к раслакиту и является его циркониевой разновидностью.

Уникальность этого исследования в том, что оно позволило сравнить результаты, полученные в трех пространственных группах (ромбоэдрических $R3m$ и $R3$ и тригональной $P3$) при сопоставимых значениях R -факторов, и получить информацию об упорядочении катионов с разной степенью детализации. Хотя изученный в настоящей работе минерал в общем по структуре близок к ранее изученным низкосимметричным вариантам, он существенно отличается от них заселением $M2$ -позиции. Можно предположить, что в отличие от исследованных ранее в пр. гр. $P3$ минералов группы эвдиалита основная причина понижения симметрии в данном случае (при высоком содержании циркония) в упорядоченном распределении атомов Zr, Na и вакансий по $M2$ -позициям.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части рентгеноструктурного анализа высокоциркониевого минерала из Хибинского массива, а также при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-77-10065-П). Минералогические исследования выполнены в соответствии с темой государственного задания (номер государственной регистрации 124013100858-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* // Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 1111.
2. *Екименкова И.А., Расцветова Р.К., Чуканов Н.В.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 3. С. 352.
3. *Расцветова Р.К., Хомяков А.П.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 4. С. 649.
4. *Расцветова Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В.* // Докл. РАН. 2010. Т. 431. № 2. С. 201.
5. *Расцветова Р.К., Чуканов Н.В., Верин И.А.* // Докл. РАН. 2006. Т. 409. № 6. С. 807.
6. *Расцветова Р.К., Хомяков А.П., Некрасов Ю.В.* // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 5. С. 824. eLIBRARY ID: 14997806
7. *Расцветова Р.К., Розенберг К.А., Пеков И.В. и др.* // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 1. С. 44.
8. *Расцветова Р.К., Чуканов Н.В.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2011. Ч. 140. № 3. С. 25.
9. *Расцветова Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.
10. *Расцветова Р.К., Хомяков А.П.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 251. eLIBRARY ID: 14997806.
11. *Аксенов С.М., Расцветова Р.К.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 5. С. 660. <https://doi.org/10.7868/S0023476113040024>
12. *Андреанов В.И.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228.
13. *Chukanov N.V., Zolotarev A.A., Schäfer Ch. et al.* // Mineral. Mag. 2024. P. 1. <https://doi.org/10.1180/mgm.2024.26>
14. *Расцветова Р.К., Аксенов С.М., Гридчина В.М., Чуканов Н.В.* // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 5. С. 788. <https://doi.org/10.31857/S0023476124050047>

DESYMMETRIZATION IN EUDIALYTE-GROUP MINERALS.

II. A ROLE OF $M2$ -POSITION IN ORDERED $P3$ -MODEL OF Zr-RICH MEMBER EUDIALYTE GROUP STRUCTURER. K. Rastsvetaeva^{a,*}, S. M. Aksenov^{b,c}, V. M. Gridchina^a, N. V. Chukanov^d^a*Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics of NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, Russia*^b*Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*^c*Geological Institute, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*^d*FRC of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia*^{*}*e-mail: rast.crys@gmail.com*

Abstract. A re-study of the crystal structure of low-calcium and high-zirconium eudialyte from the Khibiny Mountains of the Kola Peninsula has revealed new features of its structure, namely a decrease in the symmetry of the mineral. The ordering of the Ca, Fe, Mn and Na atoms within the octahedrons of six-membered rings, as well as the Zr and Na atoms in the $M2$ positions at the centre of the square pyramids, was established within the framework of $P3$ symmetry. The trigonal cell parameters are $a = 14.222(3)$, $c = 30.165(5)$ Å, and $V = 5283.9$ Å³. In light of the new data, the low-calcium eudialyte can be classified as either oneillite or raslakite, specifically a high-zirconium variety of the latter. The study of the structure of this mineral in rhombohedral symmetry (space group $R3m$ and $R3$) and trigonal $P3$ -symmetry has demonstrated that the reduction in structural symmetry of the low-calcium representatives of the eudialyte group allows for the clarification of the ordering of cations occupying pivotal positions within the framework.