Арктический вектор геологических исследований Arctic vector of geological research

УДК 548.736.6

DOI: 10.19110/geov.2021.4.1

Кристаллическая структура и индикаторное значение одихинчаита из Хибинского массива

Р. К. Расцветаева¹, Н. В. Чуканов^{2, 3}, Д. В. Лисицин⁴, М. В. Воронин⁵, Д. А. Варламов⁵

¹Институт кристаллографии ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва
rast@crys.ras.ru, www.rascrystal.ru

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

³Геологический факультет Московского государственного университета, Москва

⁴Музей «Самоцветы» Федерального агентства по недропользованию, Москва

⁵Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка

Методами электронно-зондового микроанализа, рентгеноструктурного анализа, инфракрасной и мёссбауэровской спектроскопии исследован одихинчаит (Sr-Mn-Nb-CO₃-доминантный минерал группы эвдиалита) из Хибинского щелочного массива. Изученный образец представляет собой вторую в мире находку этого минерала. Кристаллическая структура уточнена до итогового фактора расходимости $R = 3.4\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 3815 независимых рефлексов с $F > 3\sigma(F)$. Параметры элементарной тригональной ячейки: $a = 14.2709(1)$, $c = 30.023(1)$ Å, $V = 5295.33(7)$ Å³, пространственная группа $R\bar{3}m$. Упрощенная формула изученного минерала ($Z = 3$): Na₁₁Sr₃(Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺)Ca₆Zr₃Nb[Si₂₅O₇₂(OH)](CO₃)Cl(OH, O)₄. Обсуждается индикаторная роль одихинчаита в ультраагпаитовых пегматитах.

Ключевые слова: минерал, группа эвдиалита, одихинчаит, кристаллическая структура, ИК-спектроскопия, изоморфизм, Хибинский щелочной массив.

Crystal structure and indicatopy significance of odikhinchaite from the Khibiny alkaline complex

R. K. Rastsvetaeva¹, N. V. Chukanov^{2, 3}, D. V. Lisitsin⁴, M. V. Voronin⁵, D. A. Varlamov⁵

¹ Institute of Crystallography FSRC «Crystallography and Photonics» RAS, Moscow

² Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka

³ Faculty of Geology, Moscow State University, Moscow

⁴ Samotsvety Museum, Federal agency for mineral resources, Moscow

⁵ Institute of experimental mineralogy RAS, Chernogolovka

Odikhinchaite, a Sr-Mn-Nb-CO₃-dominant eudialyte-group mineral from the Khibiny alkaline complex has been investigated using the methods of electron probe microanalysis, X-ray diffraction, infrared and Mössbauer spectroscopy. The crystal structure was refined to $R = 3.4\%$ in the anisotropic approximation of atomic displacements using 3815 independent reflections with $F > 3\sigma(F)$. The unit-cell parameters are: $a = 14.2709(1)$, $c = 30.023(1)$ Å, $V = 5295.33(7)$ Å³; the space group is $R\bar{3}m$. The simplified formula of the mineral is ($Z = 3$): Na₁₁Sr₃(Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺)Ca₆Zr₃Nb[Si₂₅O₇₂(OH)](CO₃)Cl(OH, O)₄. The studied sample is the second find of this rare mineral worldwide, represented by a variety with high Fe content in the M2 micro-region, belonging to the taseqite – odikhinchaite solid-solution series. The significance of odikhinchaite as an indicator of a stage corresponding to maximum Sr activity in specific ultraagpaitic pegmatites is discussed.

Keywords: mineral, eudialyte group, odikhinchaite, crystal structure, IR spectroscopy, isomorphism, Khibiny alkaline complex.

Введение

Уникальность и практическая значимость цирконо-силиката эвдиалита определяется комплексностью его состава — он является источником редких земель и целого ряда редких элементов. Стронций, изоморфно замещающий Na, является обычной примесью в мине-

ралах группы эвдиалита (МГЭ) из агпаитовых пегматитов, однако в большинстве случаев его содержание не превышает 1 атома на формулу и, таким образом, он не служит видообразующим компонентом. Первый Sr-доминантный МГЭ был обнаружен в щелочном комплексе Илимаусак (Ilimaussaq) в Гренландии и описан как новый минеральный вид тасекит (taseqite) с иде-

Для цитирования: Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В., Лисицин Д. В., Воронин М. В., Варламов Д. А. Кристаллическая структура и индикаторное значение одихинчаита из Хибинского массива // Вестник геонаук. 2021. 4(316). С. 3–9. DOI: 10.19110/geov.2021.4.1.

For citation: Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V., Lisitsin D. V., Voronin M. V., Varlamov D. A. Crystal structure and indicatopy significance of odikhinchaite from the Khibiny alkaline complex. Vestnik of Geosciences, 2021, 4(316), pp. 3–9, doi: 10.19110/geov.2021.4.1.

ализированной формулой $\text{Na}_{12}\text{Sr}_3\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{73}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_2$ [15]. В тасеките Sr занимает одну из пяти крупных внекаркасных катионных позиций. Впоследствии были открыты ещё три Sr-доминантных МГЭ: хомяковит $\text{Na}_{12}\text{Sr}_3\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{W}(\text{Si}_{25}\text{O}_{72}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_4(\text{OH}, \text{Cl})_2)$, манганохомяковит $\text{Na}_{12}\text{Sr}_3\text{Ca}_6\text{Mn}_3\text{Zr}_3\text{W}(\text{Si}_{25}\text{O}_{72}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_4(\text{OH}, \text{Cl})_2)$ [13] и одихинчаит $\text{Na}_9\text{Sr}_3[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Na}]\text{Ca}_6\text{Mn}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}(\text{Si}_{24}\text{O}_{72})\text{O}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)\cdot\text{H}_2\text{O}$ [12]. Все эти минералы исключительно редкие, причём до последнего времени только тасекит был отмечен более чем в одном пегматите. Голотипный тасекит ассоциирует со Sr-карбонатами — стронцианитом и анкилитом-(La). Одихинчаит тесно ассоциирует с анкилитом-(Ce). В ассоциациях с хомяковитом и манганохомяковитом другие минералы Sr не отмечались.

Ранее нами были изучены тасекит из массива Одихинча [2, 10], а также высокостронциевые, высокониобиевые и высокохлорные образцы МГЭ из Ловозерского массива [3]. Cl-дефицитная разновидность тасекита из массива Одихинча содержит молекулы воды в одной из внекаркасных X-позиций, которая в эвдиалите заселена Cl. В настоящей работе изучен одихинчаит из Хибинского массива, который является второй в мире находкой этого минерала.

Объект, методы и результаты исследования

Изученный в настоящей работе минерал был обнаружен на горе Путеличорр в крайне необычном и редком типе пегматитов Хибинского щелочного массива. Это недифференцированные пегматиты нормандит-эгирин-полевошпатового состава, где редкий титаносиликат нормандит является породообразующим минералом, образуя агрегаты случайно ориентированных игольчатых кристаллов, реже радиально-лучистые агрегаты. Все пегматиты подобного типа расположены в северной части массива, прослеживаются в виде узкой полосы от горы Путеличорр до западной части горы Партомчорр. Данный тип пегматитов характеризуется постоянством строения и минерального состава, несмотря на то, что пегматиты Путеличорра расположены в хибинитах, а пегматиты Партомчорра — в ляховорритах и породы эти рассечены широкой долиной реки Куниок. Это говорит о явно постмагматическом (возможно, метасоматическом) образовании данных пегматитовых тел.

Минералы группы эвдиалита — обычный эвдиалит и исследуемый минерал — для пегматитов описанного типа редки и встречаются в подчиненных количествах в небольших гнездах в тесной ассоциации с белыми агрегатами минерала ряда канкринит–кианоксалит и массивными агрегатами Sr-содержащего минерала группы апатита — фторкафита $\text{SrCa}_4(\text{PO}_4)_3\text{F}$. В некоторых случаях минералы группы эвдиалита образуют каймы вокруг белых зерен келдышита, нарастающих на серые кристаллики циркона. Одихинчаит формирует коричневые внешние зоны (толщиной до 5 мм) изометричных индивидов, внутренние зоны которых сложены буро-красным Sr-содержащим эвдиалитом.

Химический состав хибинского одихинчаита определен методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, 20 кВ, 400 пА) и ис-

пользованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчёта состава INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составил 157–180 нм. Время накопления сигнала составляло 100 секунд. Содержание CO_2 оценено по данным ИК-спектроскопии. Эмпирическая формула, рассчитанная на 25.5 атомов Si (в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа), с учетом неоднородности состава: $\text{Na}_{10.2-11.4}\text{K}_{0.3-0.4}\text{Ln}_{0.3-0.4}\text{Sr}_{1.5-2.1}\text{Mn}_{2.2-2.5}\text{Ca}_{6.4-6.6}\text{Fe}_{1.3-1.7}\text{Ti}_{0.1-0.3}\text{Zr}_{2.7-2.9}\text{Hf}_{0.03}\text{Nb}_{1.0-1.4}\text{Si}_{24.6-25}\text{Cl}_{0.6-0.8}(\text{CO}_3)_{0.9}$. Таким образом, изученный образец характеризуется значительным содержанием Sr, пониженным содержанием Cl и присутствием в составе CO_3 -групп.

Мёссбауэровский спектр (рис. 1) снят при комнатной температуре (22 °C) на спектрометре MS-1104Em (Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону) с источником ^{57}Co в матрице из родия. В качестве стандарта использовалось α -Fe. Разложение спектра выполнено по программе Univem MS (Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону). Для измерений была взята порошковая проба навеской 90 мг, запрессованная в таблетку диаметром 13 мм, в которой в качестве связующего использован парафин.

Параметры спектра, определенные в результате обработки, приведены в табл. 1. Спектр одихинчаита представляет собой совокупность четырех дублетов. Компоненты, связанные с ионом Fe^{2+} , располагаются в квадратной пирамиде с координационным числом 5 ($[\text{V}]\text{Fe}^{2+}$) и в конфигурации, близкой к плоскому квадрату (координационное число 4 — $[\text{IV}]\text{Fe}^{2+}$). Мёссбауэровские параметры двух других дублетов относятся к трехвалентному железу, расположенному в квадратной пирамиде ($[\text{V}]\text{Fe}^{3+}$). По данным мёссбауэровской спектроскопии отношение $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ в хибинском одихинчаите составило 4:1.

ИК-спектры образцов одихинчаита, запрессованных в таблетки с KBr, сняты на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics, Германия) в диапазоне волновых чисел 360–3800 cm^{-1} , при разрешающей способности 4 cm^{-1} и числе сканирований, равном 16. В качестве образца сравнения использовалась аналогичная таблетка, изготовленная из чистого KBr. Как можно видеть на рис. 2, ИК-спектры одихинчаита из Хибин и голотипного образца одихинчаита из массива Одихинча практически идентичны. При этом оба спектра существенно отличаются от ИК-спектра эвдиалита [11].

В ИК-спектрах одихинчаита полосы O–H-валентных колебаний проявляются в диапазоне 3400–3500 cm^{-1} . Полосы в интервале 1630–1660 cm^{-1} относятся к деформационным колебаниям молекул воды. Карбонатные группы проявляются в диапазоне 1410–1510 cm^{-1} . Полосы в интервале 970–1070 и при 923 cm^{-1} относятся к Si–O-валентным колебаниям колец тетраэдров и дополнительных тетраэдров SiO_4 , центрирующих девятичленные кольца (позиции M3 и M4) соответственно. В диапазоне 650–750 cm^{-1} присутствуют так называемые кольцевые полосы, относящиеся к смешанным колебаниям колец тетраэдров, причём широкие полосы с частотами 657–664 cm^{-1} обусловлены резонансом с Nb–O-валентными колебаниями. Чёткая полоса при 526 cm^{-1} относится к валентным колебаниям полиэдра $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}_5$, а слабая полоса при 545–547 cm^{-1} — к валентным колебаниям фрагментов Fe^{2+}O_4 , имеющих конфигурацию плоского квадрата. Дублет мёссбауэровского

Рис. 1. Мёссбауэровский спектр одихинчаита из Хибинского массива

Fig. 1. Mössbauer spectrum of odikhinchaite from the Khibiny complex

Таблица 1. Параметры мессбауэровского спектра одихинчаита из Хибинского массива

Table 1. Parameters of the Mössbauer spectrum of odikhinchaite from the Khibiny complex

Компонент / Component	IS, mm/s	QS, mm/s	FWHM, mm/s	S, %
[IV]Fe ²⁺	0.790(14)	0.361(19)	0.567(11)	60.1
[V]Fe ²⁺	1.070(4)	2.369(8)	0.410(12)	20.3
[V]Fe ³⁺	0.404(7)	0.378(16)	0.253(34)	11.6
[V]Fe ³⁺	0.325(6)	0.686(9)	0.195(18)	8.0

IS — изомерный сдвиг, QS — квадрупольное расщепление, FWHM — ширина на половине высоты, S — относительная площадь компонента, доверительный интервал 2s.

Рис. 2. ИК-спектры одихинчаита из Хибинского массива (1) и голотипа одихинчаита из массива Одихинча (2)

Fig. 2. IR spectra of odikhinchaite from Khibiny (1) and odikhinchaite holotype from Odikhincha (2)

спектра, отнесенный $^{IV}Fe^{2+}$, может фактически относиться к тетрагональной пирамиде $Fe^{2+}O_5$, в которой, согласно данным рентгеноструктурного анализа, железо занимает позицию вблизи центра основания пирамиды. Дублет в области $450\text{--}480\text{ см}^{-1}$ преимущественно обусловлен деформационными колебаниями кремнекислородных колец. Отнесение полос произведено на основе данных об ИК-спектрах представительной выборки МГЭ с известными структурами [9].

Голотипный образец одихинчаита отличается от образца из Хибин более высоким содержанием воды, в среднем более прочными водородными связями и более низким содержанием групп CO_3^{2-} .

Дифракционный эксперимент получен от монокристалла размером $\sim 0.2\text{ мм}^3$ на дифрактометре XtaLAB Synergy-DW (детектор HyPix-Arc 150, излучение $MoK\alpha$). Минерал тригональный с параметрами элементарной ячейки $a = 14.2709(1)\text{ \AA}$, $c = 30.023(1)\text{ \AA}$, $V = 5295.33(7)\text{ \AA}^3$, пространственная группа $R3m$. Кристаллическая структура уточнена до финального фактора расхожимости $R = 3.4\%$ в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 3815 независимых рефлексов с $F > 3\sigma(F)$. Все расчеты выполнены с использованием системы кристаллографических программ AREN [1]. Координаты и состав внекаркасных катионов, а также кратность и заселенность их позиций приведены в таблице 2.

Установленные кристаллохимические особенности минерала отражены в его кристаллохимической формуле ($Z = 3$): $Zr_{2.8}Nb_{0.2}^{VI}M^{VI}N^{VI}(Ca_6)^{VI}N^{VI}[Na^{IX}_{1.5}Na^{VIII}_{0.9}Na^{VIII}_{0.6}]^{N^{II}}[Na^{VIII}_{1.6}Mn^{VIII}_{0.8}Na^{VIII}_{0.6}]^{N^{III}}[(Sr_2K_{0.4})^{VIII-X}(Ca_{0.4}Na_{0.2})^{VIII}]^{N^{IV}}[Na^{IX}_{2.7}Ce^{X}_{0.3}]^{N^{V}}[Na^{VI}_{1.5}Na^{IX}_{0.6}]^{M^{II}}[(Fe^{2+}_{1.3}Mn_{0.8}Fe^{3+}_{0.3})^{V}Mn^{VI}_{0.6}]^{M^{III}}[Ti^{VI}_{0.2}Si^{IV}_{0.8}]^{M^{IV}}[(Nb_{0.8}+Hf_{0.03})^{VI}Si^{IV}_{0.17}][Si_{24}O_{72}]^{X^I}[(CO_3)_{0.9}]^{X^II}[Cl_{0.6}(H_2O)_{0.4}](OH)_{1.0}(O,OH,H_2O)_4$, где римскими цифрами обозначены координационные числа катионов, латинскими буквами — ключевые позиции, а отношение $Fe^{2+}:Fe^{3+}$ определено методом мёссбауэровской спектроскопии. Таким образом, изученный минерал является Mn-доминантным в микрообласти M2 и, таким образом, представляет собой высокожелезистую разновидность одихинчаита. Его упрощенная формула имеет вид: ($Z = 3$): $Na_{11}Sr_3(Mn,Fe^{2+})_3Ca_6Zr_3Nb[Si_{25}O_{72}(OH)](CO_3)Cl(OH)_4$.

Одихинчаит в целом изоструктурен с остальными 12-слойными минералами группы эвдиалита с пр. гр. $R3m$. Однако в ряде ключевых позиций [14, 7–9] есть особенности состава и строения, которые присущи изученному в настоящей работе образцу. Одна из них (M2-позиция) находится вблизи центра квадрата, образованного параллельными ребрами M1O₆-октаэдров из соседних шестичленных колец, и расщеплена на две подпозиции, M2a и M2b, с расстоянием между ними $0.24\text{ \AA}$. Эти подпозиции располагаются по обе стороны от квадрата, образуя квадратную пирамиду M2aO₅ и октаэдр M2bO₆ ($O = O^{2-}$, OH^-) соответственно. Подпозиция M2a на 80 % занята атомами Fe и Mn, в то время как M2b преимущественно вакантна и содержит только Mn (0.6 атома на приведенную выше кристаллохимическую формулу с $Z = 3$). Расстояние «катион-анион» в более заселенном полиэдре находится в пределах $2.096\text{--}2.116$ (среднее $2.114\text{ \AA}$), в то время как в октаэдре они изменяются от 2.066 до 2.86 (среднее $2.252\text{ \AA}$).

Другие ключевые позиции, M3 и M4, находятся на оси третьего порядка вблизи центров девятичленных колец $[Si_9O_{27}]$, состоящих из тетраэдров Si. Эти позиции находятся 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 ($T + O$) [8, 7]. В структуре хибинского одихинчаита позиция M3 расщеплена на две подпозиции (с расстоянием M3a–M3b = $1.25\text{ \AA}$), статистически заняты Si (0.8 атома) и Ti (0.2 атома). Позиция M4 расщеплена также на две подпозиции (с расстоянием M4a–M4b = $1.50\text{ \AA}$), статистически заняты атомами Si (0.2 атома на формулу) и Nb (0.8 атома на формулу). Ti формирует октаэдр со средним расстоянием $\langle Ti-O \rangle = 1.78\text{ \AA}$, в то время как среднее расстояние $\langle Nb-O \rangle$ равно $1.98\text{ \AA}$. Оба октаэдра связаны с вышеописанными M2-полиэдрами через вершины (O,OH)1 и (O,OH)2 соответственно.

Крупные катионы распределены по позициям N(1–5), различным по заселенности. Атомы Na находятся в N1- и N2-позициях, каждая из которых расщеплена на три подпозиции с расстояниями в пределах $0.31\text{--}0.73\text{ \AA}$ для N1-подпозиций и $0.29\text{--}0.97\text{ \AA}$ для N2-подпозиций соответственно. В обоих случаях N1- и N2-полиэдры являются 8- и 9-вершинниками.

Позиция N3 расщеплена на две подпозиции, содержащие $(Sr_2K_{0.4})$ (N3a-подпозиция) и $(Ca_{0.4}Na_{0.2})$ (N3b-подпозиция) в расчёте на формулу с $Z = 3$. N3-полиэдры объединяются по три CO_3 -анионом, который находится в X1-позиции. Атом углерода располагается на оси третьего порядка в центре плоского треугольника с расстоянием C – O = $1.24\text{ \AA}$ (рис. 3). Атомы кислорода Ос группы CO_3^{2-} входят в координацию N3-полиэдров с расстоянием $\langle N3-Oc \rangle = 2.57(1)\text{ \AA}$. Девятивершинник вокруг подпозиции N4a заселен атомами Na, в то время как в 10-вершиннике N4b находится небольшое количество атомов Ce (0.4 атома). Оба полиэдра характеризуются средними расстояниями «катион-анион», равными $2.71\text{ \AA}$.

Позиция N5 располагается в полости между двумя девятичленными кремнекислородными кольцами Si_9O_{27} и заполнена атомами Na (2.1 атома) и OH-группами, которые находятся в свободных вершинах Si-центрированных тетраэдров в позициях M3 и M4.

Обсуждение результатов и выводы

Сравнение хибинского одихинчаита с тасекиком, хомяковитом (манганохомяковитом) и одихинчаитом из разных регионов дано в табл. 3. Наибольшее количество Sr (~ 5 на формулу, $Z = 3$) содержится в структуре голотипного образца тасекика с идеализированной формулой $Na_{12}Sr_3Ca_6Fe_3Zr_3NbSi_{25}O_{73}(O, OH, H_2O)_3Cl_2$ [15], где Sr находится в трех позициях: 2.47 атома в N4-полиэдре наряду с натрием (0.53 атома); 1.1 атома входит в состав позиции N3, где доминирует Na; 0.3 атома присутствует в Ca-центрированном октаэдре.

Хомяковит и манганохомяковит из Квебека (Канада) также содержит большое количество Sr, который целиком занимает N4-позицию.

Высокостронциевый минерал из Ловозерского массива содержит ~ 1.8 атомов Sr на формулу ($Z = 3$) [3]. Этот образец найден в ультращелочных пегматитах, обогащенных летучими и редкими элементами. В струк-

Таблица 2. Координаты (xyz), параметры эквивалентных/изотропных атомных смещений ($B_{\text{экв/изо}}$, Å²), состав ($Z = 3$), заселенность (q) и кратность (Q) позиций во внекаркасной части структуры одихинчаита из Хибинского массива

Table 2. Atom coordinates (xyz), equivalent/isotropic atomic displacement parameters ($B_{\text{eq/iso}}$, Å²), composition ($Z = 3$), site occupancy factors (q) and site multiplicities (Q) in the extraframework part of the crystal structure of odikhinchaite from the Khibiny complex

Позиция / Site	x	y	z	Q	q	$B_{\text{экв/изо}}^* / B_{\text{eq/iso}}^*$	Состав / Composition
Z	0.3400(1)	0.1700(1)	0.1669(1)	9	1	0.89(2)	Zr _{2.8} Nb _{0.2}
M1	0.4076(1)	0.3355(1)	0.3343(1)	18	1	0.62(3)	Ca ₆
M2a	0.4829(1)	0.5171(1)	0.0032(1)	9	0.80(1)	0.53(3)	Fe _{1.6} Mn _{0.8}
M2b	0.4923(4)	-0.0153(6)	0.0015(2)	9	0.21(1)	3.4(1)	Mn _{0.6}
M3a	0.3334	0.6667	0.2451(1)	3	0.81(1)	0.35(7)	Si _{0.80}
M3b	0.3334	0.6667	0.2868(7)	3	0.18(1)	3.9(2)	Ti _{0.20}
M4a	0.3334	0.6667	0.087(1)	3	0.18(2)	6.0(6)	Ti _{0.20}
M4b	0.3334	0.6667	0.0374(1)	3	0.81(1)	0.82(4)	Nb _{0.8} Hf _{0.03}
N1a	0.1017(2)	0.2034(3)	0.1596(1)	9	0.51(1)	1.5(1)	Na _{1.5}
N1b	0.0886(8)	0.177(1)	0.1675(8)	9	0.3(1)	0.9(7)	Na _{0.9}
N1c	0.1128(3)	0.2256(4)	0.1531(2)	9	0.20(1)	1.9(3)	Na _{0.6}
N2a	0.5789(3)	0.4211(3)	0.1682(2)	9	0.25(1)	4.09(5)	Mn _{0.8}
N2b	0.551(1)	0.449(1)	0.1909(7)	9	0.20(1)	3.3(3)*	Na _{0.6}
N2c	0.5552(2)	0.4448(2)	0.1819(1)	9	0.55(1)	1.8(4)	Na _{1.6}
N3a	0.1989(1)	0.0996(1)	0.2856(1)	9	0.80(1)	1.13(1)	Sr ₂ K _{0.4}
N3b	0.255(2)	0.128(1)	0.2759(6)	9	0.18(1)	3.8(8)*	Ca _{0.4} Na _{0.2}
N4a	0.4387(5)	0.2195(3)	0.0501(2)	9	0.9(1)	4.7(1)	Na _{2.7}
N4b	0.496(1)	0.2481(8)	0.0420(5)	9	0.10(1)	5.21(7)	Ce _{0.3}
N5a	0.258(1)	0.517(2)	0.180(1)	9	0.18(1)	3.3(3)*	Na _{0.6}
N5b	0.1926(3)	0.5963(2)	0.1451(1)	9	0.52(1)	1.4(1)	Na _{1.5}
X1a	0	0	0.2318(2)	3	0.91(2)	0.7(2)	C _{0.9}

туре минерала атомы Sr доминируют над Na в N3-позиции.

В массиве Одихинча тасекит впервые обнаружен в раннепегматитовой ассоциации [10]. В нем содержится примерно такое же количество Sr (1.6–1.7 атома), как и в ловозерском образце. Sr-доминантный полиэдр в этой структуре является крупным девятивершинником со средним расстоянием $\langle \text{N4} - \text{O} \rangle = 2.74$ Å. Отличительной особенностью этого минерала является низкое содержание Cl, который доминирует только в одной позиции, тогда как в структуре голотипного тасекита из Илимаусака имеются две Cl-доминантные позиции.

Хибинский одихинчаит является второй в мире находкой этого минерала, голотипный образец которого, описанный в 2020 году [12], происходит из щелочного массива Одихинча. Фактически изученный в настоящей работе образец является высокожелезистой разновидностью одихинчаита, промежуточным членом ряда твердых растворов, «тасекит–одихинчаит» с незначительным преобладанием Mn²⁺ над Fe²⁺ в позиции M2. Другая его особенность — наличие Cl-доминантной позиции, тогда как в голотипном одихинчаите аналогичная позиция преимущественно заселена молекулами воды. Кроме того, в голотипном образце одихинчаита H₂O доминирует над Na в пози-

Рис. 3. Координация Sr-доминантной N3-позиции и объединение Sr-полиэдров CO₃-группой в структуре хибинского одихинчаита (a) и атомом Cl в структуре тасекита из массива Одихинча (b)

Fig. 3. Coordination of the Sr-dominant N3 site and linkage Sr-polyhedra via CO₃ group in the structure of odikhinchaite from Khibiny (a) and via Cl atom in the structure of taseqite from Odikhincha (b)

Таблица 3. Доминирующие компоненты в ключевых позициях тасекиита и других стронциевых МГЭ (пр. гр. $R3m$)

Table 3. Predominant components at the key sites of taseqite and other strontium eudialyte-group minerals (space group $R3m$)

Минерал / Mineral	Структурные позиции / Structural positions						Ссылки / References
	N3	N4	M2	M3, M4	X1	X2	
Тасекиит / Taseqite	Na	Sr	Fe ²⁺	Nb, Si	Cl	Cl	[3, 15]
Тасекиит / Taseqite	Na	Sr	Fe ²⁺	Nb, Si	H ₂ O	Cl	[2, 8]
Хомяковит / Khomyakovite	Na	Sr	Fe	W, Si	OH	Cl	[13]
Манганохомяковит / Manganokhomyakovite	Na	Sr	Mn	W, Si	OH	Cl	[13]
Одихинчаит / Odikhinchaite	Sr	Na	Mn ²⁺	Nb, Si	CO ₃	Cl	Данная работа / This paper
Одихинчаит / Odikhinchaite	Sr	Na	Mn ²⁺	Nb, Si	CO ₃	H ₂ O	[12]

ции N5, что обуславливает в целом высокую водность этого образца, отчётливо проявляющуюся в ИК-спектре.

Последовательность, в которой проявляется активность различных щелочноземельных элементов на поздних стадиях эволюции щелочно-ультраосновных комплексов изучена нами на примере щелочных пегматитов и гидротермалитов Ковдорского массива [4]. Анализ эволюционных рядов минералов в этих объектах показывает, что активность магния непрерывно падает, активность кальция непрерывно возрастает, а активность стронция и бария проходит через максимум. Аналогичное поведение бария наблюдалось нами в поздних дифференциатах щелочных пород Хибинского массива [5]. В кристаллах минералов серии «томсонит-Са–томсонит-Sr» из гидротермалитов Хибинского массива отмечаются обогащенные Sr зоны, маркирующие стадию высокой активности этого элемента [6]. Можно предположить, что к этой стадии относится и кристаллизация одихинчаита и других высокостронциевых МГЭ. Это предположение согласуется с присутствием фторкафита в ассоциации с хибинским одихинчаитом и анкилита-(Ce) в ассоциации с одихинчаитом из Одихинчи.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части рентгеноструктурного анализа, частично в соответствии с темой Государственного задания АААА-А19-119092390076-7 (анализ химического состава МГЭ и диагностика ассоциирующих минералов) и Российского фонда фундаментальных исследований в части ИК-спектроскопического анализа (проект № 18-29-12007_мк) и в части кристаллохимического анализа (проект № 18-29-12005).

Литература

1. Андрианов В. И. AREN-85 — система кристаллографических программ РЕНТГЕН на ЭВМ NORD, CM-4 и EC // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228–232.
2. Зайцев В. А., Чуканов Н. В. Тасекиит из нефелин-сиенитового пегматита массива Одихинча // Геохимия магматических пород: Материалы XXV Всероссийского семинара С.-Петербург, 23–26 мая 2008 г. С. 58–59.
3. Екименкова И. А., Расцветаева Р. К., Хомяков А. П. Уточнение кристаллической структуры Fe,Sr-аналога кентбруксита // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 6. С. 1010–1013.

4. Мусеев М. М., Чуканов Н. В. Минералогия щелочных пегматитов и гидротермалитов Ковдорского массива // Новые данные о минералах. 2006. Т. 41. С. 56–70.

5. Пеков И. В., Чуканов Н. В., Турчкова А. Г. О минералогии и поведении бария в дифференциатах щелочных пород Хибинского массива (Кольский полуостров) // Геохимия магматических пород: Материалы XIX Всероссийского семинара. Москва, 2000. С. 111–112.

6. Пеков И. В., Ловская Е. В., Турчкова А. Г., Чуканов Н. В., Задов А. Е., Расцветаева Р. К., Кононкова Н. Н. Томсонит-Sr — (Sr,Ca)₂Na[Al₅Si₅O₂₀]·6-7H₂O — новый цеолит из Хибинского массива (Кольский полуостров) и изоморфная серия томсонит-Са — томсонит-Sr // Записки ВМО. 2001. Ч. 130. № 4. С. 46–55.

7. Расцветаева Р. К. Структурная минералогия группы эвдиалита // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 1. С. 50–67.

8. Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В. Принципы кристаллохимической классификации минералов группы эвдиалита // Записки РМО. 2011. Ч. 140. № 3. С. 25–40.

9. 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.

10. Расцветаева Р. К., Зайцев В. А., Аксенов С. М., Чуканов Н. В., Викторова К. А. Особенности катионного упорядочения в структуре Cl-дефицитного аналога тасекиита и его место среди высокостронциевых минералов группы эвдиалита // Кристаллография. 2018. № 3. С. 111–114.

11. Chukanov N. V. Infrared spectra of mineral species: Extended library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 2014. 1716 pp. DOI: 10.1007/978-94-007-7128-4.

12. Gritsenko Y. D., Chukanov N. V., Aksenov S. M., Pekov I. V., Varlamov D. A., Pautov L. A., Vozchikova S. A., Ksenofontov D. A., Britvin S. N. Odikhinchaite, Na₉Sr₃[(H₂O)₂Na]Ca₆Mn₃Zr₃NbSi(Si₂₄O₇₂)O(OH)₃(CO₃)·H₂O, a new eudialyte-group mineral from the Odikhincha intrusion, Taimyr Peninsula, Russia // Minerals. 2020. Vol. 10. Paper 1062. DOI: 10.3390/min10121062.

13. Johnsen O., Gault R. A., Grice J. D., Ercit T. S. Khomyakovite and manganokhomyakovite, two new members of eudialyte group from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada // Canad. Mineral. 1999. V. 37. P. 893–899.

14. Johnsen O., Ferraris G., Gault R. A., Grice J. D., Kampf A. R., Pekov I. V. The nomenclature of eudialyte-group minerals // Canad. Mineral. 2003. V. 41. P. 785–794.

15. Petersen O. V., Johnsen O., Gault R. A., Niedermayr G., Grice J. D. Taseqite, a new member of the eudialyte group from

the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland // Neues Jahrb. Mineral. Monatsh. 2004. P. 83–96.

References

1. Andrianov V. I. *AREN-85 — sistema kristallograficheskikh programm RENTGEN na EVM NORD, CM-4 i EC* (AREN-85— system of crystallographical programs RENTGEN for EVM NORD, SM-4 and EC). Crystallography Reports, 1987, V. 32, No. 1, pp. 228–232.
2. Zaitsev V. A., Chukanov N.V. *Tasekit iz nefelin-sienitovogo pegmatita massiva Odikhincha* (Taseqite from nepheline-syenite pegmatite of the Odikhincha massif). Proceedings of the 25th Russian meeting «Geochemistry of igneous rocks», St. Petersburg, May 23–26, 2008, pp. 58–59.
3. Ekimenkova I. A., Rastsvetaeva R. K., Khomyakov A. P. *Utochnenie kristallicheskoj struktury Fe,Sr-analoga kentbroksita* (Refinement of the Fe,Sr-analogue kentbrooksit crystal structure). Crystallography Reports, 2000, V. 45, No. 6, pp. 930–943.
4. Moiseev M. M., Chukanov N. V. *Mineralogiia shchelochnykh pegmatitov i gidrotermalitov Kovdorskogo massiva* (Mineralogy of alkaline pegmatites and hydrothermalites of the Kovdor massif). New Data on Minerals, 2006, V. 41, pp. 56–70.
5. Pekov I. V., Chukanov N. V., Turchkova A. G. *O mineralogii i povedenii bariia v differentsiatakh shchelochnykh porod Hibinskogo massiva (Kolskii poluostrov)* (Mineralogy and behavior of barium in differentiates of alkaline rocks of the Khibiny massif, Kola Peninsula). Proceedings of the XIX Russian meeting «Geochemistry of igneous rocks», Moscow, 2000, pp. 111–112.
6. Pekov I. V., Lovskaya E. V., Turchkova A. G., Chukanov N.V., Zadov A.E., Rastsvetaevs R.K., Kononkova N.N. *Tomsonit-Sr - (Sr,Ca)₂Na[Al₅Si₅O₂₀]·6-7H₂O - novy tceolit iz Hibinskogo massiva (Kolskii poluostrov) i izomorfnaia seriia tomsonit-Ca — tomsonit-Sr* (Thomsonite-Sr, (Sr,Ca)₂Na[Al₅Si₅O₂₀]·6-7H₂O, a new zeolite from the Khibiny massif, Kola Peninsula and the thomsonite-Ca — thomsonite-Sr isomorphous series). Proceedings of RMS, 2001, V. 130, No. 4, pp. 46–55.
7. Rastsvetaeva R. K. *Strukturnaya mineralogiya gruppy evdialita* (Structure mineralogy of eudialyte group). Crystallography Reports, 2007, V. 52, No. 1, pp. 50–67.
8. Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V. *Printsipy kristallograficheskoi klassifikatsii mineralov gruppy evdialita* (Principles of the crystal-chemical classification of eudialyte-group minerals). Proceedings of RMS, 2011, V. 140, No. 3, pp. 25–40.
9. Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V., Aksenov S. M. *Mineraly gruppy evdialita: kristallohimii, svoistva, genezis* (Eudialyte-Group Minerals: Crystal Chemistry, Properties, and Genesis), Nizhny Novgorod: NSU, 2012, 230 pp.
10. Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V., Zaitsev V. A., Aksenov C.M., Viktorova K. A. Crystal Structure of Cl-Deficient Analogue of Taseqite from Odikhincha Massif. Crystallography Reports, 2018, V. 63, No. 3, pp. 353–361.
11. Chukanov N. V. Infrared spectra of mineral species: Extended library. Springer-Verlag GmbH, Dordrecht–Heidelberg–New York–London, 2014, 1716 pp. ISBN: 9400771274, 978-9400771277. DOI: 10.1007/978-94-007-7128-4.
12. Gritsenko Y. D., Chukanov N. V., Aksenov S. M., Pekov I. V., Varlamov D. A., Pautov L.A., Vozchikova S.A., Ksenofontov D.A., Britvin S.N. *Odikhinchaite, Na₉Sr₃[(H₂O)₂Na]Ca₆Mn₃Zr₃NbSi(Si₂₄O₇₂)O(OH)₃(CO₃)·H₂O*, a new eudialyte-group mineral from the Odikhincha intrusion, Taimyr Peninsula, Russia. Minerals, 2020, V. 10, Paper 1062, DOI: 10.3390/min10121062.
13. Johnsen O., Gault R. A., Grice J. D., Ercit T. S. *Khomyakovite and manganokhomyakovite, two new members of eudialyte group from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada*. Canad. Mineral, 1999, 37, pp. 893–899.
14. Johnsen, O., Ferraris G., Gault R. A., Grice J. D., Kampf A. R., Pekov I. V. The nomenclature of eudialyte-group minerals. Canad. Mineral, 2003, V. 41, pp. 785–794.
15. Petersen O. V., Johnsen O., Gault R. A., Niedermayr G., Grice J. D. *Taseqite, a new member of the eudialyte group from the Ilimaussaq alkaline complex, South Greenland*, Neues Jahrb. Mineral. Monatsh, 2004, pp. 83–96.

Received / Поступила в редакцию 15.04.2021