ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СИУДАИТА $\text{Na}_8(\text{Mn}^{2+}_2\text{Na})\text{Ca}_6\text{Fe}^{3+}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{74}(\text{OH})_2\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, НОВОГО МИНЕРАЛА ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА ИЗ ХИБИНСКОГО ЩЕЛОЧНОГО МАССИВА

Расцветаева Р.К.¹, Чуканов Н.В.², Крушевский Л.³, Аксенов С.М.¹, Русаков В.С.⁴

¹ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, rast.crys@gmail.com

² Институт Проблем химической физики РАН, Черноголовка

³ Institute of Geological Sciences, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

⁴ Московский государственный университет, Физический факультет, Москва

Минералы группы эвдиалита – широко распространенные микропористые цирконосиликаты натрия и кальция с переменным составом катионов Na, Ca, Fe, Mn, REE, Sr, Nb, K, Y, Ti, W и ряда других [1-3], являющиеся потенциальным сырьем на цирконий, гафний, ниобий, тантал и редкоземельные элементы. Благодаря своим структурным особенностям, связанным в первую очередь с избирательной сорбцией элементов из минералообразующих растворов и расплавов, минералы группы эвдиалита используются в качестве индикаторов магматических и метасоматических процессов.

В настоящее время группа эвдиалита насчитывает 28 самостоятельных минеральных видов. Минералы характеризуются тригональной симметрией (пр. гр.: $R\bar{3}m$, $R3m$ или $R3$) и параметрами элементарной ячейки $a \sim 14$, $c \sim 30$ Å (или ~ 60 Å).

Нами изучен новый представитель группы эвдиалита сиудаит [4], найденный в пегматитах на западном склоне горы Эвеслогчорр (Хибинский щелочной массив, Кольский полуостров) в виде желтых или коричневатых-желтых кристаллов до 1.5 см в длину в ассоциации с эгирином, альбитом, микроклином, нефелином, астрофиллитом и лопаритом-(Ce).

Химический состав определен с помощью электронного микроскопа Tescan VEGA-II XMU, оснащенного Oxford INCA Wave 700 спектрометром. Эмпирическая формула имеет вид ($Z = 3$): $\text{H}_{12.11}\text{Na}_{8.45}\text{K}_{0.41}\text{Ce}_{0.31}\text{La}_{0.20}\text{Nd}_{0.05}\text{Pr}_{0.04}\text{Mn}_{2.84}\text{Ca}_{5.455}\text{Fe}^{3+}_{1.76}\text{Ti}_{0.21}\text{Zr}_{2.95}\text{Hf}_{0.04}\text{Nb}_{0.65}\text{Si}_{24.50}\text{Cl}_{0.47}\text{O}_{79.12}$.

Валентность железа в сиудаите установлена по данным мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровский спектр сиудаита может быть описан как суперпозиция двух симметричных дублетов. Сильный центральный дублет ($\sim 50\%$), характеризующийся изомерным сдвигом $\delta_{\text{cp}} = 0.33$ мм/с и квадрупольным расщеплением $\Delta_{\text{cp}} \sim 0.68$ мм/с, соответствует Fe^{3+} в тетрагонально-пирамидальной координации. Слабый дублет ($\sim 23\%$) с $\delta_{\text{cp}} \sim 0.35$ мм/с и $\Delta_{\text{cp}} \sim 1.11$ мм/с соответствует Fe^{2+} также в тетрагонально-пирамидальной координации.

Рентгеноструктурное исследование сиудаита выполнено при 120 К с использованием дифрактометра Bruker Smart Apex II. Параметры тригональной ячейки: $a = 14.1885(26)$, $c = 29.831(7)$ Å, $V = 5200.8(23)$ Å³, пр. гр. $R3m$. Кристаллическая структура уточнена до $R = 3.86$ с использованием $2436 F > 4\sigma(F)$. В качестве исходных приняты координаты каркасных атомов структуры георгбарсановита [5]. Внутрикаркасные позиции, включая расщепленные и частично вакансионные локализованы из серии разностных синтезов электронной плотности. Результаты уточнения находятся в хорошем соответствии с данными химического состава и ИК- и мессбауэровской спектроскопии.

Уточненная кристаллохимическая формула сиудаита имеет вид ($Z = 3$): $\{^{N1-3}[\text{Na}_{7.5}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}]_{\Sigma 9}^{N4}[\text{Mn}_{1.11}\text{Na}_{0.9}\text{Ce}_{0.6}\text{K}_{0.39}]_{\Sigma 3}^{N5}[(\text{H}_2\text{O})_{1.8}]\}^{M1}[\text{Ca}_{5.5}\text{Mn}_{0.5}]\{^{M2a}(\text{Fe}^{3+}_{0.6})^V^{M2b}(\text{Fe}^{3+}_{1.2}\text{Mn}_{1.2})^V\}_{\Sigma 3}^{M3}[\text{Nb}_{0.6}]^{M4}[\text{Ti}_{0.2}\text{Si}_{0.5}](\text{OH},\text{O})_{3.5}\}^{Z}\text{Zr}_3[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{26}(\text{OH})_2]^{X1}[\text{Cl}_{0.47}(\text{H}_2\text{O})_{0.42}]^{X2}[(\text{H}_2\text{O})_{0.47}]$, где круглыми и прямыми скобками выделены составы ключевых позиций, буквами и цифрами обозначены их позиции, а римскими цифрами – координационные числа атомов. Упрощенная формула минерала может быть представлена как: $\text{Na}_8(\text{Mn}^{2+}, \text{Na}, \text{REE})_3\text{Ca}_6(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+})_3\text{Zr}_3(\text{Nb}, \square)(\text{Si}, \square, \text{Ti})\text{Si}_{24}[\text{O}_{70}(\text{OH}, \text{O})_2](\text{OH}, \text{O})_3\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, а идеализированная формула, сбалансированная по зарядам, имеет вид: $\text{Na}_8(\text{Mn}^{2+}_2\text{Na})\text{Ca}_6\text{Fe}^{3+}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{74}(\text{OH})_2\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Сиудаит в целом изоструктурен другим 12-слойным представителям группы эвдиалита с пр. гр. $R3m$, но отличается от них индивидуальным составом и строением ряда ключевых позиций.

Одна из них (M2) находится в центре плоского квадрата, образуемого параллельными ребрами кальциевых октаэдров соседних шестичленных колец. При различных изоморфных замещениях

Рис. 1. Распределение Fe в $M2$ -позициях (а) и координация Mn-доминантной $N4$ -позиции (б) в структуре сиудаита.

эта позиция может быть сдвинута из центра квадрата и тогда ее координация дополняется до квадратной пирамиды или октаэдра гидроксильными группами или молекулами воды. В структуре сиудаита $M2$ -позиция расщеплена на две $M2a$ - и $M2b$ -подпозиции (рис. 1), которые располагаются по обе стороны плоского квадрата, образуя $M2a\phi_5$ - и $M2b\phi_5$ -квадратные пирамиды ($\phi = O^{2-}, OH^-$). Расстояния $M2a-M2b$ равно 0.99 Å. $M2a$ позиция занята поровну Fe^{3+} (1.2 атома) и Mn (1.2 атома), в то время как $M2b$ - только Fe^{3+} (0.6 атома). Такое распределение Fe^{3+} в $M2$ -позициях в структуре сиудаита подтверждается данными мессбауэровской спектроскопией.

Две другие ключевые позиции $M3$ и $M4$ расположены на оси 3 в центре девятичленных Si_9O_{27} -тетраэдрических колец. Благодаря гетеровалентным и гетерополиэдрическим замещениям в $M3$ и $M4$ эти позиции обычно расщеплены вдоль оси 3 и образуют пары полиэдров, объединенные по общим граням: два тетраэдра ($T+T$), два октаэдра ($O+O$) или комбинация тетраэдра и октаэдра ($T+O$). Кроме того, эти позиции могут быть частично вакантными, что увеличивает структурное разнообразие. Такие особенности гетерополиэдрического изоморфизма в $M3$ - и $M4$ -позициях лежат в основе современной систематики минералов группы эвдиалита [2,3].

В структуре сиудаита $M3$ -позиция занята Nb (0.6 атома) в октаэдрической координации со средним расстоянием $\langle Nb-O \rangle = 1.973$ Å, в то время как $M4$ расщеплена на две $M4a$ - и $M4b$ -подпозиции ($M4a-M4b = 1.36$ Å), статистически занятые Si (0.5 атома) в $M4a\phi_4$ -тетраэдре ($\langle M4a-O \rangle = 1.588$ Å) и Ti (0.2 атома) в $M4b\phi_6$ -октаэдре ($\langle M4b-O \rangle = 1.794$ Å). Таким образом $M3$ и $M4$ позиции вакантны на 40% и 30% соответственно. Соединение $M3\phi_6$ - и $M4b\phi_6$ -октаэдров с $M2\phi_5$ -квадратными пирамидами через общие OH1 and OH2-вершины приводят к формированию гетерополиэдрических кластеров двух типов - $[Nb(Fe,Mn)_3\phi_3]$ и $[TiFe_3\phi_3]$, последний заселен меньше, чем первый (рис. 1а).

Распределение крупных катионов по $N(1-5)$ позициям в минералах группы тоже различно. Чаще всего эти позиции заняты натрием (и замещающим его оксонием), а также кальцием, калием, марганцем, стронцием и редкоземельными элементами. [3].

В структуре сиудаита позиции $N(1-3)$ заняты преимущественно натрием. При этом позиции $N1$ и $N2$ расщеплены на две с расстояниями $N1a-N1b = 0.71$ Å и $N2a-N2b = 0.99$ Å. Подпозиции $N1a$ и $N2a$ заняты атомами натрия (2.4 и 2.55 атомов соответственно). Что касается подпозиций $N1b$ и $N2b$, то они локализованы как атомы кислорода, однако их интерпретация может быть двоякой. Поскольку ни в одном из структурно известных гидратированных эвдиалитов (а их больше полусотни [3]) вода не входит в N полости, кроме $N5$, то логично предположить, что и в данной структуре эти подпозиции заняты оксонием. Однако на ИК-спектре полос, подтверждающих присутствие оксония, не обнаружено, что само по себе не удивительно: оксоний редко проявляется на ИК-спектрах эвдиалитов (особенно в случае его малых количеств). Поэтому для подпозиций $N1b$ и $N2b$ допущена их заселенность молекулами воды в количестве 0.6 и 0.45 атомов соответственно, и точно так же

N3-позиция статистически занята Na (2.55 атома) и H₂O (0.45 атома) [4]. Позиция N5, которая расположена в полости между 9-членными Si₉O₂₇ кольцами, также расщеплена на две подпозиции, занятые молекулами воды.

Среди крупнокатионных позиций особенно выделяется позиция N4, которая селективно концентрирует двух- и трехвалентные катионы (Ca²⁺, Mn²⁺, Sr²⁺, REE³⁺). В частности, в георгбарсановите Na₁₂(Mn,Sr,REE)₃Ca₆Fe₃²⁺Zr₃NbSi₂₅O₇₆Cl₂·H₂O [5]. N4 позиция занята группой катионов с доминированием Mn²⁺.

N4-позиция в структуре сиудаита располагается в крупном 9-вершиннике (рис. 1б), который характеризуется сложным химическим составом с преобладанием Mn: (Mn²⁺_{1.11}Na_{0.9}Ce_{0.6}K_{0.39}). Благодаря статистической заселенности расщепленной анионной позиции на две X1a и X1b, занятых Cl и H₂O соответственно, среднее расстояние катион-анион в этом полиэдре варьирует от 2.664 Å до 2.697 Å. Более того, в случае вакансии в X1-позиции координационный полиэдр N4-позиции трансформируется до 8-вершинника. Такая кристаллохимическая особенность делает N4-позицию подходящей для атомов Mn²⁺.

Одной из главных особенностей сиудаита является высокое содержание марганца. Присутствие небольших количеств Mn обнаружено в большинстве минералов группы [3]. Обычно марганец является примесным элементом, но в некоторых членах группы его содержание может достигать 3 атомов на формулу и даже больше. Чаще всего марганец располагается в M2-позиции в M2ф₅-пирамиде на базе плоского квадрата. Манганозвдиалит – единственный обогащенный марганцем минерал группы с октаэдрической координацией (<Mn–O> = 2.30 Å) [6]. При дефиците Ca (Ca < 4.5 атома), Mn занимает M1-позицию, что приводит к упорядочению Ca и Mn в пределах 6-членного октаэдрического кольца и понижению симметрии до R3, как в онейлите [7]. Кристаллохимической особенностью георгбарсановита [5,8] является преобладанием Mn в N4-позиции (11-вершинник с расстоянием катион-анион в пределах 2.484–2.927 Å (среднее 2.682 Å). Mn также присутствует в N4-позиции в структурах так называемых “эвколитов” [9]. Кристаллохимическая роль Mn в структурном типе звдиалита детально рассмотрена в [10].

Сиудаит является вторым (после георгбарсановита) членом группы звдиалита с преобладанием Mn²⁺ в N4-позиции. Общее с георгбарсановитом также распределение Fe в M2-позиции, однако по данным Мессбауэровской спектроскопии преобладающая валентность железа в георгбарсановите – Fe²⁺ [4,11], в то время как в сиудаите все железо трехвалентное. Сходство с георгбарсановитом и в том, что сиудаит является Nb-доминантным в M3-позиции, и содержит Cl и H₂O в анионной X-позиции на оси 3.

По преобладанию Fe³⁺ в M2-позиции сиудаит близок также к икраниту (Na,H₃O)₁₅(Ca,Mn,REE)₆Fe³⁺₂Zr(□,Zr)(□,Si)Si₂₄O₆₆(O,OH)₆Cl·nH₂O [12], фекличевиту (Na₁₁Ca₃)Ca₆(Fe³⁺,Fe²⁺)Zr₃NbSi₂₅O₇₃(OH,H₂O,Cl,O)₅ [13] и фенчениту (Na₁₂□₃)(Ca,Sr)₆Fe³⁺₃Zr₃Si₂₄O₇₃(H₂O,OH)₃(OH,Cl)₂ [14]. Икранит характеризуется наиболее низким содержанием натрия (Na < 8 атомов) среди минералов группы звдиалита, что приводит к преобладанию оксониевых групп в N1-позиции и вакансий в N3-, N5-позициях. Существенно вакансионными являются также M3 и M4-позиции. Высокий отрицательный заряд гетерополиэдрического каркаса в икраните компенсируется главным образом атомами натрия и оксониевыми группами. Фенченит также характеризуется пониженным количеством натрия и высокой вакансионностью в N1-5 и M3-4-позициях. Дефицит натрия в фекличевите компенсируется за счет кальция, который заполняет N4-позицию [13].

Таким образом, новый минерал сиудаит химически и структурно наиболее близок к георгбарсановиту, являясь его структурным аналогом с преобладанием Fe³⁺ в M2-позиции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-05-00739_a) в части структурных исследований и Федерального агентства научных организаций (соглашение № 007-ГЗ/ЧЗ363/26) в части кристаллохимического анализа минералов группы звдиалита. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН при поддержке Минобрнауки».

Литература

1. Johnsen O., Grice J.D. The crystal chemistry of the eudialyte group // *The Canadian Mineralogist*. 1999. V. 37. P. 865–891.
2. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. Принципы кристаллохимической классификации минералов группы эвдиалита // *Записки РМО*. 2011. Т. 140. № 1. С. 25-39.
3. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М. Группа эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Издательство Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. 2012. 229 с.
4. Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Kruszewski L., Aksenov S.M., Rusakov V.S., Britvin S.N., Vozchikova S.A. Siudaite, $\text{Na}_8(\text{Mn}^{2+}_2\text{Na})\text{Ca}_6\text{Fe}^{3+}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{74}(\text{OH})_2\text{Cl}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$, a new eudialyte-group mineral from the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2018. (in press).
5. Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. Кристаллическая структура Fe,Cl-аналога кентбруксита // *Доклады АН*. 2000. Т. 370. № 4. С. 477-480.
6. Номура С.Ф., Атенсио Д., Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Коутиньо Ж.М.В., Карипидис Т.К. Манганозэвдиалит – новый минерал из массива Посо де Кальдас, Минас Жераис, Бразилия // *Записки РМО*. 2010. Ч. 139. № 4. С. 35-47.
7. Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A. Oneillite: a new Ca-deficient and REE-rich member of the eudialyte group from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada // *The Canadian Mineralogist*. 1999. V. 37. P. 1295-1301.
8. Хомяков А. П., Нечелюстов Г. Н., Екименкова И. А., Расцветаева Р. К. Георгбарсановит, $\text{Na}_{12}(\text{Mn},\text{Sr},\text{REE})_3\text{Ca}_6\text{Fe}^{2+}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{76}\text{Cl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ – минеральный вид группы эвдиалита: реабилитация барсановита и новое название минерала // *Записки РМО*. 2005. Ч.134. № 6. С. 47-56.
9. Расцветаева Р.К., Боруцкий Б.Е. Структурные особенности TR-Fe и TR-Mn эвколитов // *Минералогический Журнал*. 1990. Т. 12. № 4. С. 81-88.
10. Аксенов С.М, Расцветаева Р.К., Митчелл Р., Чакрабартти А. Кристаллическая структура высокомарганцевой разновидности эвдиалита из Сайшена-Хилл, Индия, и упорядочение марганца в минералах группы эвдиалита // *Кристаллография*. 2014. Т. 59. № 2. С. 191-199.
11. Khomyakov A.P., Korovushkin V.V., Perfiliev Yu.D., Cherepanov V.M. Location, valence states, and oxidation mechanisms of iron in eudialyte-group minerals from Mössbauer spectroscopy // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2010. V. 37. P. 543-554.
12. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е., Коровушкин В.В., Екименкова И.А., Расцветаева Р.К. Икранит $\text{Na}_{15}(\text{H}_3\text{O})_{15}(\text{Ca},\text{Mn},\text{REE})_6\text{Fe}^{3+}_2\text{Zr}_3(\square,\text{Zr})(\square,\text{Si})\text{Si}_{24}\text{O}_{66}(\text{O},\text{OH})_6\text{Cl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ и раслакит $\text{Na}_{15}\text{Ca}_3\text{Fe}_3(\text{Na},\text{Zr})_3\text{Zr}_3(\text{Si},\text{Nb})(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{OH},\text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl},\text{OH})$ – новые минералы группы эвдиалита из Ловозерского массива // *Записки ВМО*. 2003. Ч. 132. № 5. С. 22-33.
13. Пеков И.В., Екименкова И.А., Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Кононкова Н.Н., Пекова Н.А., Задов А.Е. Фекличевит $\text{Na}_{11}\text{Ca}_9(\text{Fe}^{3+},\text{Fe}^{2+})_2\text{Zr}_3\text{Nb}[\text{Si}_{25}\text{O}_{73}](\text{OH},\text{H}_2\text{O},\text{Cl},\text{O})_5$ - новый минерал группы эвдиалита из Ковдорского массива, Кольский полуостров // *Записки ВМО*. 2001. Ч. 130. № 3. С. 55-65.
14. Shen G., Xu J., Yao P., Li G. Fengchengite, IMA 2007-018a. CNMNC Newsletter No. 11, December 2011, page 2893 // *Mineralogical Magazine*. 2011. V. 75. P. 2887-2893.