

СТРУКТУРА НЕОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 548.736.6

УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ
ВЫСОКОЦИРКОНИЕВОГО ЭВДИАЛИТА И ЕГО МЕСТО СРЕДИ
НИЗКОКАЛЬЦИЕВЫХ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА

© 2013 г. С. М. Аксенов, Р. К. Расцветаева

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: aks.crys@gmail.com

Поступила в редакцию 05.10.2012 г.

Повторное уточнение кристаллической структуры высокоциркониевого эвдиалита с использованием полученного ранее набора экспериментальных данных выявило новые особенности его строения. Параметры тригональной ячейки: $a = 14.222(3)$, $c = 30.165(5)$ Å, $V = 5283.9$ Å³. В результате уточнения R -фактор снизился с 0.045 ($2347F > 4\sigma(F)$) до 0.035 ($3124F > 3\sigma(F)$). Установлено понижение симметрии до $R\bar{3}$ с упорядочением Са и Fe в шестичленных кольцах. Избыточное количество циркония (больше трех атомов на независимую часть элементарной ячейки) находится в $M2$ -микрообласти в позиции квадрата и пятивершинника, однако этого количества недостаточно для доминирования и его недостаток компенсируется атомами натрия. С учетом новых данных высокоциркониевый эвдиалит может быть отнесен к подтипу онейллита, являясь высокоциркониевой и алюминиевой разновидностью раслакита.

DOI: 10.7868/S0023476113040024

ВВЕДЕНИЕ

Эвдиалит — типичный минерал агпаитовых нефелиновых сиенитов — силикат циркония, кальция и натрия. Его структура состоит из гетерополиэдрического цеолитоподобного каркаса $\{Ca_6Zr_3[Si_3O_9]_2[Si_9O_{27}]_2\}^{24-}$, пустоты которого заполнены переменным количеством “цеолитных” атомов Na, Fe, Mn, REE, K, Cl и т.д. Долгое время существовало мнение, что каркас эвдиалита остается неизменным по своему составу при любых флуктуациях состава минерала в целом, и эмпирические формулы рассчитывались на основе целочисленных значений коэффициентов для Zr и Ca. В “типовом” эвдиалите на химическую формулу приходится шесть атомов кальция, входящих в состав шестичленного октаэдрического кольца. В некоторых агпаитовых пегматитах в условиях дефицита кальция образуются аналоги эвдиалита иной стехиометрии. При содержании Са меньше шести атомов в независимой части ячейки возможно упорядочение Са и заменяющих его элементов. При этом шестичленное кольцо из связанных ребрами октаэдров распадается на две тройки неэквивалентных по составу и размеру октаэдров с потерей плоскости симметрии и понижением симметрии $R\bar{3}m$ до $R\bar{3}$. Впервые упорядочение Са и Mn установлено в онейллите [1], Са и Fe — в раслаките [2] и Са и Na — в воронковите [3]. К настоящему времени упорядочение в шестичленных кольцах установлено еще в ряде минералов [4–7], сейчас их относят к эвдиалитам со структурным типом онейллита [8]. Накоплен-

ные данные о низкокальциевых минералах подтипа онейллита побудили пересмотреть изученную ранее кристаллическую структуру высокоциркониевого эвдиалита [9] со сложным химическим составом позиции $M1$.

ЭКСПЕРИМЕНТ И УТОЧНЕНИЕ
СТРУКТУРЫ

Эмпирическая формула ($Z = 3$) высокоциркониевого эвдиалита, рассчитанная на основе данных микрозондового анализа, с учетом неоднородности зерен имеет следующий вид: $Na_{13-15}K_{0.2-0.4}Sr_{0.4-0.6}REE_{0.2-0.5}Ca_{2.6-2.9}Zr_{3.9-4.2}Fe_{1.0-1.5}Mn_{0.8-1.2}Ti_{0.2-0.4}Nb_{0.3}Si_{25}Al_{0.3-0.5}Cl_{0.2-0.7}$.

Особенностью химического состава высокоциркониевого 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. Первоначально структура исследовалась в рамках более высокой симметрии $R\bar{3}m$ [5]. Единая позиция в октаэдре шестичленного кольца содержала помимо Са еще пять изоморфных элементов ($Ca_{2.7}MnFeNa_{0.85}Ce_{0.33}Sr_{0.12}$). Повторное изучение структуры высокоциркониевого эвдиалита с использованием того же эксперимента в пр. гр. $R\bar{3}$ привело к понижению R -фактора с 0.045 ($2347F > 4\sigma(F)$) до 0.035 ($3124F > 3\sigma(F)$) и позволило выявить некоторые дополнительные особенности структуры. Основные характеристики

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

Характеристика	Значение
$a, c, \text{Å}$	14.222(3), 30.165(5)
$V, \text{Å}^3$	5283.9
Симметрия, пр. гр., Z	Тригональная, $R\bar{3}, 3$
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$\text{MoK}\alpha; 0.71073$
Размеры кристалла, мм	$0.14 \times 0.25 \times 0.33$
Дифрактометр	Syntex $P2_1$
Тип сканирования	ω
$\max \sin \theta / \lambda, \text{Å}^{-1}$	0.809
Пределы h, k, l	$-20 \leq h \leq 20, 0 \leq k \leq 20,$ $-48 \leq l \leq 0$
Число отражений: измеренных с $I > 2\sigma(I)$ /независимых с $ F > 3\sigma(F), R_{\text{ср}}$	6107/3124, 0.028
Число независимых позиций	69
$R_{\text{аниз}}$	0.035
Программы	AREN; DIFABS

кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 1. Близость минерала по химическому составу к раслакиту [2] позволила использовать координаты каркаса его структуры для уточнения. Остальные позиции внекаркасных катионов и анионов, в том числе расщепленные и частично заполненные, найдены из серии разностных синтезов электронной плотности. Ряд позиций уточнялся с учетом смешанных кривых атомного рассеяния. Уточнение структуры проводилось по комплексу программ AREN [10], учет поглощения – по программе DIFABS [11]. Итоговые координаты атомов и характеристики координационных полиэдров приведены в табл. 1–4.

ОПИСАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ СТРУКТУРЫ

Уточненная кристаллохимическая формула высокоциркониевого эвдиалита ($Z = 3$) имеет вид: $[\text{Na}_{12.15}(\text{H}_3\text{O})_{2.1}\text{Sr}_{0.45}\text{K}_{0.3}][(\text{Fe}_{1.3}\text{Mn}_{1.0}\text{Na}_{0.7})(\text{Ca}_{2.7}\text{REE}_{0.3})]\text{Zr}_3[\text{Si}_{24}\text{O}_{72}][\text{Zr}_{0.66}\text{Zr}_{0.54}\text{Na}_{0.9}\text{Na}_{0.45}][\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{0.5}][\text{Si}_{0.5}\text{Ti}_{0.3}\text{Nb}_{0.2}]\text{OH}_{2.5}(\text{OH},\text{O})_{1.5}\text{Cl}_{0.55}(\text{H}_2\text{O})_{0.45} \cdot 0.65\text{H}_2\text{O}$, где квадратными скобками выделены составы ключевых (видообразующих) позиций структуры, а римскими цифрами обозначены координационные числа катионов в позиции $M2$. Структура высокоциркониевого эвдиалита аналогична ранее изученным минералам группы эвдиалита и содержит кремнекислородные кольца $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ и $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$, объединенные Zr-октаэдрами и шестичленными кольцами, состоящими из $M1$ -октаэдров.

Таблица 2. Координаты и эквивалентные параметры смещений ($B_{\text{ЭКВ}}$) атомов каркаса высокоциркониевого эвдиалита

Атом	x/a	y/b	z/c	$B_{\text{ЭКВ}}, \text{Å}^2$
Zr	0.3333(1)	0.1665(1)	0.1666(1)	1.71(3)
$M1a$	0.9998(1)	0.2651(1)	0.0001(1)	1.18(4)
$M1b$	0.2616(1)	0.2615(1)	0.0001(1)	1.69(3)
Si1	0.1393(1)	0.0669(2)	0.0816(1)	1.8(1)
Si2	0.2702(1)	0.3246(1)	0.2368(1)	1.4(1)
Si3	0.4580(1)	0.5419(1)	0.2577(1)	1.9(1)
Si4	0.2076(1)	0.4154(1)	0.0759(1)	1.9(1)
Si5	0.5258(1)	0.2606(1)	0.2526(1)	1.6(1)
Si6	0.0568(1)	0.3259(1)	0.2369(1)	1.3(1)
Si7	0.9918(1)	0.6040(1)	0.0968(1)	1.2(1)
Si8	0.9927(1)	0.3899(1)	0.0967(1)	1.2(1)
O1	0.2592(6)	0.0308(5)	0.2075(2)	2.9(4)
O2	0.0255(6)	0.5097(7)	0.3043(2)	3.1(4)
O3	0.1783(5)	0.3565(5)	0.2198(2)	2.0(4)
O4	0.4736(5)	0.2316(7)	0.2033(2)	3.1(4)
O5	0.2564(6)	0.2925(5)	0.2876(1)	2.4(4)
O6	0.1940(6)	0.0915(7)	0.1283(2)	3.5(4)
O7	0.2780(5)	0.3790(5)	0.1074(2)	2.3(4)
O8	0.4082(5)	0.1029(5)	0.1271(2)	2.3(4)
O9	0.0476(6)	0.4340(6)	0.2266(2)	2.6(4)
O10	0.1766(6)	0.3585(5)	0.0288(2)	2.6(4)
O11	0.0620(5)	0.1263(4)	0.0777(2)	2.0(4)
O12	0.6054(6)	0.2123(5)	0.2549(2)	2.8(4)
O13	0.0207(5)	0.5102(5)	0.1122(2)	2.2(4)
O14	0.6298(6)	0.0391(5)	0.0439(2)	2.5(4)
O15	0.4428(6)	0.2149(7)	0.2919(2)	3.7(4)
O16	0.2236(6)	0.1045(8)	0.0411(2)	3.8(4)
O17	0.1043(5)	0.3868(7)	0.1075(2)	2.8(4)
O18	0.3899(4)	0.4314(5)	0.2270(2)	1.9(4)
O19	0.2575(6)	0.2287(5)	0.2055(2)	2.8(4)
O20	0.4093(5)	0.3061(5)	0.1285(2)	2.2(4)
O21	0.6250(5)	0.5933(4)	0.0438(2)	2.1(4)
O22	0.0420(5)	0.3010(5)	0.2877(1)	1.9(4)
O23	0.3994(8)	0.6123(8)	0.2658(4)	4.8(6)
O24a	0.2712(8)	0.5435(7)	0.0838(3)	1.2(2)
O24b	0.2670(10)	0.546(1)	0.0683(3)	2.3(3)

Примечание. Заселенность позиций O24a и O24b равна 0.5. Кратность всех позиций 9 (в полной ячейке).

Изученный минерал характеризуется индивидуальным заполнением ряда ключевых позиций.

Позиция $M1$ находится в октаэдрах шестичленного кольца. В высокоциркониевом эвди-

Таблица 3. Координаты, кратность (Q), заселенность позиций (q) и эквивалентные параметры смещений ($B_{\text{ЭКВ}}$) внекаркасных атомов высокоциркониевого эвдиалита

Атом	x/a	y/b	z/c	Q	q	$B_{\text{ЭКВ}}, \text{Å}^2$
<i>M2a</i>	0.0077(5)	0.4945(6)	-0.0022(2)	9	0.22(1)	1.25(4)
<i>M2b</i>	0.1503(3)	0.2982(3)	0.3363(1)	9	0.18(1)	1.69(5)
<i>M2c</i>	0.123(2)	0.242(3)	0.3372(5)	9	0.15(3)	1.8(5)
<i>M2d</i>	0.192(1)	0.379(1)	0.3286(6)	9	0.30(2)	1.5(3)
<i>M3a</i>	0.3333	0.6667	0.0399(1)	3	0.20(1)	1.83(7)
<i>M3b</i>	0.3333	0.6667	0.0532(2)	3	0.30(2)	2.0(1)
<i>M3c</i>	0.3333	0.6667	0.0887(2)	3	0.50(1)	2.0(1)
<i>M4a</i>	0.3333	0.6667	0.2462(4)	3	0.37(3)	1.49(9)
<i>M4b</i>	0.3333	0.6667	0.2925(3)	3	0.50(2)	1.8(1)
<i>N1a</i>	0.1108(4)	0.2194(5)	0.1538(2)	9	0.65(5)	2.61(8)
<i>N1b</i>	0.121(2)	0.249(2)	0.1474(8)	9	0.15(4)	3.1(5)
<i>N1c</i>	0.080(2)	0.157(3)	0.1722(8)	9	0.20(3)	4.3(4)
<i>N2a</i>	0.5522(5)	0.4461(5)	0.1817(2)	9	0.60(2)	2.2(1)
<i>N2b</i>	0.5766(9)	0.4260(9)	0.1701(3)	9	0.40(2)	3.1(2)
<i>N3a</i>	0.2051(5)	0.1032(4)	0.2880(1)	9	0.55(2)	1.5(1)
<i>N3b</i>	0.227(2)	0.115(1)	0.2738(6)	9	0.20(3)	2.5(4)
<i>N3c</i>	0.172(1)	0.085(1)	0.2987(6)	9	0.25(4)	2.9(3)
<i>N4a</i>	0.4744(4)	0.2373(3)	0.0447(1)	9	0.85(4)	2.56(9)
<i>N4b</i>	0.4380(6)	0.2196(6)	0.0529(2)	9	0.15(1)	3.70(7)
<i>N5a</i>	0.236(2)	0.516(2)	0.1771(7)	9	0.40(2)	4.0(3)
<i>N5b</i>	0.171(2)	0.568(3)	0.1615(6)	9	0.30(2)	5.0(4)
<i>N5c</i>	0.1914(9)	0.593(1)	0.1437(4)	9	0.30(3)	2.6(2)
ОН1	0.3333	0.6667	0.140(2)	3	0.50(6)	1.4(3)
ОН2	0.3333	0.6667	0.1927(6)	3	0.50(5)	2.4(4)
ОН3	0.611(2)	0.216(3)	-0.0007(8)	9	0.50(2)	5.3(2)
(ОН, О)	0.389(4)	0.595(2)	0.008(1)	9	0.50(2)	2.5(6)
С11а	0	0	0.2308(5)	3	0.30(5)	3.0(2)
С11б	0	0	0.253(1)	3	0.10(5)	2.4(4)
С11с	0	0	0.2896(7)	3	0.15(2)	2.6(3)
H ₂ O1	0.282(3)	0.650(5)	0.001(4)	9	0.15(3)	3.1(9)
H ₂ O2а	0.6667	0.3333	0.054(1)	3	0.40(3)	3.5(5)
H ₂ O2б	0.6667	0.3333	0.121(4)	3	0.25(6)	5(1)

лите состав ($\text{Fe}_{1.3}\text{Mn}_{1.0}\text{Na}_{0.7}$) и ($\text{Ca}_{2.7}\text{REE}_{0.3}$) упорядоченно распределен по подпозициям *M1a* и *M1b* соответственно. Если в Са-октаэдрах средние расстояния катион-анион находятся в пределах 2.32–2.37 Å, то при замещении Са более мелким катионом Fe или Mn эти расстояния могут уменьшаться до 2.22 Å (табл. 5). В изученном минерале расстояния *M1a*-О и *M1b*-О равны 2.228(5)–2.347(8) и 2.30(1)–2.41(1) Å, средние значения – 2.285 и 2.36 Å соответственно.

Следующая ключевая *M2*-микрообласть (совокупность позиций с наиболее частыми изомерными замещениями) находится в промежут-

ке между соседними шестичленными кольцами – в центре плоского квадрата и прилегающих к нему полиэдров (рис. 1а). Первоначально в [9] избыточное количество Zr вместе с небольшим количеством Fe было отнесено к октаэдру на базе плоского квадрата. При уточнении структуры установлено, что избыток циркония (1.2 атома на независимую часть) в структуре минерала приводит к заполнению позиции *M2a* в квадрате и *M2b* в пятивершиннике цирконием с заселенностью 22 и 18% соответственно (рис. 1б, 1в). Расстояние $\text{Zr}^{\text{IV}}-\text{Zr}^{\text{V}}$ составляет 0.55(1) Å.

Таблица 4. Характеристики координационных полиэдров высокоциркониевого эвдиалита (Si-тетраэдры каркаса опущены, к.ч. – координационное число)

Позиция	Состав ($Z = 3$)	КЧ	Расстояния катион–анион, Å		
			Минимальное	Максимальное	Среднее
Zr	3.0Zr	6	2.047(7)	2.082(9)	2.069
M1a	1.3Fe + 1.0Mn + 0.7Na	6	2.228(5)	2.347(8)	2.285
M1b	2.7Ca + 0.3REE	6	2.30(1)	2.41(1)	2.36
M2a	0.66Zr	4	2.06(1)	2.14(1)	2.11
M2b	0.54Zr	5	2.106(7)	2.188(8)	2.145
M2c	0.45Na	5	2.23(2)	2.54(2)	2.38
M2d	0.9Na	5	2.11(3)	2.24(2)	2.17
M3a	0.2Nb	6	1.84(5)	2.01(1)	1.93
M3b	0.3Ti	6	1.69(1)	1.78(1)	1.69
M3c	0.5Si	4	1.53(2)	1.61(1)	1.59
M4a	0.5 Si	4	1.60(1)	1.60(2)	1.60
M4b	0.5Al	6	1.69(7)	1.87(3)	1.78
N1a	1.65Na + 0.3K	8	2.55(1)	2.80(1)	2.65
N1b	0.45Na	8	2.39(2)	2.95(4)	2.64
N1c	0.6Na	6	2.41(2)	3.10(3)	2.68
N2a	1.8Na	8	2.56(1)	2.75(1)	2.63
N2b	1.2Na	7	2.44(1)	3.17(1)	2.65
N3a	1.65Na	7	2.40(1)	3.05(1)	2.76
N3b	0.6Na	8	2.38(2)	2.86(2)	2.64
N3c	0.75Na	9	2.27(7)	2.95(5)	2.69
N4a	2.55Na	6	2.48(1)	3.09(1)	2.80
N4b	0.45Sr	9	2.38(1)	2.96(3)	2.70
N5a	1.2H ₃ O	6	2.36(2)	3.12(2)	2.81
N5b	0.9H ₃ O	6	2.23(2)	2.95(2)	2.64
N5c	0.9Na	9	2.29(1)	2.92(1)	2.57

Таблица 5. Расстояния M–O (Å) в M1a- и M1b-октаэдрах упорядоченных эвдиалитов с симметрией R3

Минерал	Ca	Mn	Fe	Na	Литература
Онейлит	2.364–2.52 (2.431)	2.124–2.35 (2.227)			[1]
Раслакит	2.311–2.400 (2.362)		2.225–2.351 (2.306)		[2]
Воронковит		2.132–2.278 (2.22)		2.393–2.497 (2.45)	[3]
Mn-аналог раслакита	2.320–2.420 (2.38)	2.230–2.386 (2.303)			[4]
Гиперциркониевый сульфатный аналог эвдиалита	2.297–2.38 (2.35)	2.211–2.38 (2.29)			[5]
Mn–Ca-аналог эвдиалита	2.338–2.450 (2.41)	2.188–2.357 (2.26)			[6]
Низкокальциевый образец 2656	2.300–2.441 (2.37)	2.23–2.33 (2.29)			[7]
Низкокальциевый образец 2676	2.27–2.411 (2.36)	2.211–2.38 (2.29)			[7]
Высокоциркониевый эвдиалит	2.30–2.41 (2.35)		2.228–2.347 (2.285)		Настоящая работа

Примечание. В скобках – средние значения M–O.

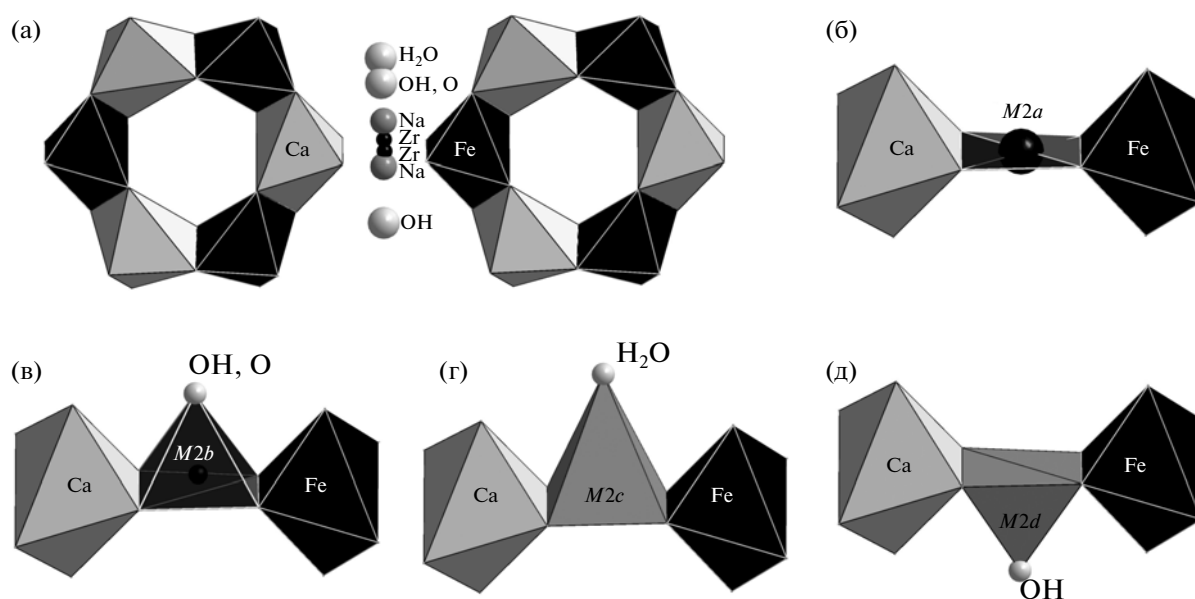


Рис. 1. Распределение атомов в $M2$ -микрообласти в проекции на плоскость (001) (а) и координационные полиэдры катионов (б–д).

Квадратная координация Zr ранее встречалась в структуре раслакита [2], при этом все железо (2.2 атома) оказалось вытесненным в $M1a$ -позицию в дополнение к Mn. Доминирование Zr в $M2$ -микрообласти зафиксировано также в кристаллической структуре гиперциркониевого (4.5 атома на независимую часть) сульфатного аналога эвдиалита [5], где он занимает, как и в данном минерале, позиции квадрата и пятивершинника с расстояниями $Zr^{IV}-O$, равными 2.03(1)–2.22(1) Å, и расстояниями Zr^V-O , равными 2.099(8)–2.302(5) Å. Пятивершинники Zr также были найдены ранее в структурах воронковита [3], Mn-Ca-аналога эвдиалита [6] и низкокальциевого образца 2656 [7].

Присутствие Zr в изученном минерале в позициях $M2a$ и $M2b$ подтверждается расчетом локального баланса на атомах кислорода, образующих квадрат (табл. 6). Расположенные рядом с квадратом позиции $M2c$ и $M2d$ на расстоянии 1.70(3) Å

друг от друга заселены атомами натрия. Молекулы воды достраивают их координационное окружение до пятивершинников (рис. 1г, 1д). Заселенность Na-пятивершинников составляет 15 и 30% для позиций $M2c$ и $M2d$ соответственно. Натрий компенсирует недостаток циркония и статистически доминирует во всей микрообласти.

Индивидуальные особенности минерала наблюдаются также в позициях $M3$ и $M4$, которые находятся на оси 3 вблизи центров девятичленных колец $[Si_9O_{27}]$ (рис. 2). В позиции $M3$ доминирует Si, а в $M4$ – Al. В $M3$ -позиции кремний (~0.5 атома), титан (~0.3 атома) и ниобий (~0.2 атома) полностью занимают расщепленные позиции $M3c$, $M3b$ и $M3a$ соответственно с расстояниями между ними $M3a-M3b$ и $M3b-M3c$, равными 0.40(1) и 1.47(1) Å. Кремний (~0.5 атома) и алюминий (~0.5 атома) статистически занимают расщепленные позиции $M4a$ и $M4b$, разнесен-

Таблица 6. Локальный баланс валентностей (по Брезе [12]) на атомах кислорода в полиэдрах циркония: IV – квадрат; V – пятивершинник

Атом	$M2a$		Si2	Si6	Si7	Si8	$M1a$ (Ca)	$M1b$ (Fe)	$M3a$ (Nb)	$M1a$ (Ti)	$N3a$ (Na)	$N4a$ (Na)	V_i	
	Zr ^{IV}	Zr ^V											IV	V
O5	0.56	0.57	1.12				0.36				0.19		2.23	2.24
O14	0.56	0.50			0.95		0.40					0.16	2.07	2.01
O21	0.65	0.54				1.00		0.24				0.12	2.01	1.90
O22	0.69	0.56		1.18				0.22			0.14		2.23	2.10
(OH, O)		0.61							1.24		0.11			1.96
										0.5				1.22

ные на расстояние 1.39(1) Å. Статистическое заполнение позиций *M3* разнородными атомами с разными координационными полиэдрами приводит к расщеплению позиции каркасного атома O24, образующего треугольную площадку в середине одного из девятичленных кремнекислородных колец, на две подпозиции с расстоянием O24a–O24b, равным 0.47 Å, и заселенностью каждой примерно 50%. Подпозиция O24a принимает участие в формировании Ti- и Nb-октаэдров с расстояниями *M3b*–O24a, равными 1.78(1) Å, и *M3a*–O24a, равными 2.01(1) Å. Вторая подпозиция O24b участвует в формировании Si-тетраэдра на расстоянии Si4–O24b, равном 1.61(1) Å. В нижнем девятичленном кольце треугольная площадка, образуемая атомом O23, является общей для обоих *M4*-полиэдров. Расщепление позиции каркасного кислорода встречается в ряде минералов, в Mn-аналоге раслакита [4] впервые обнаружено расщепление позиции каркасного атома O24 на три подпозиции, отстоящие друг от друга в среднем на 0.6 Å.

Несмотря на то что минерал является высококремниевым, наличие в позиции *M2b* пятивершинников Zr создает предпосылки для образования совместно с центральным осевым октаэдром Nb наноразмерного кластера состава [NbZr₃], ранее в эвдиалитах не встречавшегося. В гиперциркониевом сульфатном аналоге эвдиалита с участием циркониевых пятивершинников был установлен кластер [TiZr₃]. Статистически такой же кластер присутствует в структуре изученного эвдиалита – при объединении октаэдра Ti в *M3b*-позиции с циркониевым пятивершинником.

Присутствие в кристаллической структуре минералов группы эвдиалита подобных полиэдрических кластеров часто является причиной ацентричности структуры и возникновения пьезоэф-

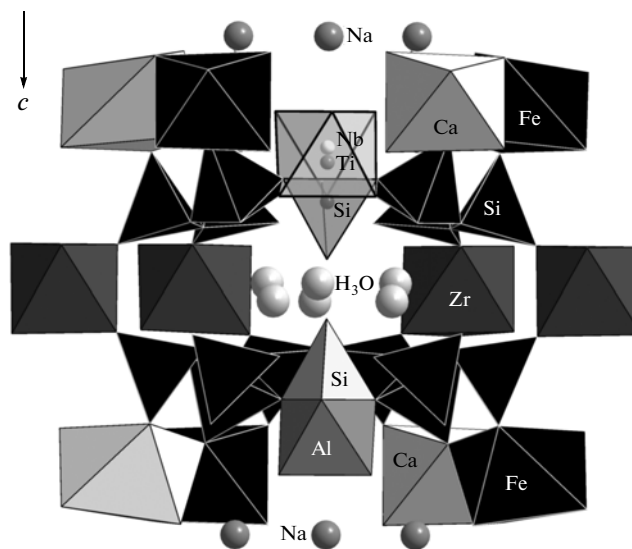


Рис. 2. Фрагмент кристаллической структуры высокоциркониевого эвдиалита в проекции на ось *c*. Атомы Na показаны мелкими, а группы H₃O – крупными кружками.

фекта (кластер [NbMn₃] в кентбруксите [13] и [NbFe₃] в георгбарсановите [14]).

В высокоциркониевом эвдиалите пустоты каркаса заняты преимущественно Na или H₃O-группировками с небольшой примесью Sr и K. Все *N*-позиции расщеплены на две–три подпозиции. Атомы Na полностью занимают позиции *N2*–*N3*. Позиции *N1* и *N4* заняты натрием с примесями калия и стронция, которые находятся в подпозициях *N1a* и *N4b* соответственно. В позиции *N5* H₃O-группировки и атомы натрия упорядочены таким образом, что оксоний занимает подпозиции *N5a* и *N5b*, а атомы Na – *N5c* с доминированием H₃O-группировок в данной микрообласти.

Таблица 7. Состав ключевых позиций минералов со структурным типом онейллита

Минерал	<i>M1a</i>	<i>M1b</i>	<i>M2</i>	<i>M3</i>	<i>M4</i>	Литература
Онейллит	Mn	Ca	Fe _{1.43} ^V Mn _{0.96} ^V Zr _{0.25} ^V	Nb	Si	[1]
Раслакит	Fe	Ca	Na _{1.5} ^V (Zr _{0.8} Hf _{0.1}) ^{IV} Mn _{0.6} ^V	Si	Si	[2]
Воронковит	Mn	Na	Fe _{1.5} ^{IV} Zr _{0.65} ^V Na _{0.55} ^{VI} (Ti,Nb) _{0.3} ^V	Si	Si	[3]
Mn-аналог раслакита	Mn	Ca	Na _{1.8} ^{IV} Na _{0.6} ^{VI} Fe _{0.6} ^{VI}	Si	Si	[4]
Гиперциркониевый сульфатный аналог эвдиалита	Mn	Ca	Na _{0.96} ^{VI} Zr _{0.81} ^{IV} Zr _{0.66} ^V	S	Si	[5]
Mn–Ca-аналог эвдиалита	Mn	Ca	Na _{1.8} ^V (Mn _{0.6} Fe _{0.15}) ^V (Zr _{0.4} Hf _{0.05}) ^V	Si	Si	[6]
Низкокальциевый образец № 2656	Ca	Mn	Fe _{0.93} ^{IV} (Fe _{0.5} Mn _{0.1}) ^V Zr _{0.45} ^V	Si	Si	[7]
Низкокальциевый образец № 2676	Ca	Mn	(Fe _{1.2} Mn _{0.24}) ^V Mn _{0.72} ^V	Si	Nb	[7]
Высокоциркониевый эвдиалит	Fe	Ca	Na _{0.9} ^V Zr _{0.66} ^{IV} Zr _{0.54} ^V Na _{0.45} ^V	Si	Al, Si	Настоящая работа

Молекулы воды ($0.65\text{H}_2\text{O}$ на независимую часть) вместе с атомами С1 (0.55 атома на независимую часть) занимают позиции на оси 3. Позиция H_2O заселена $0.45\text{H}_2\text{O}$ и динамически разупорядочена вокруг тройной оси, она является апикальной вершиной в $M2c$ -пятивершиннике.

ВЫВОДЫ

Таким образом, повторное изучение минерала в более низкой симметрии выявило ряд новых особенностей кристаллической структуры высокоциркониевого эвдиалита. И хотя минерал по общему характеру структуры близок к ранее изученным, он существенно отличается от них своим химическим составом и распределением катионов по ключевым позициям (табл. 7). Высокоциркониевый эвдиалит близок к раслакиту и является его циркониевой и алюминиевой разновидностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 10-05-00092а) и ведущей научной школы (грант № НШ-2150.2012.5).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* // *Can. Mineral.* 1999. V. 37. P. 1111.
2. *Екименкова И.А., Расцветаетева Р.К., Чуканов Н.В.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 3. С. 352.
3. *Расцветаетева Р.К., Хомяков А.П.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 4. С. 649.
4. *Расцветаетева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В.* // Докл. РАН. 2010. Т. 431. № 2. С. 201.
5. *Расцветаетева Р.К., Чуканов Н.В., Верин И.А.* // Докл. РАН. 2006. Т. 409. № 6. С. 807.
6. *Расцветаетева Р.К., Хомяков А.П., Некрасов Ю.В.* // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 5. С. 824.
7. *Расцветаетева Р.К., Розенберг К.А., Пеков И.В. и др.* // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 1. С. 44.
8. *Расцветаетева Р.К., Чуканов Н.В.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2011. Ч. 140. № 3. С. 25.
9. *Расцветаетева Р.К., Хомяков А.П.* // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 251.
10. *Андрианов В.И.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 1. С. 228.
11. *Walker N., Stuart D.* // *Acta Cryst. A.* 1983. V. 39. № 2. P.158.
12. *Brese N.E., O'Keefe M.* // *Acta Cryst. B.* 1991. V. 47. P. 192.
13. *Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* // *Eur. J. Mineral.* 1998. V. 10. P. 207.
14. *Екименкова И.А., Расцветаетева Р.К., Хомяков А.П.* // Докл. РАН. 2000. Т. 370. № 4. С. 477.