

УДК 548.736.6

ДИССИММЕТРИЗАЦИЯ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА. V. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОТЕНЦИАЛЬНО НОВОГО МИНЕРАЛА ИЗ ПЕГМАТИТА МАРОККО – ПЕРВОГО ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВОГО ПРЕДСТАВИТЕЛЯ С $R\bar{3}$ -СИММЕТРИЕЙ

© 2025 г. Р. К. Расцветаева^{1,*}, В. М. Гридчина¹, Н. В. Чуканов², С. М. Аксенов^{3,4}

¹Отделение “Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова” Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия

²ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

³Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

⁴Геологический институт, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

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

Поступила в редакцию 12.02.2025 г.

После доработки 12.02.2025 г.

Принята к публикации 22.02.2025 г.

Исследование кристаллической структуры высококальциевого эвдиалита из массива Тамазерт (Марокко) выявило особенности его строения, понижающие симметрию минерала. Параметры тригональной ячейки: $a = 14.1863(1)$, $c = 30.0703(2)$ Å, $V = 5240.95(4)$ Å³, пр. гр. $R\bar{3}$. Структура, элементарная ячейка которой содержит 161 независимую позицию атомов, уточнена до итогового фактора расходимости $R = 4.4\%$ в изотропном приближении атомных смещений с использованием 8202 рефлексов с $F > 3\sigma(F)$. Установлено упорядочение атомов Са и Мп в октаэдрах шестичленных колец, Fe и Мп в $M2$ -позициях между связанными трансляцией кольцами, а также Na, H₂O, La и К во внекаркасных N -позициях. Изученный минерал по химическому составу близок к голышевиту и фекличевиту, от которых отличается более низким содержанием кальция и более высоким — марганца. Обсуждаются основные особенности минерала по сравнению с исследованными ранее в рамках пр. гр. $R\bar{3}$ высококальциевыми минералами группы эвдиалита. Показано, что понижение симметрии структурной модели высококальциевых представителей группы эвдиалита может быть обусловлено упорядочением катионов, заселяющих N -позиции внекаркасной части структуры.

DOI: 10.31857/S0023476125050045, EDN: VEVJXQ

ВВЕДЕНИЕ

В кольцевой структуре эвдиалита [1] наряду с двумя типами кремнекислородных колец [Si₃O₉] и [Si₉O₂₇] содержатся шестичленные кольца, состоящие из связанных ребрами октаэдров [CaO₆]. Эти фрагменты объединяются в гетерополиэдрический каркас одиночными ZrO₆-октаэдрами и плоскими квадратами [MO₄], заселенными главным образом Fe²⁺. Крупные катионы (в первую очередь Na), анионы Cl и молекулы воды занимают обширные полости между этими структурными элементами. Вариации в составе и структуре эвдиалитов оказались гораздо шире, чем это предполагали в начале исследований, и они не укладываются в рамки одного минерального вида. В группе эвдиалита установлен 31 минеральный вид, а открытие новых и исследование промежуточных между ними вариантов продолжаются и сегодня.

Большинство сложных цирконосиликатов кальция группы эвдиалита характеризуются содержанием CaO 9–10 мас. % и отношением Ca/Zr = 2. Структура этих минералов описывается R -симметрией, которой чаще всего подчиняются и каркас, и переменный состав внекаркасных позиций в рамках пр. гр. $R3m$ и $R\bar{3}m$. Но есть и представители с низким содержанием Са (3–6 мас. % СаО) при Ca/Zr = 1 — онейллит[2], раслакит[3] и некоторые другие. Наименьшим среди всех известных минералов группы эвдиалита содержанием Са (Ca/Zr = 1/3) характеризуется амаблит-(Се) — редкоземельный представитель группы эвдиалита, открытый в пегматите массива Сент-Амабль (Канада) [4]. При содержании Са меньше шести атомов в независимой части ячейки возможно его упорядоченное замещение изоморфными элементами (Fe, Mn, Na, Се и другими) в позициях $M1.1$ и $M1.2$ октаэдров шестичленного

кольца и, как следствие, понижение симметрии от $R3m$ до $R3$. Однако упорядочение катионов в ключевых позициях ряда низкокальциевых представителей группы может приводить к дальнейшему понижению симметрии с нарушением R -трансляции. Переход в примитивную P -ячейку позволил получить в рамках пр. гр. $P3$ дополнительную информацию о структуре ряда минералов [5–8]. Понижение симметрии в этих минералах вызвано главным образом упорядочением катионов в $M1.1$ – $M1.6$ октаэдрах шестичленных колец, которое сопровождается упорядочением катионов в $M2$ -позициях между этими кольцами.

В высококальциевых эвдиалитах при содержании $\text{CaO} > 15$ мас. % ($\text{Ca/Zr} > 3$) (больше шести атомов на формульную единицу) приводит к однотипности шестичленных октаэдрических колец. Однако и в этих образцах возможно понижение симметрии за счет распределения избыточного количества Ca во внекаркасных N -позициях. В группе эвдиалита известны три минеральных вида с повышенным содержанием кальция, найденных в Ковдорском массиве – фекличевит $\text{Na}_{11}\text{Ca}_9(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Zr}_3\text{Nb}[\text{Si}_{25}\text{O}_{73}](\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}, \text{O})_5$ [9], голышевит $(\text{Na}_{10}\text{Ca}_3)\text{Ca}_6\text{Zr}_3\text{Fe}_2\text{SiNb}[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{27}]_2(\text{OH})_3(\text{CO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ [10] и моговидит $\text{Na}_9(\text{Ca}, \text{Na})_6\text{Ca}_6(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Zr}_3\text{Nb}[\text{Si}_{25}\text{O}_{72}](\text{CO}_3)(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_4$ [11], а также “феррофекличевит” $\text{Na}_{11}\text{K}_3\text{Ca}_9\text{Fe}^{2+}_3\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{75}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_3$ из Хибинского щелочного массива [12].

В настоящей работе приведены результаты исследования еще одного представителя группы эвдиалита с повышенным содержанием кальция.

ЭКСПЕРИМЕНТ И УТОЧНЕНИЕ СТРУКТУРЫ

Исследование минерала проводили на образце из щелочного пегматита массива Тамазерт (Марокко). Здесь монокристалльные индивиды минералов группы эвдиалита неоднородны по химическому составу и содержат зоны, различающиеся содержанием натрия, а также ниобия (0.6 и 0.8–0.9 атомов на формульную единицу). Для сбора дифракционных данных был отобран монокристалл с более низким содержанием ниобия.

Химический состав минерала определен методом электронно-зондового микроанализа. Стехиометрия двух зерен, отобранных из низкониобиевой зоны (в части элементов, определяемых электронно-зондовым методом в расчете на 25 атомов кремния, $Z = 3$) следующая:

Зерно 1: $\text{Na}_{6.67}\text{K}_{0.50}\text{Ln}_{0.55}\text{Ca}_{6.54}\text{Mn}_{1.87}\text{Fe}_{1.61}\text{Zr}_{3.28}\text{Ti}_{0.17}\text{Nb}_{0.63}\text{Si}_{25}\text{F}_{0.4}\text{Cl}_{0.18}\text{S}_{0.06}$.

Зерно 2: $\text{Na}_{7.93}\text{K}_{0.49}\text{Ln}_{0.52}\text{Ca}_{6.69}\text{Mn}_{1.90}\text{Fe}_{1.78}\text{Zr}_{3.19}\text{Ti}_{0.13}\text{Nb}_{0.65}\text{Si}_{25}\text{F}_{0.22}\text{Cl}_{0.21}$.

Кроме того, по оценке ИК-спектроскопии имеется около 0.6 групп CO_3^{2-} на формулу. Учитывая

склонность этих кристаллов к образованию сростков, провели несколько предварительных экспериментов и выбрали монокристалл лучшего дифракционного качества. Полный прецизионный дифракционный эксперимент выполнен при комнатной температуре с помощью рентгеновского дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-DW с детектором счета фотонов HyPix-Arc 150°.

Параметры элементарной ячейки: $a = 14.1863(1)$, $c = 30.0703(2)$ Å, $V = 5240.95(4)$ Å³, пр. гр. $P3$. Интегрирование дифракционных пиков, коррекцию на фактор Лоренца и поляризацию излучения осуществляли с использованием комплекса программ CrysAlisPro 1.171.43.99a [13]. Характеристика кристалла и условия эксперимента приведены в табл. 1.

С учетом сложного состава образца ожидалось (решение структуры в пр. гр. $P3$ и последующий пересчет состава позиций в пр. гр. $R3m$ подтвердили это предположение), что в рамках ромбоэдрической ячейки и, в частности, характерной для высококальциевых эвдиалитов пр. гр. $R3m$ все позиции, кроме Si , Z и $M1$, будут смешанными, а кристаллохимическая формула будет иметь вид ($Z = 3$): $^{N1-N5}[\text{Na}_7(\text{H}_3\text{O})_{5.4}\text{Mn}_{1.0}\text{Ca}_{0.6}$

Таблица 1. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структурной модели марокканского эвдиалита

$a, c, \text{Å}$	14.18635(6), 30.0703(2)
$V, \text{Å}^3$	5240.95(4)
Сингония, пр. гр., Z	Тригональная, $P3$, 3
T, K	293
Дифрактометр	XtaLAB Synergy-DW HyPix-Arc 150°
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	MoK_α , 0.71073
Тип сканирования	ω
Линейный размер образца, мм	$0.188 \times 0.167 \times 0.097$
Плотность, г/см ³	2.896
Учет поглощения; $T_{\min}, T_{\max}$	по огранке; 0.715, 0.898
$\mu, \text{мм}^{-1}$	2.922
$\theta_{\max}$, град	70.25
Пределы h, k, l	$-37 \leq h \leq 36$, $-36 \leq k \leq 37$, $-77 \leq l \leq 79$
Общее количество отражений, $R_{\text{уср}}$, %/число независимых отражений с $ F > 3\sigma(F)$	1954094, 4.71/8202
Метод уточнения	МНК по $ F $
R , %	4.40
Программа расчетов	AREN [14]

$\text{La}_{0.5}\text{K}_{0.5}\text{Si}_{15}^{M1}\text{Ca}_6^{M2}(\text{Fe}_{1.8}\text{Mn}_{0.9}\text{Zr}_{0.3})_{\Sigma 3}^{\text{Zr}}\text{Zr}_3^{M3-M4}[\text{Nb}_{0.6}\text{Si}_{1/0}]\text{Si}_{24}\text{O}_{72}(\text{OH})_3(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Поэтому была предпринята попытка понизить симметрию и исследовать структуру в рамках примитивной ячейки.

Для исследования структуры в пр. гр. $P3$ использовали координаты атомов каркаса близкого по составу фекличевита [9] в качестве исходных в процедуре коррекции фаз, разработанной в рамках программы AREN [14]. Ряд позиций был найден из серии вычислений разностных синтезов Фурье электронной плотности. Уточнение координат позиций атомов, химического состава и параметров атомных смещений в 161 позиции, в том числе расщепленных и частично заселенных, снизило R -фактор до 4.4%.

Координаты атомов и уточненные параметры атомных смещений приведены в табл. 2, 3, а характеристики координационных полиэдров для

некоторых ключевых позиций — в табл. 4. Все расчеты выполнены с помощью системы кристаллографических программ AREN [14].

ОПИСАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ СТРУКТУРЫ

Аналогично исследованным ранее в рамках симметрии $P3$ низкокальциевым представителям группы эвдиалита в структуре высококальциевого минерала единая позиция Z распадается на три независимые позиции, занятые атомами Zr с расстояниями до вершин октаэдров в пределах 2.00(1)–2.14(1) Å (средние значения 2.07–2.08 Å) (табл. 4).

Хотя общий характер структуры изученного в настоящей работе минерала близок к структурам ранее изученных низкосимметричных кристаллов, он существенно отличается от них характером заполнения $M1$ -позиций в октаэдрах шестичленного кольца. В исследованном образце содержатся более шести

Таблица 2. Координаты, эквивалентные параметры атомных смещений, кратность (Q) и состав катионных позиций в структуре марокканского эвдиалита

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	$B_{\text{экв/изо}}^*$, Å ²	Состав
$Z1$	0.5009(1)	0.4989(1)	0.5001(1)	3	1.21(2)	Zr
$Z2$	0.1751(1)	0.3453(1)	0.8339(1)	3	1.12(3)	Zr
$Z3$	0.3297(1)	0.1627(1)	0.1675(1)	3	1.03(2)	Zr
$M1.1$	–0.0016(2)	0.2606(2)	0.9997(1)	3	1.10(5)	Ca
$M1.2$	0.6738(1)	0.5986(2)	0.3328(1)	3	1.07(2)	Mn
$M1.3a$	0.0712(2)	0.4082(2)	0.6663(1)	3	1.03(4)	$\text{Ca}_{0.81(1)}$
$M1.3b$	0.0725(9)	0.39432(9)	0.6656(3)	3	1.1(1)	$\text{Ca}_{0.19(1)}$
$M1.4$	0.2555(1)	0.2597(1)	–0.0003(1)	3	0.71(5)	Ca
$M1.5$	0.3992(1)	0.3284(1)	0.3327(1)	3	0.53(5)	Ca
$M1.6a$	0.3287(2)	0.4050(2)	0.6667(1)	3	1.16(4)	$\text{Ca}_{0.80(1)}$
$M1.6b$	0.0509(18)	0.6498(18)	0.6638(4)	3	2.1(1)	$\text{Ca}_{0.20(1)}$
$M2.1a$	0.2961(2)	0.1522(2)	0.6622(1)	3	1.23(5)	$\text{Fe}_{0.76(1)}$
$M2.1b$	0.3761(0)	0.1931(8)	0.6690(3)	3	2.99(5)	$\text{Zr}_{0.16(1)}$
$M2.2$	0.1676(2)	0.3359(2)	0.3338(1)	3	1.32(4)	Fe
$M2.3a$	0.5151(1)	0.0356(1)	–0.0019(1)	3	0.59(2)	$\text{Mn}_{0.89(1)}$
$M2.3b$	0.4975(13)	0.5371(17)	0.9923(6)	3	4.3(1)	$\text{Zr}_{0.04(1)}$
$M3.1$	0	0	0.6320(1)	1	1.18(3)	$\text{Nb}_{0.68(1)}$
$M3.2$	1/3	2/3	0.2995(2)	1	1.06(6)	$\text{Nb}_{0.31(1)}$
$M3.3$	2/3	1/3	0.9661(1)	1	0.9(1)	$\text{Nb}_{0.30(1)}$
$M4.1$	0	0	0.3919(2)	1	1.23(2)*	$\text{Nb}_{0.11(1)}$
$M4.2$	0.3334	0.6667	0.0376(10)	1	2.0(2)	$\text{Nb}_{0.26(1)}$
$M4.3$	0.6667	0.3334	0.7159(2)	1	1.4(1)	$\text{Nb}_{0.13(1)}$
$N1.1$	0.1114(10)	0.2160(10)	0.1553(5)	3	1.7(2)	H_2O
$N1.2a$	0.4553(7)	0.5475(7)	0.8168(3)	3	1.5(2)	$\text{Na}_{0.81(2)}$
$N1.2b$	0.174(4)	0.586(3)	0.834(1)	3	4.2(6)	$\text{Na}_{0.22(1)}$
$N1.3a$	0.4481(5)	0.2217(6)	0.4868(2)	3	1.91(9)	$\text{Ca}_{0.51(1)}$

Таблица 2. Окончание

Позиция	x/a	y/b	z/c	Q	$B_{\text{экв/изо}}, \text{\AA}^2$	Состав
$N1.3b$	0.485(2)	0.242(2)	0.4950(6)	3	2.9(2)	$\text{Na}_{0.52(2)}$
$N2.1a$	0.2112(11)	0.1073(9)	0.8445(4)	3	1.4(4)	$\text{Na}_{0.48(2)}$
$N2.1b$	0.205(2)	0.100(2)	0.8396(10)	3	2.0(6)	$\text{H}_3\text{O}_{0.48(3)}$
$N2.2a$	0.2271(7)	0.4576(7)	0.5099(2)	3	2.36(9)	$\text{Ca}_{0.51(1)}$
$N2.2b$	0.261(7)	0.495(5)	0.501(2)	3	2.4(6)*	$\text{H}_3\text{O}_{0.45(5)}$
$N2.3a$	0.5506(10)	0.4487(10)	0.1801(3)	3	1.1(4)	$\text{Na}_{0.53(2)}$
$N2.3b$	0.584(2)	0.172(3)	0.160(1)	3	3.8(6)	$\text{H}_3\text{O}_{0.50(4)}$
$N3.1$	0.1894(17)	0.0936(14)	0.2914(6)	3	3.3(2)	H_3O
$N3.2$	0.2244(6)	0.4486(7)	0.9487(3)	3	1.9(2)	Na
$N3.3$	0.5710(7)	0.1401(8)	0.6187(2)	3	2.2(2)	Na
$N4.1$	0.0996(1)	0.1986(1)	0.7150(1)	3	1.10(5)	$\text{La}_{0.50(1)}$
$N4.2$	0.4323(8)	0.5740(8)	0.3777(4)	3	2.8(1)	Na
$N4.3$	0.4564(2)	0.2285(2)	0.0515(1)	3	1.37(5)	$\text{K}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}$
$N5.2$	0.279(3)	0.552(2)	0.184(1)	3	3.4(4)	$\text{H}_3\text{O}_{0.60(4)}$
$N5.3a$	0.660(11)	0.134(6)	0.854(3)	3	5.3(6)*	$\text{H}_3\text{O}_{0.42(7)}$
$N5.3b$	0.624(4)	0.399(3)	0.8370 (8)	3	3.7(4)	$\text{H}_3\text{O}_{0.64(4)}$
CO_3	0	0	0.771(3)	1	1.3(3)*	$\text{C}_{0.9}$

Таблица 3. Координаты и эквивалентные параметры атомных смещений анионов для некоторых ключевых фрагментов каркаса марокканского 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	0.0275(10)	0.2575(10)	0.7964(4)	1.6(3)	O24	0.2917(8)	0.3705(8)	0.3787(2)	0.8(3)
O2	0.0986(7)	0.5475(7)	0.6221(2)	0.8(3)	O25	0.1827(8)	0.0894(10)	0.1301(4)	1.6(3)
O3	0.3949(12)	0.0921(11)	0.124(4)	2.3(3)	O26	0.5719(13)	0.4196(11)	0.4652(3)	2.0(3)
O4	0.2994(10)	0.1511(9)	0.3608(3)	1.3(3)	O27	0.2962(11)	0.2594(11)	0.7131(4)	2.0(3)
O5	0.5481(6)	0.4553(5)	0.3811(2)	0.7(3)	O28	0.367(12)	0.1857(11)	0.9717(6)	2.5(3)
O6	0.5125(10)	0.0321(11)	0.6933(3)	1.6(3)	O29	0.4694(7)	0.2379(11)	0.2018(3)	1.8(3)
O7	0.3938(9)	0.2924(2)	0.122(2)	1.5(3)	O30	0.3679(10)	0.2852(7)	0.6208(3)	1.2(3)
O8	0.0784(10)	0.6433(10)	0.4640(5)	2.0(3)	O31	0.1499(4)	0.3011(5)	0.6400(1)	0.3(1)
O9	0.2275(10)	0.2568(10)	0.7927(3)	1.6(4)	O32	0.4845(15)	0.5204(14)	0.3083(6)	2.8(3)
O10	0.2347(12)	0.1222(12)	0.0420(4)	1.9(3)	O33	0.4336(11)	0.5717(11)	0.5354(3)	1.9(3)
O11	0.0787(5)	0.3729(7)	0.3797(2)	0.6(3)	O34	0.2557(6)	0.3027(8)	0.2903(2)	1.0(1)
O12	0.2989(11)	0.0433(9)	0.7111(4)	1.5(3)	O35	0.3758(19)	0.4100(16)	0.9545(6)	3.3(3)
O13	0.3728(12)	0.0837(11)	0.6200(3)	1.7(3)	O36	0.4582(8)	0.2293(11)	0.2952(3)	1.5(3)
O14	0.0998(9)	0.4067(9)	0.8710(2)	1.3(3)	O37	0.1122(14)	0.2185(11)	0.9562(6)	2.4(3)
O15	0.2453(8)	0.0176(7)	0.2031(3)	1.2(3)	O38	0.1736(9)	0.3474(8)	0.0322(3)	1.5(3)
O16	0.1027(16)	0.2077(11)	0.8758(5)	3.0(3)	O39	0.0260(12)	0.4111(10)	0.9536(3)	2.0(3)
O17	0.4478(8)	0.3657(10)	0.5437(3)	1.6(3)	O40	0.2373(11)	0.4803(10)	0.7966(3)	1.6(3)
O18	0.2500(7)	0.2321(7)	0.2026(3)	2.1(1)	O41	0.4123(9)	0.3768(9)	0.0439(3)	1.4(3)
O19	0.2208(12)	0.4445(9)	0.7054(3)	1.9(3)	O42	0.5571(10)	0.6278(10)	0.4560(3)	1.6(3)
O20	0.0450(7)	0.3003(8)	0.2921(3)	1.1(1)	OH1	0.0982(12)	0.0490(12)	0.7594(6)	1.7(6)
O21	0.3047(8)	0.4073(11)	0.8743(3)	1.7(3)	OH2	0.2622(13)	0.5358(15)	0.3299(7)	1.3(6)
O22	0.4048(15)	0.0342(14)	0.0445(5)	2.8(3)	OH3	0.6055(11)	0.2052(10)	0.0001(4)	1.8(2)
O23	0.6315(9)	0.5552(8)	0.5446(3)	1.3(3)	Oc	0.0982(12)	0.0490(12)	0.7594(6)	2.9(3)

Примечание. Кратность позиций 3.

Таблица 4. Состав и характеристика координационных полиэдров в некоторых ключевых позициях каркаса марокканского эвдиалита

Позиция	Состав ($Z=1$)	КЧ	Расстояния, Å		
			Минимальное	Максимальное	Среднее
Z1	Zr ₃	6	2.02(1)	2.12(1)	2.08
Z2	Zr ₃	6	2.00(1)	2.14(1)	2.07
Z3	Zr ₃	6	2.00(1)	2.12(1)	2.08
M1.1	Ca ₃	6	2.27(1)	2.42(1)	2.36
M1.2	Mn ₃	6	2.22(1)	2.45(2)	2.35
M1.3a	C _{2.34}	6	2.24(1)	2.42(1)	2.34
M1.3b	Ca _{0.66}	6	2.20(1)	2.48(2)	2.33
M1.4	Ca ₃	6	2.22(1)	2.45(2)	2.33
M1.5	Ca ₃	6	2.26(1)	2.47(1)	2.35
M1.6a	Ca _{2.4}	6	2.20(1)	2.48(1)	2.36
M1.6b	Ca _{0.6}	6	2.20(2)	2.56(2)	2.35
M2.1a	Fe _{2.4}	5	2.04(2)	2.19(1)	2.12
M2.1b	Zr _{0.6}	4	1.99(1)	2.23(2)	2.14
M2.2	Fe ₃	5	1.99(1)	2.45(1)	2.13
M2.3a	Mn _{2.7}	5	2.06(1)	2.20(2)	2.10
M2.3b	Zr _{0.12}	4	1.67(1)	2.50(2)	2.13
M3.1	Nb _{0.68}	4	1.85(2)	1.87(1)	1.86
M3.2	Nb _{0.31}	4	1.85(1)	2.04(1)	1.94
M3.3	Nb _{0.30}	4	1.87(1)	2.04(1)	1.95
N1.2a	Ca _{1.53}	8	2.54(1)	2.85(1)	2.70
N2.2a	Ca _{1.53}	8	2.44(1)	2.82(1)	2.61
N4.1	La _{1.65}	9	2.47(1)	2.93(1)	2.62
N4.3	(K _{1.5} Ca _{1.5})	9	2.48(2)	2.95(2)	2.69
C	C _{0.9}	3	1.23(2)	1.23(2)	1.23

Примечание. КЧ — координационное число. Расстояния между расщепленными позициями: $M1.3a-M1.3b = 0.20(1)$, $M1.6a-M1.6b = 0.34(2)$, $M2.1a-M2.1b = 1.00(1)$, $M2.3a-M2.3b = 0.96(1)$, $N1.2a-N1.2b = 0.51(2)$, $N2.2a-N2.2b = 0.57(5)$ Å.

атомов Ca и около двух атомов Mn в элементарной ячейке. Высокое содержание кальция, как и в других высококальциевых представителях группы, предполагает его доминирование во всех независимых октаэдрах шестерного кольца и распределение избыточных атомов по внекаркасным *N*-позициям. Однако исследование данного минерала в рамках *P3*-симметрии показало, что это не совсем так (табл. 2). Во всех октаэдрах *M1.1–M1.6* расстояния катион–анион не выходят за пределы 2.20(1)–2.48(1) Å (средние значения 2.33–2.36 Å)

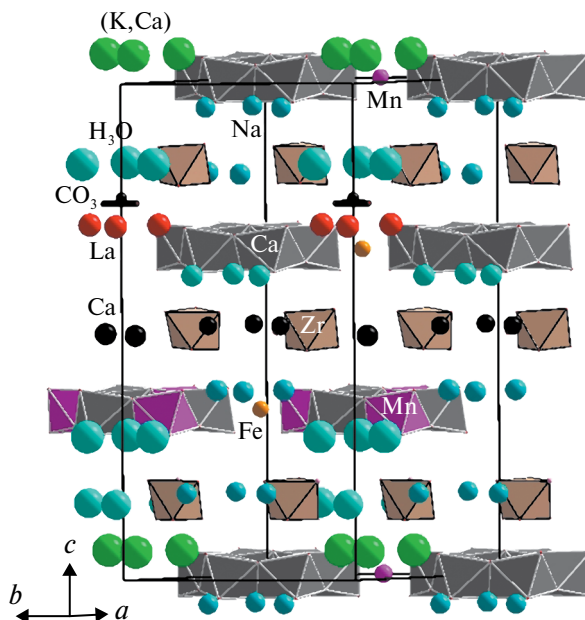


Рис. 1. Общий вид структуры — послойное распределение крупных катионов (кружки). Кремнекислородные тетраэдры не показаны.

(табл. 4). В двух октаэдрах (*M1.3* и *M1.6*) фиксируется расщепление позиции на две, заселенные атомами Ca в пропорции 0.8 и 0.2 соответственно. Подобное расщепление наблюдалось ранее в ряде минералов группы в рамках как *R*-, так и *P*-симметрии [5–7]. Однако в одной из шести независимых позиций (*M1.2*) с учетом количества электронов и величины атомных смещений установлено замещение кальция марганцем. А это значит, что в структуре только два шестичленных кольца имеют одинаковый кальциевый состав, а третье кольцо — онейлитового типа, состоящее из чередующихся Ca- и Mn-октаэдров.

Кольца заполнены пятью атомами кальция. Оставшиеся 1.5–1.7 атомов (приведенные выше эмпирические формулы двух зерен) распределены поровну по трем *N*-позициям. Субслоистый характер структуры эвдиалита перпендикулярно оси третьего порядка проявляется в ракурсе *P*-ячейки (рис. 1). Из рисунка видно, что *N*-позиции (кружки) располагаются рядами между послойно расположенными фрагментами каркаса — шестичленными кольцами и дискретными Zr-октаэдрами. Позиции *N1* и *N2* сопряжены с Zr-октаэдрами и заняты в эвдиалитах, как правило, атомами Na и H₂O, в то время как *N3*- и *N4*-полиэдры примыкают к шестичленным кольцам соответственно сверху и снизу. В данном минерале позиции *N1.3* и *N2.2* расщеплены на две каждая с одинаковой заселенностью Ca и Na и Ca и H₂O соответственно (позиции *N1.3b* и *N2.2b*, занятые Na и H₂O соответственно, на рис. 1

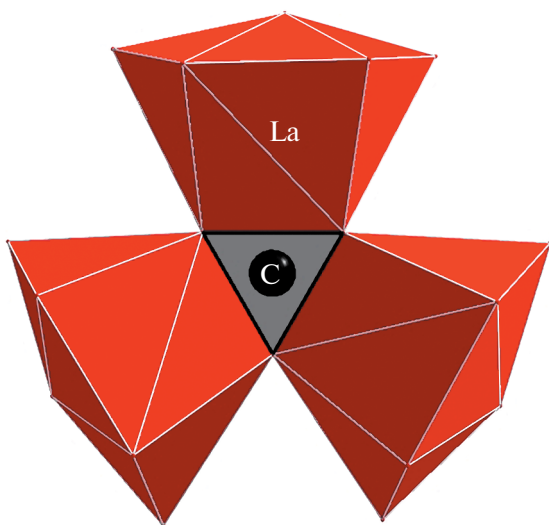


Рис. 2. Девятивершинники La и объединяющая их CO_3 -группа.

не показаны). Остальные $N1$ - и $N2$ -позиции также расщеплены (кроме $N1.1$) на две и заполнены Na и H_2O . Все катионы в $N1$ - и $N2$ -позициях образуют восьмивершинники, которые сочленяются друг с другом тремя гранями. Эти кластеры объединяют дискретные Zr-октаэдры ребрами и соединяются с Si-тетраэдрами трехчленных колец вершинами.

Полиэдры $N3$ и $N4$ также располагаются вокруг осей третьего порядка и образуют кластеры, которые вершинами объединяют по три соседних шестичленных кольца. Эти позиции изоморфно емкие и могут концентрировать Ca, Sr, K, редкоземельные элементы [1]. В высококальциевых минералах они заполняются кальцием, формируя совместно с октаэдрами шестерного кольца тройной кальциевый слой, который можно рассматривать как специфическую кристаллохимическую особенность фекличевита и других высококальциевых эвдиалитов. Однако в данной структуре этот слой имеет гетерогенный состав. Он содержит кластер из полиэдров, занятых редкоземельными элементами с доминированием La (рис. 2), а также кластеры из разнообразных по объему (пяти–девятивершинники) полиэдров, содержащих атомы (K,Ca), Na или H_2O -группы. La-кластер (рис. 2) состоит из девятивершинников с расстояниями катион–анион в пределах 2.47(1)–2.93(1) Å (среднее 2.62 Å), а более крупный (K,Ca)-полиэдр, статистически заполненный K и Ca, также является девятивершинником с расстояниями 2.49(2)–2.95(2) Å (среднее 2.69 Å). Для N -позиций, заселенных Na и H_2O , расстояния находятся в пределах 2.35–2.88 и 2.22–2.86 Å в пяти–восьмивершинниках и H_2O пяти–десятивершинниках соответственно.

Таким образом, “избыточный” кальций в данной структуре лишь частично локализуется в трехслойном пакете и распределен в виде примесей по “натриевым” $N1$ - и $N2$ -позициям, что является особенностью этого минерала, отличающей его от других высококальциевых представителей группы эвдиалита.

Другая особенность марокканского минерала состоит в заполнении анионной X -позиции на оси третьего порядка. Такие позиции служат для объединения N -полиэдров в кластеры и обычно заняты хлором или молекулами воды и реже – анионной группировкой CO_3 . В группе эвдиалита известны шесть карбонатсодержащих минералов – цирсилит-(Ce) [15], карбокентбруксит [15], йонсенит-(Ce) [16], андриановит [17], а среди высококальциевых эвдиалитов такие группировки содержат лишь голышевит [10] и моговидит [11]. В структуре исследованного минерала позиция атома углерода вне плоскости кислородного треугольника, и карбонатная группа имеет вид “зонтика” с расстояниями $\text{C}-\text{O} = 1.23$, $\text{O}-\text{O} = 2.08(1)$ Å. Этот самый маленький полиэдр объединяет своими ребрами три крупных La-полиэдра, образуя четырехчленный полиэдрический кластер, который существенным образом понижает симметрию минерала (рис. 2).

В P -ячейке структуры марокканского минерала $M3$ - и $M4$ -полиэдры, встроенные в середину девятичленных колец, статистически заняты атомами Nb и Si. Суммарно в $M3$ - и $M4$ -позициях содержится 0.6 атомов в независимой части ячейки ($Z = 3$), но распределение их по шести позициям неравномерно. Установлено, что в $M3$ -позициях содержится ниобия больше, чем в $M4$, – 1.3 и 0.5 атомов на всю ячейку соответственно. $M3$ -октаэдры характеризуются расстояниями катион–анион в пределах 1.85(2)–2.04(1) Å (среднее 1.95 Å).

Таким образом, исследованный высококальциевый минерал из пегматитов Марокко по составу и распределению катионов в структуре значительно отличается от других высококальциевых минералов группы эвдиалита, в том числе фекличевита (табл. 5), а его кристаллохимические особенности позволяют считать этот минерал потенциально новым минеральным видом.

ВЫВОДЫ

Изученный в работе минерал из Тамазерта (Марокко) по своим кристаллохимическим особенностям близок к высококальциевым минералам группы эвдиалита из щелочных пегматитов Ковдора и отличается от них высоким содержанием марганца. В обеих геологических формациях повышенное содержание кальция и карбонатных анионов в минералах группы эвдиалита связано с влиянием карбонатитовых интрузий. Исследование высококальциевого эвдиалита из Марокко в рамках

Таблица 5. Упорядочение атомов во внекаркасных позициях высококальциевых представителей группы эвдиалита

Минерал	N1	N2	N3	N4	N5	M2	M3	M4	X	Литература
Фекличевит	Na	Na	Ca	Na	Na	Fe ⁽³⁺⁾ V	Nb	Si	Cl	[8]
Моговидит	Na	Na	Ca	Ca	Na	Fe ⁽³⁺⁾ IV,V	□,Nb	Si	CO ₃	[10]
Голышевит	Na	Na	Na	Ca	Na	Fe ⁽³⁺⁾ V	Si	Nb	CO ₃	[9]
Феррофекличевит	Na	Na	Ca	Na	Na	Fe ⁽²⁺⁾ V	Si	Nb	Cl	[11]
Марокканский эвдиалит	Na/Ca*	H ₃ O/Ca*	Na	Na/Ca*	H ₃ O	Fe/Mn	Nb	Si	CO ₃	Настоящая работа

*Са присутствует наряду с доминирующими катионами.

низкой симметрии выявило ряд особенностей упорядочения катионов в его структуре, которые могут быть причиной понижения симметрии и в других высококальциевых минералах группы эвдиалита.

Установленное в рамках пр. гр. P3 частичное замещение в шестичленном кольце атомов Са на Мп может быть следствием марганцевой минерализации и карбонатизации пегматитового комплекса массива Тамазерт в отличие от Ковдорского комплекса.

Работа выполнена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части рентгеноструктурного анализа с использованием оборудования ЦКП КККиФ “Структурная диагностика материалов”. Анализ химического состава выполнен в соответствии с темой государственного задания (номер государственной регистрации 124013100858-3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Расцветаетаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.

2. *Johnsen O., Grice J.D.* // Can. Mineral. 1999. V. 37. № 4. P. 865.

3. *Екименкова И.А., Расцветаетаева Р.К., Чуканов Н.В.* // Докл. РАН. Химия. 2000. Т. 374. № 3. С. 352.

4. *Chukanov N.V., Zolotarev A.A., Schäfer Ch. et al.* // Mineral. Mag. 2024. <https://doi.org/10.1180/mgm.2024.26>

5. *Расцветаетаева Р.К., Аксенов С.М., Гридчина В.М., Чуканов Н.В.* // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 5. С. 788. <https://doi.org/10.31857/S0023476124050047>

6. *Расцветаетаева Р.К., Аксенов С.М., Гридчина В.М., Чуканов Н.В.* // Кристаллография. 2024. Т. 69. № 6. С. 954. <https://doi.org/10.31857/S0023476124060043>

7. *Расцветаетаева Р.К., Чуканов Н.В., Гридчина В.М., Аксенов С.М.* // Вестн. геонаук. 2024. № 8. С. 35. <https://doi.org/10.19110/geov.2024.8.4>

8. *Rastsvetaeva R.K., Gridchina V.M., Aksenov S.M., Chukanov N.V.* // Crystallography Reports. 2024. V. 69. № 7. P. 1045. <https://doi.org/10.1134/S1063774524602193>

9. *Расцветаетаева Р.К., Екименкова И.А., Пеков И.В.* // Докл. РАН. 1999. Т. 368. № 5. С. 636.

10. *Розенберг К.А., Расцветаетаева Р.К., Чуканов Н.В., Верин И.А.* // Кристаллография. 2005. Т. 50. № 4. С. 590.

11. *Розенберг К.А., Расцветаетаева Р.К., Чуканов Н.В., Верин И.А.* // Докл. РАН. 2005. Т. 400. № 5. С. 640.

12. *Расцветаетаева Р.К., Розенберг К.А.* // Сб. тр. 12-го Междунар. симп. “Упорядочение в минералах и сплавах (ОМА)”. Ч. II. Ростов-на-Дону, пос. Лоо, Россия, 2009. С. 133.

13. Rigaku Oxford Diffraction, CrysAlisPro Software System, Version 1.171.42.80a, 2022. Rigaku Corporation, Oxford, UK.

14. *Андрианов В.И.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. Вып. 1. С. 228.

15. *Хомяков А.П., Дусматов В.Д., Феррарис Дж. и др.* // ЗВМО. 2003. Т. 132. № 5. С. 40.

16. *Grice J.D., Gault R.A.* // Can. Mineral. 2006. V. 44. № 1. P. 105. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.44.1.105>

17. *Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаетаева Р.К., Розенберг К.А.* // ЗРМО. 2008. Т. 137. № 2. С. 43.

DISSYMMETRIZATION IN EUDIALYTE-GROUP MINERALS. V. CRYSTAL STRUCTURE OF POTENTIALLY NEW MINERAL FROM MOROCCAN PEGMATITE – FIRST HIGH CALCIUM MEMBER WITH $P3$ -SYMMETRY

R. K. Rastsvetaeva^a, S. M. Aksenov^{b,c}, V. M. Gridchina^a, N. V. Chukanov^d

^a*Shubnikov Institute of Crystallography of the Kurchatov Complex Crystallography and Photonics of the NRC “Kurchatov Institute”, Moscow, 119333 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, RAS, Chernogolovka, Russia*

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

Abstract. A study of the crystal structure of high-calcium eudialyte from the Tamazert massif (Morocco) revealed features of its structure that reduce the symmetry of the mineral. The parameters of the trigonal cell are: $a = 14.1863(1)$, $c = 30.0703(2)$ Å, $V = 5240.95(4)$ Å³, sp. gr. $P3$. The structure, the unit cell of which contains 161 independent positions of atoms, is refined to the final divergence factor $R = 4.4\%$ in the isotropic approximation of atomic displacements using 8202 reflexes with $F > 3\sigma(F)$. The ordering of Ca and Mn atoms in the octahedra of the six-membered rings, Fe and Mn in the $M2$ positions between the translation-bound rings, as well as Na, H₃O, La and K in the extra-framework N positions has been established. The studied mineral is chemically similar to golyshevite and feklchevite, from which it differs in a lower calcium content and a higher manganese content. The main features of the mineral are discussed in comparison with the previously studied high-calcium minerals of the eudialyte group within the framework of the $R3$ sp. gr. It is shown that a decrease in the symmetry of the structural model of high-calcium representatives of the eudialyte group may be due to the ordering of cations inhabiting the N -positions of the extra-framework part of the structure.