

НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ

УДК 549.657+548.6

© Д. чл. Н. В. ЧУКАНОВ,* д. чл. И. В. ПЕКОВ,** А. Е. ЗАДОВ***
В. В. КОРОВУШКИН,**** И. А. ЕКИМЕНКОВА,***** Р. К. РАСЦВЕТАЕВА*****

ИКРАНИТ $(\text{Na}, \text{H}_3\text{O})_{15}(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{REE})_6\text{Fe}_2^{3+}\text{Zr}_3(\square, \text{Zr})(\square\text{Si})\text{Si}_{24}\text{O}_{66}(\text{O}, \text{OH})_6\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
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, КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ¹

N. V. CHUKANOV, I. V. PEKOV, A. E. ZADOV, V. V. KOROVUSHKIN,
I. A. EKIMENKOVA, R. K. RASTSVETAeva.

IKRANITE, $(\text{Na}, \text{H}_3\text{O})_{15}(\text{Ca}, \text{Mn}, \text{REE})_6\text{Fe}_2^{3+}\text{Zr}_3(\square, \text{Zr})(\square\text{Si})\text{Si}_{24}\text{O}_{66}(\text{O}, \text{OH})_6\text{Cl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$
AND RASLAKITE $\text{Na}_{15}\text{Ca}_3\text{Fe}_3(\text{Na}, \text{Zr})_3\text{Zr}_3(\text{Si}, \text{Nb})(\text{Si}_{25}\text{O}_{73})(\text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3(\text{Cl}, \text{OH})$ —
THE NEW EUDIALYTE-GROUP MINERALS FROM LOVOZERO MASSIF,
KOLA PENINSULA

* Институт проблем химической физики РАН, 142432, Московская обл., г. Черноголовка
** Московский государственный университет, 119899, Москва, Воробьевы горы
***НПО «Регенератор», 127018, Москва, ул. Складочная, 6
****Всероссийский институт минерального сырья, 119017, Москва, Старомонетный пер., 31
***** Институт кристаллографии РАН, 117333, Москва, Ленинский пр., 59

Ikanite and raslakite were discovered in two peralkaline pegmatites at the Karnasurt Mt of Lovozero alkaline massif, in associations with aegirine, microcline, lorenzenite, nepheline, lamprophyllite, murmanite, arfvedsonite (for ikanite) and with microcline, aegirine, nepheline, lamprophyllite, kazakovite, terskite, fluorocaphite (for raslakite). The new minerals form brownish-yellow (ikanite) or brownish-red (raslakite) grains up to 2—3 cm in size. Brittle, cleavage non-perfect, Mohs' hardness 5. Both are optically positive. Ikanite is often weakly biaxial, raslakite is uniaxial: $\omega = 1.612$ (1) and 1.608; $\epsilon = 1.615$ and 1.611; $D_{\text{meas}} = 2.82$ (3) and 2.95 (1) g/cm³, $D_{\text{calc}} = 2.83$ and 2.945 g/cm³, respectively. Both minerals are trigonal, space groups $R\bar{3}m$ and $R\bar{3}$, $a = 14.167$ (2) and 14.229 (7), $c = 30.081$ (2) and $c = 30.019$ (15) Å; $V = 5228.5$ and 5263.5 Å³, respectively; for both $R = 0.037$. Ikanite differs from all other eudialyte-group minerals by the prevailing of vacancies in the sites M (3) and M (4) at the centers of the 9-membered Si-rings and by the strong predominance of $^{61}\text{Fe}^{3+}$ over $^{54}\text{Fe}^{2+}$ in the M (2) position linking 6-membered Ca-rings. In ikanite Na is partly substituted by H₃O; in raslakite M (1) is transformed into two independent sites M (1,1) and M (1,2) occupied mainly by Fe and Ca, respectively. The position M (2) is statistically occupied by ^{55}Na , ^{55}Mn and ^{90}Zr . These structural features are in good agreement with the data of IR and Mössbauer spectroscopic data. The strongest lines of the powder diffraction pattern [d , Å (I , %) (hkl)] are — ikanite: 6.41 (41) (104), 4.30 (91) (205), 3.521 (57) (027), 3.205 (44) (208), 2.963 (92) (315, 13-5), 2.841 (100) (404); raslakite: 4.311 (66) (205), 4.095 (37) (116, 11-6), 3.209 (58) (208), 3.023 (40) (119, 11-9), 2.974 (86) (315, 13-5), 2.853 (100) (404). Chemical compositions of ikanite and raslakite (wt. %, electron probe, H₂O content — by thermogravimetric method, for Fe in ikanite — wet analysis) correspond to the empirical formulae ($Z = 3$): $\text{Na}_{7.56}(\text{H}_3\text{O})_{6.64}\text{K}_{0.27}\text{Ca}_{3.31}\text{Sr}_{0.46}\text{Ce}_{0.27}\text{La}_{0.11}\text{Mn}_{1.41}\text{Fe}_{0.16}^{2+}\text{Fe}_{1.77}^{3+}\text{Zr}_{3.33}\text{Ti}_{0.14}\text{Hf}_{0.04}\text{Nb}_{0.06}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}\text{Cl}_{0.74} \cdot 2.64\text{H}_2\text{O}$ (ikanite); $\text{Na}_{16.02}\text{K}_{0.32}\text{Ca}_{3.13}\text{Sr}_{0.21}\text{Mg}_{0.22}\text{Fe}_{2.17}\text{Mn}_{0.88}\text{Ce}_{0.16}\text{La}_{0.08}\text{Ti}_{0.14}\text{Zr}_{3.80}\text{Hf}_{0.06}\text{Nb}_{0.17}\text{Al}_{0.16}\text{Si}_{25.40}\text{Cl}_{1.18}\text{H}_4.66\text{O}_{76.465}$ (raslakite). The minerals were named for Russian acronym IKRAN (*Institut Kristallografii Rossiiskoy Akademii Nauky*) and from Raslak Cirque near Kedykverpakht Mt. Their type materials are deposited in the Fersman Mineralogical Museum, Russian Academy of Sciences, Moscow.

Повышенный интерес к минералам группы эвдиалита обусловлен не только разнообразием их составов, структур, физических и химических свойств,

¹ Рассмотрены КНМНМ ВМО 11 декабря 1999 г. и 1 октября 2001 г. Утверждены КНМНМ ММА 3 марта 2003 г.

создающим предпосылки для широкого практического использования, но и тем, что эти минералы образуют месторождения циркониевых руд.

Основу их структуры составляют трех- и девятичленные кольца Si₃O-тетраэдров, объединенных между собой Zr(Ti),O-октаэдрами и шестичленными кольцами реберно-связанных Ca,O-октаэдров. Октаэдрические кольца соединяются между собой атомами Fe, Na, Zr, Mn, Ti, реже Ta и др., с координационными числами 4 (конфигурация плоского квадрата) или 5 (пирамида), реже 6 (октаэдр), что соответствует позициям, обозначаемым как *M* (2,1), *M* (2,2), *M* (2,3). Кристаллохимическая формула эвдиалитов может быть представлена в следующем общем виде: $N_{12}A_3[M(1,1)M(1,2)]_3[M(2,1)M(2,2)M(2,3)]_{3-6}[M(3)M(4)]Z_3[Si_{24}O_{72}] \cdot (OH)_{2-6}X_{2-4}$, где *N* — преимущественно ионы натрия (реже других щелочных и щелочноземельных элементов или H₃O⁺), занимающие 4 типа внекаркасных позиций; *A* = Na, K, Sr, REE, Y, Ba, Mn, Ca, H₃O; *M* (1,1), *M* (1,2) = Ca, Mn, REE, Na, Sr, Fe; *M* (2,1) = Fe, Na, Zr, Ta; *M* (2,2), *M* (2,3) = Fe, Mn, Zr, Ti, Na, K, Ba, H₃O; *M* (3), *M* (4) = Si, Nb, Ti, W, Na; *Z* = Zr, Ti, Nb; *X* = Cl, F, H₂O, OH, CO₃, SO₄.

Таким образом, эвдиалит вовлекает в кристаллическую структуру почти все химические элементы, присутствующие в минералообразующей среде. В центрах колец [Si₉O₂₇] находятся дополнительные Si-тетраэдры либо октаэдры, занятые Nb, реже W, Zr, Mn, Ti. Крупные N- и A-катионы, дополнительные X-анионы и молекулы воды заполняют обширные полости между этими структурными элементами.

Минералы группы эвдиалита относятся к цеолитоподобным соединениям. Плотность их каркасов, рассчитанная как число атомов Si + (Zr,Ti) + Ca + Nb + (Fe,Mn), приходящихся на 1000 Å³, составляет от 18 до 21, что сопоставимо с характеристиками для некоторых алюмосиликатных цеолитов.

Чаще всего минералы группы эвдиалита характеризуются симметрией *R3i* и ячейкой с параметрами *a* ~ 14 Å, *c* ~ 30 Å, что для приведенной выше формулы соответствует *Z* = 3. Изоморфные замещения, происходящие нередко с изменением валентности и координационного числа, могут затрагивать практически все позиции, внекаркасные и каркасные (кроме Si-позиций кремнекислородных колец). При этом часто нарушается центросимметричность структуры.

В позициях внутри октаэдров шестичленных колец, как правило, доминирующим элементом является Ca. В низкокальциевых минералах в эти позиции входят и другие элементы и в случае их упорядочения однородное шестичленное кольцо распадается на две тройки неэквивалентных по составу и размеру октаэдров *M* (1,1) и *M* (1,2), вследствие чего симметрия понижается до *R3*. Упорядочение вдоль главной оси (3) приводит к кратному увеличению параметра *c* и к сверхструктурам, в которых чередуются модули с разным составом и локальной структурой. Симметрия структур с удвоенной ячейкой (*a* ~ 14 Å, *c* ~ 60 Å), как и в случае одинарной, варьирует от *R3m* (аллуайвит) до *R3* (Расцветаева, Боруцкий, 1988; Расцветаева и др., 1990, 1999а,б; Расцветаева, Хомяков, 1998, 2000, 2001, 2002; Екименкова и др., 2000а,б).

Из приведенных примеров видно, что эвдиалит и его аналоги выделяются среди прочих групп минералов уникальным многообразием структур и химического состава. Это хорошо иллюстрируют и новые представители группы эвдиалита, обнаруженные в Ловозерском щелочном массиве на Кольском полуострове — **икранит**, названный по аббревиатуре ИК РАН — Институт Кристаллографии Российской Академии Наук, где выполнены многочисленные исследования кристаллических структур минералов группы эвдиалита, и **раслакит**, получивший название по месту находки вблизи двух крупных ледниковых цирков Раслака.

Нахождение и физические свойства

Икранит найден в отвалах лопаритового рудника «Карнасурт» в северной части Ловозерского массива. Он образует зерна таблитчатой формы размерами до 2 × 1 см

в эгириновой зоне аптаитового пегматита. Кроме слагающего основной объем породы зеленого волокнистого эгирина в образцах с новым минералом наблюдаются микроклин, лоренцинит, нефелин, лампрофиллит, мурманит и арфведсонит. В полостях отмечаются поздние тетранатролит и галлуазит. Цвет икранита желтый до буро-желтого. Периферические зоны (толщиной до 2 мм) зерен икранита нередко сложены темным буро-красным до фиолетово-красного эвдиалитоподобным минералом с пониженным содержанием натрия (6.34 % Na₂O) и еще более высоким, чем в икраните, содержанием H₂O (10.1 %). Черта нового минерала белая, блеск стеклянный. Икранит прозрачный, в крупных зернах просвечивает. Хрупкий, спайность несовершенная, излом раковистый. Твердость по Моосу 5. Минерал оптически положительный; $n = 1.612$ (1), $n = 1.615$ (2). В иммерсионных препаратах часто наблюдается слабая аномальная двуосность. Плотность, измеренная методом уравнивания зерна в тяжелых жидкостях, составляет 2.82 (1), вычисленная — 2.83 г/см³.

Раслакит встречен в отвалах штольни на г. Кедыкверпахк. Он формирует изометричные зерна размерами до 3 см в аптаитовом пегматите в ассоциации с микроклином, эгирином, нефелином, лампрофиллитом, казаковитом, терскитом и фторкафитом. Терскит образует каймы замещения вокруг зерен раслакита. Цвет нового минерала буровато-красный, черта белая, блеск стеклянный. Хрупкий, спайность не наблюдается, излом раковистый. Твердость по Моосу 5. Раслакит оптически положительный, одноосный; $n_0 = 1.608$ (1), $n_e = 1.611$ (1). Измеренная плотность равна 2.945 (1) (метод уравнивания зерна в тяжелых жидкостях), вычисленная — 2.95 г/см³.

Спектроскопические данные

Ранее нами была проведена работа по интерпретации характеристических полос инфракрасного спектра поглощения, относящихся к колебаниям «ключевых» групп атомов, входящих в структуры эвдиалита и его аналогов. С этой целью был выполнен статистический анализ ИК-спектров минералов группы эвдиалита, включая 17 структурно изученных образцов, в результате которого удалось выявить следующие характерные полосы:

- 1) полиэдров, соединяющих соседние кольца Ca, O-октаэдров: NbO₄ (плоский квадрат) при 551—555 см⁻¹, Fe²⁺O₄ (плоский квадрат) при 540—544 см⁻¹, TaO₄ (плоский квадрат) при 534 см⁻¹, ZrO₄ (плоский квадрат) при 529—531 см⁻¹, (Mn, Fe)O₅ (тетрагональная пирамида) при 520—525 см⁻¹, FeO₆ (октаэдр) при частотах < 500 см⁻¹;
- 2) дополнительных тетраэдров SiO₄ в позициях, центрирующих девятичленные кремнекислородные кольца, при 915—935 см⁻¹;
- 3) групп H₃O⁺ в диапазоне 3100—3300 см⁻¹;
- 4) молекул H₂O при 1610—1640 и 3400—3500 см⁻¹;
- 5) ионов SO₄²⁻ при 1150 и 638 см⁻¹;
- 6) ионов CO₃²⁻ при 1450—1520 см⁻¹, и др.

Индивидуальность икранита среди других минералов группы эвдиалита первоначально была установлена методом ИК-спектроскопии. Как видно на рис. 1 и в табл. 1, в ИК-спектре икранита присутствуют полосы характеристических колебаний H₂O, H₃O⁺, FeO₆, а полосы других «ключевых» каркасных фрагментов отсутствуют или имеют низкую интенсивность. В частности, резко ослаблена по сравнению с типичным эвдиалитом полоса дополнительных тетраэдров SiO₄ (в спектре наблюдается лишь плечо при 930 см⁻¹). ИК-спектр икранита содержит широкие полосы в диапазоне 3000—3300 см⁻¹, отвечающие частотам колебаний $\nu_3(E)$ и $\nu_1(A_1)$ групп H₃O⁺ (Юхневич, 1973) и сильную полосу при 473 см⁻¹, обусловленную колебаниями октаэдра [Fe³⁺O₆] и отсутствующую в спектрах других минералов группы эвдиалита. Все эти особенности спектра хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа (см. ниже).

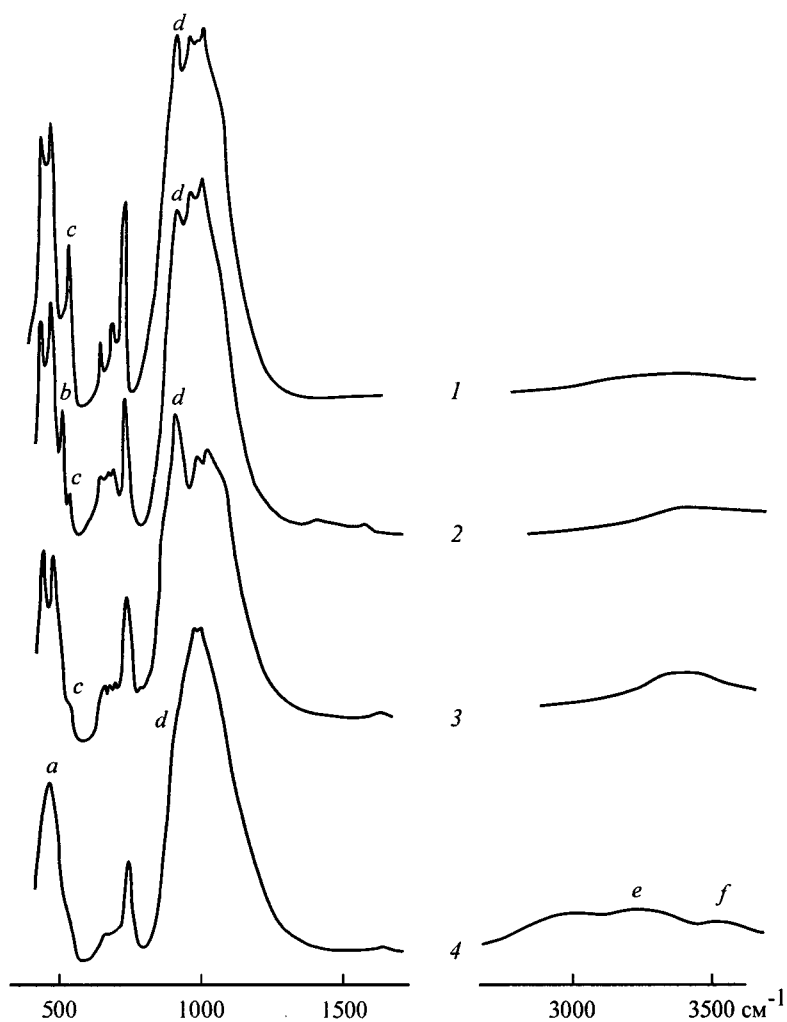


Рис. 1. ИК-спектры эвдиалита (1), кентбруксита (2), аллуайита (3) и икранита (4).

Буквами обозначены полосы валентных колебаний полиэдров Fe^{3+}O_6 (a), Mn^{2+}O_5 (b), Fe^{2+}O_4 (c), дополнительных тетраэдров SiO_4 (d), групп H_3O^+ (e) и H_2O (f).

Fig. 1. IR spectra of eudialyte (1), kentbrooksita (2), alluaita (3) and ikranita (4). Characteristic bands of stretching vibrations of polyhedra Fe^{3+}O_6 (a), Mn^{2+}O_5 (b), Fe^{2+}O_4 (c), additional tetrahedra SiO_4 (d), H_3O^+ groups (e) and H_2O (f) are marked.

Таким образом, ИК-спектр икранита разительно отличается от спектров большинства других минералов группы эвдиалита и может служить его надежной диагностической характеристикой. Очевидно, замещение $^{44}\text{Fe}^{2+}$ на $^{66}\text{Fe}^{3+}$ является ответственным за смену малиново-красной окраски эвдиалита (Pol'shin e. a., 1991) на желтую в случае икранита.

Исследование икранита методом мёссбауэровской спектроскопии было проведено на спектрометре ЯГРС-4 в режиме постоянных ускорений с источником ^{57}Co в матрице родия. Спектр регистрировался в 256 каналах и обрабатывался по специальной программе. Изомерный сдвиг определялся относительно нитропруссиды натрия.

Наилучшее приближение к экспериментальной кривой получило разложение, при котором в мёссбауэровском спектре было выделено четыре дублета (рис. 2) с параметрами, приведенными в табл. 2.

Таблица 1

Волновые числа полос в ИК-спектрах икранита
и раслакитаWavenumbers of the bands in IR spectra of ikranite
and raslakite

Икранит	Раслакит	Отнесение
3515 (b)	3490 (w, b) 3345 (w, b)	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
3240 (b)	—	$\nu(\text{H}_2\text{O})+\nu(\text{H}_3\text{O})$
3070 (b)	—	$\nu(\text{H}_3\text{O})$
1630	1635 (w)	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
1000	1075 (sh)	
979	1055 (sh)	$\nu(\text{Si}-\text{O})$
930 (sh)*	1019	
	983	
	937*	
743	743	Коллективные колебания Si, O-колец
700 (w)	697	$\delta(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$
663 (w)	658	
	531	$\nu(^{44}\text{Zr}-\text{O})$
473	—	$\nu(^{61}\text{Fe}^{3+}-\text{O})$
485 (sh)	480	$\delta(\text{Si}-\text{O}-\text{Si})$
450 (sh)	456	

Примечание. b — широкая полоса, sh — плечо, w — слабая полоса; ν — валентные колебания, δ — деформационные колебания; * валентные колебания дополнительного тетраэдра SiO_4 , центрирующего девятичленные кольца.

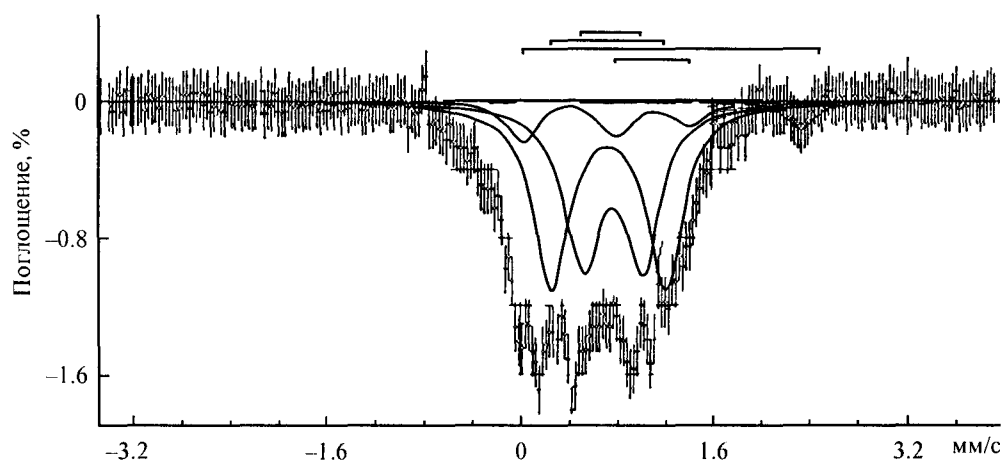


Рис. 2. Мёссбауэровский спектр икранита.

Fig. 2. Mössbauer spectrum of ikranite.

Таблица 2

Параметры мёссбауэровского спектра икранита

Mössbauer parameters of ikranite

Дублет	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с	Ширина резонансной линии, мм/с	Площадь дублетов, %
<i>D1</i> (Fe ³⁺)	0.64	0.49	0.40	38.22
<i>D2</i> (Fe ³⁺)	0.61	0.96	0.40	46.24
<i>D3</i> (Fe ²⁺)	1.13	2.4	0.35	8.37
<i>D4</i> (Fe ²⁺)	1.03	0.50	0.35	7.07

Полученные величины изомерного сдвига и квадрупольного расщепления указывают на принадлежность дублетов *D1* и *D2* к ионам трехвалентного, а дублетов *D3* и *D4* — к ионам двухвалентного железа. При допущении равенства вероятности эффекта от ионов железа различной валентности и занимаемых позиций об их количественных соотношениях можно судить по величинам площадей дублетов. Полученные данные свидетельствуют о существенном преобладании в образце трехвалентного железа в отличие от образцов эвдиалита, изученных ранее (Pol'shin e. a., 1991). Дублет *D1* по своим параметрам довольно близок к полученным для ионов Fe³⁺ в цитированной работе. Дублет *D2* по изомерному сдвигу близок к *D1*, но имеет гораздо большее квадрупольное расщепление. Поскольку для ионов Fe³⁺ квадрупольное расщепление прямо пропорционально локальному искажению координационного полиэдра, можно заключить, что полиэдр с ионами Fe³⁺, характеризующийся дублетом *D2*, имеет существенно большие локальные искажения: это могут быть ионы железа в сильно искаженном октаэдре с существенно удаленным одним из атомов кислорода. Что касается ионов двухвалентного железа, то дублет *D3* по квадрупольному расщеплению близок к величине, наблюдаемой в эвдиалите для ионов Fe²⁺, ло-

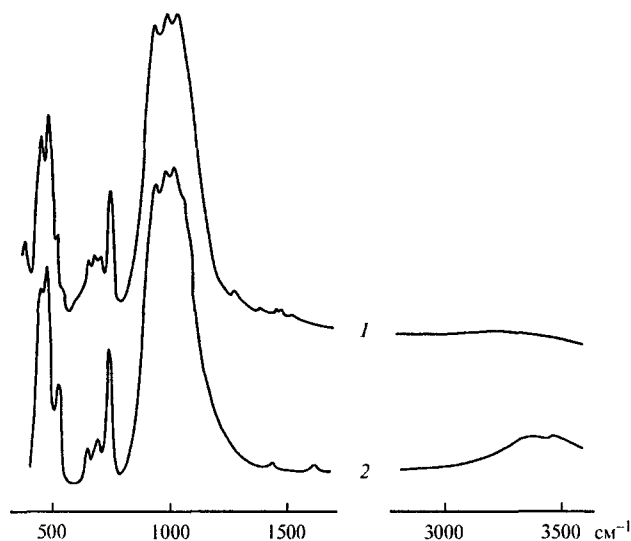


Рис. 3. ИК-спектры раслакита (1) и онейлита (2).

Fig. 3. IR spectra of raslakite (1) and oneillite (2).

кализованных в тетрагональной пирамиде (Pol'shine e. a., 1991). Меньшая величина изомерного сдвига 1.13 мм/с (против 1.34 в случае эвдиалита), возможно, связана с отличием химического окружения ионов Fe^{2+} . Дублет D_4 имеет довольно малое квадрупольное расщепление для ионов Fe^{2+} , что вполне соответствует локализации ионов Fe^{2+} в плоской четверной координации. Согласно данным мёссбауэровской спектроскопии, большая часть (84.56 %) железа в икраните находится в трехвалентном состоянии (табл. 2), что хорошо согласуется с результатами химического анализа (см. ниже). Таким образом, икранит — первый представитель группы эвдиалита, в котором преобладание Fe^{3+} над Fe^{2+} было доказано *in situ*. Согласно структурным данным, Fe^{3+} находится главным образом в октаэдрах FeO_6 , соединяющих кольца Са,О-октаэдров. Наличие двух близких дублетов Fe^{3+} в мёссбауэровском спектре свидетельствует о расщеплении позиции Fe^{3+} . В связи с этим можно отметить, что и повышенные тепловые параметры для катионов Fe^{3+} и координирующих их двух молекул воды могут быть проявлениями слабого расщепления позиции Fe^{3+} .

ИК-спектр раслакита близок к спектру структурно родственного ему онейлита (рис. 3), от которого отличается положением полосы валентных колебаний плоского квадрата $M(2.1)\text{O}_4$ с максимумом при 531 см^{-1} , что соответствует колебаниям фрагмента ZrO_4 . В мёссбауэровском спектре раслакита присутствует единственный дублет, относящийся к ионам Fe^{2+} , что говорит о вхождении этих катионов преимущественно в одну позицию.

Рентгенографические данные и кристаллические структуры

Рентгенограмма порошка икранита (табл. 3) получена на дифрактометре Siemens с использованием монохроматического $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения. Порошковая диаграмма раслакита (табл. 4) получена на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр). Индексирование произведено на основании сопоставления экспериментальных межплоскостных расстояний и интенсивностей с соответствующими значениями, вычисленными из структурных данных. По рентгеновским дифракционным картинам оба новых минерала близки к другим представителям группы эвдиалита.

Сделанные на основании ИК-спектрального анализа выводы об отсутствии в структуре икранита $^{54}\text{Fe}^{2+}$, ^{55}Mn и значительных количеств дополнительных Si-тетраэдров и о присутствии ^{56}Fe и H_3O^+ подтверждаются данными рентгеноструктурного исследования икранита, выполненного для монокристалла (Екименкова и др., 2000а). Согласно этим данным, икранит характеризуется пространственной группой $R3m$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 14.167(2)$, $c = 30.081(2)\text{ \AA}$; $V = 5228.5\text{ \AA}^3$, $Z = 3$ ($R = 3.7\%$).

Как отмечалось выше, в отличие от эвдиалита, для которого характерно двухвалентное состояние железа, в икраните Fe^{3+} резко преобладает над Fe^{2+} и координационное число Fe-полиэдра — 6. Другим существенным отличием икранита от всех других минералов группы эвдиалита является преобладание вакансий в позициях $M(3)$ и $M(4)$, центрирующих девятичленные кремнекислородные кольца, в результате чего характерные для эвдиалита, кентбруксита, манганохомяковита, онейллита и аллуайвита дисковидные анионные радикалы $[\text{Si}_{10}\text{O}_{25}(\text{O},\text{OH})_3]$ в икраните превращаются в истинные кольца $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$. Наконец, еще одна важнейшая отличительная особенность икранита — присутствие в его структуре иона оксония, частично замещающего натрий. Оксонийсодержащие полиэдры имеют более крупные размеры, чем чисто натриевые.

Раслакит, согласно результатам рентгеноструктурного анализа (Екименкова и др., 2000б), характеризуется пространственной группой $R3$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 14.229(7)$, $c = 30.019(15)\text{ \AA}$; $V = 5263.5\text{ \AA}^3$, $Z = 3$ ($R = 3.7\%$).

Позиция $M(1)$, в большинстве минералов группы эвдиалита заселенная Са, в раслаките разделилась на две независимые позиции $M(1,1)$ и $M(1,2)$, одна из кото-

Таблица 3

Рентгенографические данные для икранита
X-ray powder diffraction data of ikranite

$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	$I_{\text{выч}}$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	hkl	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	$I_{\text{выч}}$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	hkl
17	11.41	41	11.36	101	7	2.361	4	2.362	41 $\bar{6}$, 146
3	10.02	6	10.03	003			3	2.361	330
29	7.10	84	7.08	110	7	2.313	11	2.312	241, 42 $\bar{1}$
41	6.41	30	6.41	104	4	2.273	2	2.274	1.0.13
13	6.02	6	6.01	021	5	2.254	2	2.254	3.1. $\bar{10}$, 3.1.10
26	5.68	37	5.68	202			4	2.253	32 $\bar{8}$, 328
19	5.40	12	5.40	015	3	2.181	6	2.180	51 $\bar{2}$, 512
8	5.01	2	5.01	006	6	2.165	5	2.164	425, 24 $\bar{5}$
2	4.76	4	4.754	024	24	2.148	18	2.148	4.0.10
91	4.30	49	4.295	205	13	2.132	7	2.132	1.3. $\bar{11}$, 3.1.11
36	4.09	20	4.092	116, 11 $\bar{6}$			3	2.131	057
9	4.06	5	4.056	107	13	2.115	5	2.116	0.1.14
17	3.95	16	3.947	12 $\bar{4}$, 214			5	2.115	514, 15 $\bar{4}$
27	3.79	27	3.787	303	4	2.090	3	2.090	41 $\bar{9}$, 149
5	3.675	8	3.673	21 $\bar{5}$, 125	6	2.055	6	2.055	3.2.10, 3.2. $\bar{10}$
26	3.598	13	3.595	018	5	2.045	3	2.046	2.2. $\bar{12}$, 2.2.12
57	3.521	23	3.520	027	5	2.004	3	2.004	063
22	3.384	24	3.381	131, 31 $\bar{1}$	13	1.974	11	1.974	428, 24 $\bar{8}$
21	3.343	4	3.342	009	3	1.949	2	1.948	434, 34 $\bar{4}$
		12	3.340	22 $\bar{3}$, 223	7	1.929	2	1.929	339, 33 $\bar{9}$
44	3.205	21	3.206	208			2	1.928	253, 52 $\bar{3}$
31	3.152	20	3.152	217, 12 $\bar{7}$	5	1.913	2	1.913	3.1. $\bar{13}$, 1.3.13
31	3.022	16	3.023	119, 11 $\bar{9}$	7	1.894	6	1.893	606, 066
		7	3.005	042	3	1.858	2	1.857	16 $\bar{2}$, 612
92	2.963	82	2.962	13 $\bar{5}$, 315	13	1.830	6	1.830	1.4.12, 4.1. $\bar{12}$
10	2.922	6	2.921	21 $\bar{8}$, 218					4.1.12, 1.4. $\bar{12}$
13	2.893	10	2.893	22 $\bar{6}$, 226	15	1.771	20	1.771	440
100	2.841	100	2.840	404	15	1.760	10	1.760	0.4.14
18	2.700	10	2.701	0.2.10	8	1.745	5	1.745	2.2.15, 2.2. $\bar{15}$
20	2.668	18	2.668	31 $\bar{7}$, 137	5	1.708	4	1.708	2.3.14, 2.3. $\bar{14}$
11	2.637	12	2.636	324, 23 $\bar{4}$	9	1.670	10	1.670	44 $\bar{6}$, 446
37	2.588	25	2.588	039, 309	9	1.638	4	1.638	4.2. $\bar{13}$, 4.2.13
8	2.523	4	2.524	2.1.10, 1.2. $\bar{10}$			6	1.637	265, 62 $\bar{5}$
		2	2.523	318, 13 $\bar{8}$	16	1.603	9	1.603	4.0.16
18	2.506	8	2.507	0.0.12	6	1.563	5	1.563	2.3. $\bar{16}$, 2.3.16
6	2.447	7	2.446	051	5	1.546	2	1.546	2.5. $\bar{12}$, 5.2.12
6	2.431	4	2.431	22 $\bar{9}$, 229	6	1.538	4	1.5384	5.1.1 $\bar{4}$, 1.5.14
9	2.377	10	2.377	048			2	1.5377	45 $\bar{4}$, 544

Таблица 4

Рентгенографические данные для раслакита
X-ray powder diffraction data for raslakite

$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	$I_{\text{выч}}$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	hkl	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	$I_{\text{выч}}$	$d_{\text{выч}}, \text{Å}$	hkl
8	11.48	11	11.406	101	10	2.324	10	2.323	241, 42 $\bar{1}$
33	7.14	53	7.118	110	9	2.259	4	2.260	238, 32 $\bar{8}$
24	6.44	20	6.416	104	9	2.209	8	2.191	152, 51 $\bar{2}$
12	6.07	11	6.039	021	10	2.173	6	2.172	425, 24 $\bar{5}$
35	5.72	37	5.703	202	26	2.151	20	2.152	4.0.10
14	5.42	8	5.403	015	19	2.132	5	2.134	3.1.11, 1.3.1 $\bar{1}$
66	4.311	48	4.304	205	12	2.113	4	2.115	0.1.14
37	4.095	23	4.096	116, 11 $\bar{6}$	9	2.060	6	2.060	3.2.10, 2.3.1 $\bar{0}$
23	3.960	17	3.960	214, 12 $\bar{4}$	13	1.981	15	1.980	428, 24 $\bar{8}$
28	3.801	32	3.802	303	8	1.949	3	1.957	434, 34 $\bar{4}$
7	3.678	6	3.683	125, 21 $\bar{5}$	13	1.931	5	1.934	339, 33 $\bar{9}$
19	3.597	7	3.594	018	15	1.903	9	1.901	606, 06 $\bar{6}$
16	3.562	22	3.559	220	19	1.836	7	1.837	256, 52 $\bar{6}$
28	3.527	19	3.523	027	7	1.799	1	1.797	0.2.16
33	3.401	30	3.397	131, 31 $\bar{1}$	14	1.782	6	1.783	5.1.10, 1.5.1 $\bar{0}$
15	3.339	12	3.334	312, 13 $\bar{2}$	13	1.773	21	1.780	440
58	3.209	28	3.208	208	16	1.762	11	1.761	0.4.14
32	3.159	20	3.158	217, 12 $\bar{7}$	10	1.710	5	1.710	2.3.14, 3.2.1 $\bar{4}$
40	3.023	18	3.023	119, 11 $\bar{9}$	8	1.679	11	1.677	446, 44 $\bar{6}$
86	2.974	71	2.972	315, 13 $\bar{5}$	10	1.643	6	1.644	265, 62 $\bar{5}$
18	2.921	6	2.925	128, 21 $\bar{8}$	15	1.604	12	1.604	4.0.16
16	2.898	10	2.901	226, 22 $\bar{6}$	8	1.590	4	1.594	1.6.10, 6.1.1 $\bar{0}$
100	2.853	100	2.852	404	12	1.564	7	1.565	3.2.16, 2.3.1 $\bar{6}$
17	2.702	11	2.702	0.2.10	7	1.549	1	1.550	5.2.12
33	2.675	20	2.675	137, 31 $\bar{7}$	7	1.533	3	1.533	802
11	2.648	10	2.647	324, 23 $\bar{4}$	6	1.494	3	1.494	0.5.16
34	2.592	27	2.592	039, 309	10	1.481	1	1.482	547, 45 $\bar{7}$
13	2.525	4	2.526	2.1.10, 1.2.1 $\bar{0}$	7	1.426	3	1.426	808
21	2.505	8	2.505	0.0.12	11	1.371	6	1.371	0.8.10
7	2.458	8	2.457	051	15	1.350	4	1.352	0.3.21
15	2.386	10	2.383	048	6	1.331	1	1.331	0.5.19

рых занята преимущественно Fe, а другая — Ca и REE. Эти позиции формируют разнообъемные октаэдры, не связанные между собой плоскостью симметрии m . Прямым следствием такой трансформации шестичленных колец, образованных M (1,1)- и M (1,2)-октаэдрами, является деформация полиэдров M (2) на стыке этих колец. В изученном образце в данной микрообласти статистически реализуются три полиэдра. Два из них неоднократно описывались ранее — это пятивершинники, заселенные Mn и Na. Третий полиэдр — сильно искаженный квадрат со сторонами, изменяющимися в пределах 2.78—3.08 Å, — занят избыточными атомами Zr. Шести- и пятивершинники Zr в данной микрообласти уже описывались, в том числе и в онейллите, в то время как квадратная координация циркония встречена в природ-

ных соединениях впервые. Другая ключевая микрообласть структуры связана с центральной частью девятичленных колец кремнекислородных тетраэдров. В центр одного из них встроены два статистически реализующихся разноориентированных Si-тетраэдра — группа позиций *M* (3). В центре другого кольца находятся Si-тетраэдр и *M* (3)-октаэдр, заселенный Nb, Ti, а также Mg — группа позиций *M* (4).

Химический состав и термические данные

Химический состав (табл. 5) икранита и раслакита изучен электронно-зондовым методом (приведены усредненные данные по результатам 3 и 5 локальных анализов соответственно). Оба минерала характеризуются однородностью состава.

Для икранита отдельно мокрым химическим анализом определены содержания двух- и трехвалентного железа. Результаты этого анализа подтверждают нахождение железа преимущественно в трехвалентном состоянии.

Содержание CO_2 не определялось, так как, по данным ИКС, оба минерала не содержат групп CO_3^{2-} .

Содержание H_2O определено из термогравиметрических данных в вакууме. В случае икранита (навеска 80.5 мг, скорость нагрева 40 град/мин до 1000 °С) общая потеря массы составляет 7.70 %, причем до 500 °С теряется 0.75 % (удаление молекулярной воды?), после чего в узком температурном интервале 500—550 °С образец теряет еще 3.7 %. Дальнейшее уменьшение массы происходит плавно в диапазоне 550—900 °С. Учитывая, что водородные связи, образуемые молекулами воды в икраните, относительно слабые (по данным ИК-спектроскопии), выход основной части воды при температурах выше 550 °С свидетельствует о том, что большая часть водорода в этом минерале находится в прочносвязанном состоянии. Удаление почти половины воды в узком температурном интервале 500—550 °С означает, что этот процесс происходит с высокой энергией активации, соответствующей разрыву существенно ковалентных химических связей. По-видимому, большая часть воды образуется в результате перегруппировок с участием ионов H_3O^+ . Это предположение согласуется со структурными данными и не противоречит данным ИКС.

Таблица 5

Химический состав (мас. %) Икранита и раслакита

Chemical composition of ikranite and raslakite (wt %)

Компонент	Икранит	Раслакит	Компонент	Икранит	Раслакит
Na_2O	7.95	15.97	Nd_2O_3	0.19	0.42
K_2O	0.44	0.48	SiO_2	48.91	49.10
CaO	6.29	5.64	TiO_2	0.37	0.37
SrO	1.61	0.69	ZrO_2	13.94	15.07
MgO	Н.п.о.*	0.28	HfO_2	0.28	0.43
MnO	3.40	2.01	Nb_2O_3	0.28	0.71
FeO	0.38	5.02**	F	0.10	Н.п.о.
Fe_2O_3	4.80		Cl	0.89	1.34
Al_2O_3	Н.п.о.	0.26	H_2O	7.70	1.35
La_2O_3	0.62	0.44	$-\text{O}=(\text{F},\text{Cl})_2$	-0.24	-0.30
Ce_2O_3	1.53	0.87	С у м м а	99.44	100.15

Примечание. * Н.п.о. — содержание компонента ниже порога обнаружения. ** Для раслакита все железо дано как двухвалентное (в соответствии с данными мёссбауэровской спектроскопии и рентгеноструктурного анализа).

Таблица 6

Пространственные группы и составы «ключевых» позиций в циркониевых минералах группы эвдиалита ($Z = 3$)

Space groups and compositions of «key» sites in zirconian eudialyte-group minerals ($Z = 3$)

Минерал	Эвдиалит	Кентбруксит	Хомяковит	Мангохомяковит
Пространственная группа	$R3m$	$R3m$	$R3m$	$R3m$
$M(1)$	Ca_6	$(Ca, Mn)_6$	Ca_6	Ca_6
$M(2)^*$	$^{[4]}Fe_{1.9}^{2+} ^{[5]}Mn_{0.5}^{2+} ^{[5]}Fe_{0.1}^{3+} \square_{0.5}$	$^{[5]}Mn_{1.9}Fe_{0.7}Al_{0.1}Mg_{0.05} \square_{0.25}$	$Fe_{2.05}Mn_{0.78}Mg_{0.03} \square_{0.14}$	$Mn_{2.04}Fe_{1.23}$
$M(3)$	$Si_{0.7}^{[6]}Al_{0.3}$	$Si_{0.6} \square_{0.4}$	$Si_{0.78}Al_{0.06} \square_{0.16}$	$Si_{0.60}Al_{0.01} \square_{0.39}$
$M(4)$	Si	$^{[6]}Nb_{0.6}^{[6]}Zr_{0.1} ^{[6]}Ti_{0.1}$	$W_{0.56}Nb_{0.34} \square_{0.10}$	$W_{0.66}Nb_{0.41}Ta_{0.01}$
A	$(Na, K, Sr)_3$	$(Na, REE, Y, K, Sr)_3$	Sr_3	Sr_3
Ссылка	Расцветаева, Андрианова, 1987	Johnsen e. a., 1998	Johnsen, Grice, 1999	Johnsen, Grice, 1999

Таблица 6 (продолжение)

Минерал	Онейллит	Фекличевит	Икранит	Раслакит
Пространственная группа	$R3$	$R3m$	$R3m$	$R3$
$M(1)$	Ca_3Mn^{**}	Ca_6	$(Ca, Mn)_6$	$Ca_3(Fe, Mn)^{**}$
$M(2)^*$	$Fe_{1.4}Mn_{1.0}Zr_{0.3} \square_{0.3}$	$Fe_{1.2}^{3+}Fe_{0.9}^{2+}$	$^{[6]}Fe_{2.1}^{3+} ^{[4]}Na_{0.9}$	$Na_{1.5}(Z, Hf)_{0.9}(Mn, Fe)_{0.6}$
$M(3)$	$Si_{0.8}Al_{0.1} \square_{0.1}$	$Si_{0.8}Mn_{0.2}$	$\square_{0.56}Si_{0.30}Zr_{0.08}Nb_{0.03}Ti_{0.03}$	Si
$M(4)$	$Nb_{0.9} \square_{0.1}$	$Nb_{0.55}Si_{0.45}$	$\square_{0.54}Zr_{0.32}Nb_{0.07}Ti_{0.07}$	$(Si, Al)_{0.5}Nb_{0.2}Ti_{0.15}Mg_{0.15}$
A	$(Na, REE)_3$	$(Ca, Na)_3$	$(Na, K, Sr)_3$	$(Na, K, Sr)_3$
Ссылка	Johnsen e. a., 1999	Пеков и др., 2001	Настоящая работа	Настоящая работа

Примечание. * Для $M(2a) + M(2b)$. ** Дан состав всей микрообласти, включая подпозиции $M(2,1)$, $M(2,2)$, $M(2,3)$.

Для раслакита (навеска 86.6 мг, скорость нагрева 20 град/мин до 1000 °С, вакуум) общая потеря массы составляет 1.35 %, причем до 500 °С теряется 0.30 %, а остальные 1.05 % — в температурном интервале 700—900 °С.

Эмпирическая формула икранита в расчете на $Si_{24}O_{72} Na_{7.56}(H_2O)_{6.64}K_{0.27}Ca_{3.31}Sr_{0.46}Ce_{0.27}La_{0.11}Nd_{0.03}Mn_{1.41}Fe_{0.16}^{2+}Fe_{1.77}^{3+}Zr_{3.33}Ti_{0.14}Hf_{0.04}Nb_{0.06}Si_{24}O_{72}Cl_{0.74} \cdot 2.64H_2O$.

Эмпирическая формула раслакита в расчете на $Si_{25.40}$ (в соответствии со структурными данными) $Na_{16.02}K_{0.32}Ca_{3.13}Sr_{0.21}Mg_{0.22}Fe_{2.17}Mn_{0.88}Ce_{0.16}La_{0.08}Nd_{0.08}Ti_{0.14}Zr_{3.80}Hf_{0.06}Nb_{0.17}Al_{0.16}Si_{25.40}Cl_{1.18}H_{4.66}O_{76.465}$.

При расчете последней формулы для железа и марганца принята валентность 2 в соответствии с данными рентгеноструктурного анализа и мёссбауэровской спектроскопии.

Идеализированные формулы: $(Na, H_2O)_{15}(Ca, Mn, REE)_{16}Fe_2^{3+}Zr_3(\square, Zr)(\square Si)Si_{24}O_{66}(O, OH)_6Cl \cdot nH_2O$, $n = 2-3$ (икранит); $Na_{15}Ca_3Fe_3(Na, Zr)_3Zr_3(Si, Nb)(Si_{25}O_{73})(OH, H_2O)_3(Cl, OH)$ (раслакит).

Распределение различных элементов по позициям в структурах икранита, раслакита и других минералов группы эвдиалита дано в табл. 6.

Индекс сходимость состава, показателей преломления и плотности икранита по критерию Гладстона—Дейла $1-K_p/K_c$ составляет 0.001 для икранита и 0.004 для раслакита («suregion»).

Эталонные образцы икранита и раслакита переданы в Минералогический музей им. А. Е. Ферсмана РАН в Москве (рег. № 2526/1 и 2735/1,2 соответственно).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 01-05-647339) и гранта ведущей научной школы № 00-15-98-497.

Список литературы

- Екименкова И. А., Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В. Кристаллическая структура оксонийсодержащего аналога эвдиалита // Докл. РАН. 2000а. Т. 371. № 5. С. 625—628.
- Екименкова И. А., Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В. Упорядочение кальция и железа в минерале группы эвдиалита с симметрией $R\bar{3}$ // Докл. РАН. 2000б. Т. 374. № 3. С. 352—355.
- Пеков И. В., Екименкова И. А., Чуканов Н. В., Расцветаева Р. К., Кононкова Н. Н., Пекова Н. А., Задоев 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 // ЗВМО. 2001. № 3. С. 55—65.
- Расцветаева Р. К., Андрианов В. И. Новые данные о кристаллической структуре эвдиалита // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 5. С. 1122—1126.
- Расцветаева Р. К., Боруцкий Б. Е. Кристаллохимические особенности эвдиалита в свете новых данных // Минер. журн. 1988. Т. 10. № 1. С. 48—57.
- Расцветаева Р. К., Соколова М. Н., Боруцкий Б. Е. Кристаллическая структура калиево-оксониевого эвдиалита // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 6. С. 1381—1387.
- Расцветаева Р. К., Хомяков А. П. Кристаллическая структура низкожелезистого аналога эвдиалита // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 6. С. 784—788.
- Расцветаева Р. К., Екименкова И. А., Пеков И. В. Кристаллическая структура нового высококальциевого аналога эвдиалита // Докл. РАН. 1999а. Т. 368. № 5. С. 636—638.
- Расцветаева Р. К., Хомяков А. П., Некрасов Ю. В. Кристаллическая структура нового аналога эвдиалита с симметрией $R\bar{3}$ // Кристаллография. 1996б. Т. 44. № 5. С. 824—828.
- Расцветаева Р. К., Хомяков А. П. Кристаллическая структура нового Mn, Na-упорядоченного аналога эвдиалита с симметрией $R\bar{3}$ // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 4. С. 649—653.
- Расцветаева Р. К., Хомяков А. П. Модулярная структура высоконатриевого аналога эвдиалита с удвоенным s -периодом и симметрией $R\bar{3}$ // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 827—832.
- Расцветаева Р. К., Хомяков А. П. Особенности структуры Na, Fe-декаатионированного эвдиалита с симметрией $R\bar{3}$ // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 267—271.
- Юхневич Г. В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука, 1973. 283 с.
- Johnsen O., Grice J. D., Gault R. A. Kentbrooksite from the Kangerdlugssuaq intrusion, East Greenland, a new Mn-REE-Nb-F end-member in a series within the eudialyte group: Description and crystal structure // Eur. J. Miner. 1998. Vol. 10. P. 207—219.
- 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 // Canad. Miner. 1999. Vol. 37. P. 1111—1117.
- Johnsen O., Grice J. D. The crystal chemistry of the eudialyte group // Canad. Miner. 1999. Vol. 37. P. 865—891.
- Pol'shin E. V., Platonov A. N., Borutsky B. E., Taran M. N., Rastsvetaeva R. K. Optical and Mössbauer Study of Minerals of the Eudialyte Group // Phys. Chem. Miner. 1991. Vol. 18. P. 117—125.

Поступила в редакцию
13 мая 2000 г.