



# Диссимметризация в минералах группы эвдиалита. IV. Особенности блочного изоморфизма в структуре Nb-дефицитного аналога онейллита в рамках $P3$ -симметрии

Р. К. Расцветаева<sup>1</sup>, Н. В. Чуканов<sup>2</sup>, В. М. Гридчина<sup>1</sup>, С. М. Аксенов<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> НИИ «Курчатовский институт», Москва, [rast.crys@gmail.com](mailto:rast.crys@gmail.com)

<sup>2</sup>ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка

<sup>3</sup>Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ «Кольский научный центр» РАН, Апатиты

<sup>4</sup> Геологический институт ФИЦ «Кольский научный центр» РАН, Апатиты

Методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа повторно изучена кристаллическая структура представителя группы эвдиалита из Сент-Илера в Квебеке (Канада) с идеализированной формулой:  $\text{Na}_{13}(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)\text{Zr}_3(\text{Fe},\text{Mn})_3(\square,\text{Nb})(\text{Si},\text{Nb},\square)[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{27}]_2(\text{O},\text{OH},\text{Cl})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , который является Nb-дефицитным аналогом онейллита, потенциально новым минералом. Параметры элементарной ячейки:  $a = 14.134(3)$ ,  $c = 30.178(6)$  Å,  $V = 5221$  Å<sup>3</sup>. Кристаллическая структура минерала ранее изучена в рамках пространственной группы  $R3$ . В настоящей работе при понижении симметрии получена модель структуры из 155 позиций, которая уточнена в рамках пространственной группы  $P3$  до итогового фактора расхожимости  $R = 5.9$  % с использованием 4179 независимых отражений с  $F > 2\sigma(F)$ . Установлено более сложное распределение катионов по ключевым позициям ячейки, понижающее симметрию минерала.

**Ключевые слова:** группа эвдиалита, онейллит, кристаллическая структура, блочный изоморфизм, ключевые позиции, примитивная элементарная ячейка, щелочной массив Сент-Илер

## Dissymmetrization in eudialyte-group minerals. IV. Features of the blocky isomorphism in the structure of the Nb-deficient oneillite analogue in the frame of $P3$ -symmetry

R. K. Rastsvetaeva<sup>1</sup>, N. V. Chukanov<sup>2</sup>, V. M. Gridchina<sup>1</sup>, S. M. Aksenov<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup> NRC "Kurchatov institute", Moscow

<sup>2</sup>FRC of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, RAS, Chernogolovka

<sup>3</sup>Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences, FRC "Kola Science Center" RAS, Apatity

<sup>4</sup>Geological Institute, FRC "Kola Science Center" RAS, Apatity

The crystal structure of a potentially new member of the eudialyte group, the Nb-deficient analogue of oneillite from Mont Saint-Hilaire, Québec, Canada, with the idealized formula:  $\text{Na}_{13}(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)\text{Zr}_3(\text{Fe},\text{Mn})_3(\square,\text{Nb})(\text{Si},\text{Nb},\square)[\text{Si}_3\text{O}_9]_2[\text{Si}_9\text{O}_{27}]_2(\text{O},\text{OH},\text{Cl})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , has been re-studied within the space group  $P3$ . The unit-cell parameters are:  $a = 14.134(3)$ ,  $c = 30.178(6)$  Å,  $V = 52201$  Å<sup>3</sup>. The crystal structure of the mineral has been previously investigated using the space group  $R3$  (typical for the members of oneillite family). In this work a structural model characterized by 155 crystallographic sites was solved in the frame of the low symmetry space group  $P3$  and refined to  $R = 5.9$  % using 4179 reflections with  $F > 2\sigma(F)$ . The cation distribution between the key sites in low symmetry is more detailed.

**Keywords:** eudialyte group, oneillite, crystal structure, blocky isomorphism, key sites, primitive unit cell, Mont Saint-Hilaire

### Введение

Минералы группы эвдиалита (МГЭ) — сложные цирконосиликаты с тригональной симметрией. Основной их структуры является гетерополиэдрический каркас из Si-центрированных тетраэдров, образующих кольца  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$  и  $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$ , одиночных октаэдров  $\text{ZO}_6$  ( $Z = \text{Zr}, \text{Ti}$ ) и шестичленных колец из рёберно связанных октаэдров  $\text{MO}_6$  ( $M = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{REE}, \text{Na}$ ) с заполнением его пустот крупными щелочными и щелочно-земельными

катионами, дополнительными анионами и молекулами воды. На осях третьего порядка вблизи центров девятичленных колец находятся катионы переходных металлов и дополнительные атомы кремния. Кольцевые фрагменты располагаются вокруг осей третьего порядка с координатами  $[0\ 0\ z]$ ,  $[2/3\ 1/3\ z]$  и  $[1/3\ 2/3\ z]$ . За счет  $R$ -трансляции эти оси взаимозависимы, и минимальный катион-анионный состав заполняет ячейку, повторяясь трижды со сдвигом вдоль  $z$  на  $1/3$  и  $2/3$ .

**Для цитирования:** Расцветаева Р. К., Чуканов Н. В., Гридчина В. М., Аксенов С. М. Диссимметризация в минералах группы эвдиалита. IV. Особенности блочного изоморфизма в структуре Nb-дефицитного аналога онейллита в рамках  $P3$ -симметрии // Вестник геонаук. 2024. 8 (356). С. 35–40. DOI: 10.19110/geov.2024.8.4

**For citation:** Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V., Gridchina V. M., Aksenov S. M. Dissymmetrization in eudialyte-group minerals. IV. Features of the blocky isomorphism in the structure of the Nb-deficient oneillite analogue in the frame of  $P3$ -symmetry. Vestnik of Geosciences, 2024, 8 (356), pp. 35–40, doi: 10.19110/geov.2024.8.4

В большинстве своем МГЭ характеризуются содержанием СаО около 9–10 мас. % и отношением Са/Zr, близким к 2. Менее распространены представители с низким содержанием Са (3–6 мас. % СаО) при Са/Zr = 1 (онейллит (Johnsen et al., 1999a), раслакит (Екименкова и др., 2000) и некоторые другие). Наименьшим среди всех известных минералов группы эвдиалита содержанием Са (Са/Zr = 1/3) характеризуется амаблит-(Се) — собственно редкоземельный представитель группы эвдиалита, недавно открытый в щелочном массиве Сент-Амабль (Квебек, Канада) (Chukanov et al., 2024). При содержании Са меньше шести атомов в независимой части ячейки возможно его упорядоченное замещение Fe, Mn, Na, Ce и др. в позициях M1a и M1b октаэдров шестичленного кольца и, как следствие, понижение симметрии от R3m до R3. В составе этих колец нередко участвуют и другие катионы в подчиненном количестве, что приводит к появлению смешанно-заселенных позиций.

Несмотря на то, что большинство МГЭ описывается пр. гр. R3m (Расцветоваева и др., 2012; Johnsen et al., 1999c; Rastsvetaeva, 2020a; Rastsvetaeva, 2020b), к настоящему времени такое упорядочение в рамках симметрии R3 установлено в ряде минералов, и теперь их относят к членам группы эвдиалита онейллитового типа (Расцветоваева, Чуканов, 2011).

В группе эвдиалита известны шесть низкокальциевых минералов — **онейллит (Са-Mn)** (Johnsen et al., 1999a), **раслакит (Са-Fe)** (Екименкова и др., 2000), **воронковит (Na-Mn)** (Хомяков и др., 2009), **сэлсургит (Са-Mn)** (Chukanov et al., 2023), **сергеванит [Са-(Mn,Fe)]** (Chukanov et al., 2020) и **амаблит-(Се) (Се-Mn)** (Chukanov et al., 2024) (в скобках жирным шрифтом указаны катионы, чередующиеся в кольце октаэдров).

Кристаллические структуры низкокальциевых минералов ранее изучены в рамках пр. гр. R3 — традиционной для минералов серии онейллита. Однако последние исследования показали, что возможно и дальнейшее понижение симметрии структуры МГЭ с нарушением R-трансляции. При этом в пространственной группе P3 из всех элементов симметрии сохраняется только ось третьего порядка, а три оси [0 0 z], [1/3 2/3 z] и [2/3 1/3 z] становятся симметрически неэквивалентными, и вся структура распадается на три фрагмента, а связывающие их трансляции [1/3 2/3 2/3] и [2/3 1/3 1/3] становятся псевдотрансляциями. В соответствии с этим при переходе в примитивную ячейку единое шестерное кольцо распадается на кольца трех разных типов. Один тип колец (онейллитовый) во всех изученных минералах онейллитовой серии одинаков и содержит чередующиеся октаэдры с атомами Са и Mn, а в других реализуются разные комбинации элементов, занимающих позиции M1.1–M1.6. При этом доминирующими могут оказаться и элементы, которые в рамках ромбоэдрической (R3) симметрии играют роль примесных компонентов.

Опыт исследования низкосимметричных низкокальциевых МГЭ показал, что понижение симметрии позволяет установить новые закономерности в упорядочении катионов в структуре этих минералов. В предыдущей публикации в «Вестнике геонаук» (Расцветоваева, 2023) было показано, что детали строения очень важны и могут быть полезны для решения кристаллохи-

мических, генетических, петрографических и технологических задач.

Впервые переход в примитивную ячейку был выполнен нами при исследовании низкокальциевого и высокоциркониевого образца эвдиалита  $\text{Na}_{15}\text{Ca}_3(\text{Mn,Fe})_3\text{Zr}_3[\text{Na}_2\text{Zr}][\text{Si}_{26}\text{O}_{72}](\text{OH, O})_3\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$  ( $Z = 3$ ), найденного в ультраагпаитовом пегматите на горе Аллуайв (Ловозерский щелочной комплекс, Кольский п-ов) и принадлежащего системе твердых растворов «сергеванит — раслакит — онейллит» (Расцветоваева, Чуканов, 2021). В рамках пр. гр. P3 получена также дополнительная информация о структуре сергеванита (Расцветоваева, 2023).

В настоящей статье приведены результаты исследования структуры в рамках пониженной симметрии аналога онейллита с пониженным содержанием ниобия, что позволило установить ряд дополнительных кристаллохимических особенностей этого минерала.

### Объект, методы и результаты исследования

Образец МГЭ, изученный в настоящей работе, найден в ультращелочных пегматитах карьера Пудретт агпаитового массива Сент-Илер в Квебеке (Канада) в виде красно-оранжевых резорбированных зерен до 1 см в поперечнике и является реликтом более раннего парагенезиса, сложенного друзовыми агрегатами натролита, анальцима, альбита и полилитионита.

Химический состав определен методом локального рентгеноспектрального микроанализа и соответствует эмпирической формуле (рассчитанной на 26 атомов Si+Nb+Ti,  $Z = 3$ ) с учетом микроразности монокристаллов (Расцветоваева и др., 2006):  $\text{Na}_{11.45-12.23}\text{Ca}_{2.37-2.44}\text{Ce}_{0.6-0.7}\text{K}_{0.10-0.15}\text{Zr}_{2.91-3.01}\text{Hf}_{0.05-0.07}\text{Fe}_{0.6-1.12}\text{Mn}_{3.26-3.51}\text{Nb}_{0.30-0.44}\text{Ti}_{0.05-0.07}\text{Si}_{25.51-25.61}\text{O}_{72}\text{Cl}_{0.65-0.76}\text{F}_{0.08-0.26}$ .

В ИК-спектре изученного МГЭ присутствуют полосы при 3320 и 1647  $\text{cm}^{-1}$ , относящиеся соответственно к валентным и деформационным колебаниям молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , образующих водородные связи средней прочности. Низкая заселённость M(3)- и M(4)-тетраэдров  $\text{SiO}_4$  вблизи центров  $\text{Si}_9\text{O}_{27}$ -колец проявляется в низких интенсивностях соответствующих полос при 920 и 942  $\text{cm}^{-1}$ . Полоса в диапазоне 540–543  $\text{cm}^{-1}$ , отвечающая валентным колебаниям плоского квадрата  $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_4]$ , в спектре этого минерала отсутствует; вместо неё наблюдается характеристическая полоса валентных колебаний полиэдров  $[(\text{Fe, Mn})\text{O}_5]$  при 523  $\text{cm}^{-1}$ .

Для сбора дифракционных данных были использованы монокристаллы изометричной формы с размерами 0.2 x 0.2 x 0.2 мм. Экспериментальный набор дифракционных данных получен в сфере обратного пространства до  $\sin \theta/\lambda < 0.703$  с использованием монокристалльного дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction (MoK $\alpha$ -излучение), оснащенного CCD-детектором. Измеренные параметры элементарной ячейки составили:  $a = 14.134(3)$ ,  $c = 30.178(6)$  Å,  $V = 5220.97$  Å<sup>3</sup>. Вычисленная плотность минерала 2.84 г/см<sup>3</sup>.

Первоначальное рентгеноструктурное исследование Nb-дефицитного аналога онейллита из пегматита Сент-Илер было выполнено в рамках пр. гр. R3 с использованием ограниченного числа независимых отражений (2899 рефлексов с  $|F| > 5 \sigma(F)$ ) (Расцветоваева и др., 2006). Хотя в составе минерала количество Mn и Са



суммарно достаточно для их упорядочения по шести независимым позициям без нарушения  $R$ -решетки, преобладание марганца и наличие редкоземельных элементов могли привести к перераспределению катионов в шестичленных кольцах реберно-связанных октаэдров. Это предположение послужило стимулом для нового исследования Nb-дефицитного аналога онейллита с использованием тех же дифракционных данных.

При дальнейшем понижении симметрии до пр. гр.  $P3$  в качестве стартового набора мы использовали 34 координаты позиций каркаса (Расцветаева и др., 2006). Модель структуры из 135 позиций в пр. гр.  $P3$  была получена с помощью процедуры коррекции фаз, разработанной в рамках программы AREN (Андрианов, 1987), и характеризовалась значением  $R = 30\%$ . После распределения элементов по позициям в соответствии с данными химического состава и уточнения модели 20 новых позиций (расщепленных и с неполной заселенностью) были найдены из серии разностных синтезов электронной плотности. Ряд позиций уточнялся с учетом смешанных кривых атомного рассеяния. В результате изотропно-анизотропного уточнения 155 позиций  $R$ -фактор снизился до  $5.9\%$  (4179 отражений с  $F > 2\sigma(F)$ ). Все расчеты выполнены с использованием системы кристаллографических программ AREN (Андрианов, 1987).

В таблицах 1–3 приводятся уточненные структурные параметры катионов и характеристики их координационных полиэдров для ключевых фрагментов структуры, в которых реализуется блочный изоморфизм, понижающий симметрию минерала.

### Обсуждение результатов

Установленное в онейллите (Johnsen et al., 1999a) распределение катионов по позициям структуры в целом соответствует найденному в его Nb-дефицитном аналоге в рамках  $R$ -симметрии. Можно отметить, в частности, что в октаэдрах шестичленных колец незначительное отличие заключается в инверсии — если в онейллите Ca доминирует в позиции  $M1a$ , а Mn в позиции  $M1b$ , то в его аналоге, наоборот, Ca доминирует в позиции  $M1b$ , а Mn — в позиции  $M1a$ . Однако есть и особенности, связанные не только с различиями в составе этих образцов, но и с возможностями детализации некоторых фрагментов в  $P$ -структуре аналога онейллита (рис. 1).

В исследованном МГЭ содержатся более двух атомов Ca и трех атомов Mn, что предполагает доминирование этих катионов в двух независимых октаэдрах шестичленного кольца. Действительно, в рамках  $R$ -ячейки Nb-дефицитного аналога онейллита установлено распределение Mn с небольшой примесью Na ( $2.55\text{Mn} + 0.45\text{Na}$ ) в одной независимой позиции шестерного кольца, в то время как в другой позиции находится  $2.4\text{Ca} + 0.27\text{Ce} + 0.33\text{Na}$ . При этом октаэдр  $M1a$  характеризуется меньшими размерами, что согласуется с меньшими размерами (по сравнению с Ca) преобладающих в них атомов Mn: среднее  $M1a\text{-O} = 2.27 \text{ \AA}$  и  $M1b\text{-O} = 2.35 \text{ \AA}$ . Такое распределение катионов по позициям со смешанной заселенностью предполагает присутствие в структуре трех однотипных колец со статистическим распределением в них основных и примесных элементов. Однако исследование в рамках симметрии  $P3$  показало, что это не совсем так (табл. 1).

Следует отметить, что при распределении катионов в  $P$ -ячейке по шести независимым позициям в октаэдрах трех независимых шестичленных колец с учетом количества электронов в позиции и величины атомных смещений возникают трудности, связанные с некоторыми локальными искажениями размеров их полиэдров. Эти искажения могут быть следствием того, что каждый октаэдр шестичленного кольца взаимодействует с несколькими полиэдрами, контактируя с двумя соседними октаэдрами этого же кольца и с  $M2$ -полиэдрами по ребрам, с Si-тетраэдрами по вершинам, а также с полиэдрами Na как по вершинам, так и по ребрам. Подобные искажения, как правило, нивелируются при усреднении позиций в более высокой симметрии.

В данной  $P$ -структуре во всех  $M1.1$ – $1.6$ -октаэдрах расстояния «катион — анион» изменяются в пределах  $2.0$ – $2.5 \text{ \AA}$ , а средние значения находятся в пределах  $2.25$ – $2.35 \text{ \AA}$  (табл. 2). И с большой долей вероятности можно утверждать, что все три независимых кольца различаются по составу. При этом атомы Mn распределены не равномерно по трем кольцам, а дифференцированно с нарушением  $R$ -центрировки: в одном кольце они занимают целиком оба октаэдра, во втором заполняют один октаэдр, который чередуется с кальциевым, а кольцо третьего типа содержит октаэдр

**Таблица 1.** Координаты и параметры атомных смещений ( $B_{\text{экв}}, \text{ \AA}^2$ ) в главных ключевых позициях структуры

**Table 1.** Atom coordinates and isotropic atomic displacement parameters ( $B_{\text{eq}}, \text{ \AA}^2$ ) in the main key-sites

Позиция / Site	$x$	$y$	$z$	$B_{\text{экв}} / B_{\text{eq}}$
$M1.1$	$-0.0047(4)$	$0.2632(3)$	$-0.0004(1)$	$1.6(1)$
$M1.2$	$0.2766(4)$	$0.2752(4)$	$-0.0005(2)$	$1.5(1)$
$M1.3$	$0.6699(3)$	$0.5952(3)$	$0.3334(1)$	$1.1(1)$
$M1.4$	$0.4092(3)$	$0.3333(3)$	$0.3334(1)$	$1.46(1)$
$M1.5$	$0.0669(4)$	$0.4005(4)$	$0.6666(1)$	$1.46(6)$
$M1.6$	$0.0931(1)$	$0.6665(1)$	$0.6668(1)$	$1.46(2)$
$M2.1$	$0.0569(16)$	$0.5282(13)$	$0.0011(5)$	$2.6(2)$
$M2.2$	$0.1451(4)$	$0.2926(4)$	$0.3357(1)$	$2.5(1)$
$M2.3$	$0.3481(7)$	$0.1765(6)$	$0.6698(3)$	$1.43(9)$

**Таблица 2.** Состав ( $Z = 1$ ) главных ключевых позиций и характеристики их координационных полиэдров

**Table 2.** Site composition ( $Z = 1$ ) of the main key sites and characteristics of their coordination polyhedral

Позиция Site	Состав Composition	КЧ / CN	Расстояния «катион — анион» (Å) / «Cation — anion» distances (Å)		
			минимальное / minimal	максимальное / maximal	среднее / mean
M1.1	Mn	6	2.19(1)	2.48(3)	2.30
M1.2	Ca	6	2.07(2)	2.44(3)	2.25
M1.3	Mn	6	2.26(3)	2.46(1)	2.34
M1.4	Mn	6	2.06(3)	2.36(2)	2.27
M1.5	Ca <sub>0.7</sub> Mn <sub>0.3</sub>	6	2.21(2)	2.54(3)	2.33
M1.6	Ce <sub>0.6</sub> Ca <sub>0.4</sub>	6	2.0(1)	2.46(1)	2.35
M2.1	Na	4	2.09(2)	2.44(2)	2.22
M2.2	Fe	4	2.04(2)	2.38(2)	2.18
M2.3	Zr <sub>0.3</sub>	4	2.08(3)	2.20(2)	2.14

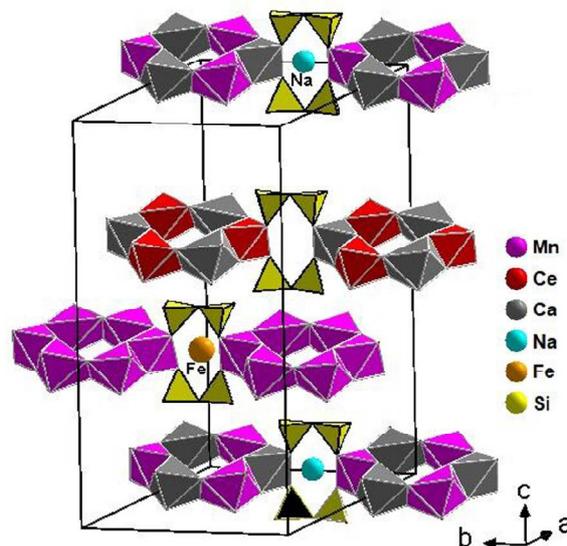
КЧ / CN — координационное число / coordination number;

Z — число формульных единиц в ячейке / number of independent formula in cell

из Ca с примесью Mn, в то время как во втором октаэдре доминирует Ce с подчиненным количеством Ca (табл. 2). Присутствие колец состава Mn-Mn и Ce-Ca ранее в P3-эвдиалитах не встречалось.

В блочном изоморфизме наряду с шестичленными кольцами участвуют и ключевые позиции M2, которые находятся между этими трансляционно идентичными кольцами. Вследствие высокого содержания Mn в минерале в октаэдрах шестичленного кольца не принимают участия атомы железа, которые располагаются в M2.2-позиции на уровне  $z = 0.33$ . При этом, в отличие от более высокомарганцевого онейллита, другая позиция M2.1 занята атомами Na, а не Mn, в то время как третья (M2.3-позиция) на уровне  $z = 0.66$  остается преимущественно вакантной. В ней фиксируется лишь 0.3 Zr (избыточного сверх атомов в Z-октаэдрах) (рис. 1). Все катионы в M2.1—M2.3 находятся в квадратной координации с расстояниями 2.09—2.44 Å (ср. 2.22), 2.04—2.38 Å (ср. 2.18) и 2.08—2.20 Å (ср. 2.14) соответственно.

Отличие исследованного минерала от онейллита наблюдается и в заполнении позиций M3 и M4 (табл. 3) на оси третьего порядка вблизи центров обоих 9-член-



**Рис. 1.** Распределение катионов по ключевым M1- и M2-позициям вокруг трех кристаллографически независимых осей третьего порядка

**Fig. 1.** Distribution of cations in the key-sites M1- and M2 around three crystallographical independent axes 3

**Таблица 3.** Координаты, параметры атомных смещений ( $B_{эКВ}$ , Å<sup>2</sup>), кратность и состав в осевых позициях

**Table 3.** Atom coordinates, atomic displacement parameters ( $B_{eq}$ , Å<sup>2</sup>), multiplicity and composition in the axes sites

Позиция / Site	x	y	z	$B_{эКВ} / B_{eq}$	Кратность / Multiplicity	Состав / s.o.f.
M3.1a	0	0	0.6246(7)	1.8(3)	1	Nb <sub>0.22</sub>
M3.1b	0	0	0.5786(5)	1.9(2)	1	Si <sub>0.78</sub>
M3.2	0.3334	0.6667	0.2960(6)	1.2(3)	1	Nb <sub>0.22</sub>
M3.3	0.6667	0.3334	0.9549(6)	1.8(2)	1	W <sub>0.1</sub>
M4.1a	0	0	0.375(1)	0.5(4)	1	Ti <sub>0.22</sub>
M4.1b	0	0	0.448(9)	1.9(8)	1	Si <sub>0.3</sub>
M4.2a	0.3334	0.6667	0.0412(5)	1.7(2)	1	Nb <sub>0.3</sub>
M4.2b	0.3334	0.6667	0.090(1)	1.9(9)	1	Si <sub>0.2</sub>
M4.3a	0.6667	0.3334	0.7088(6)	1.5(3)	1	Nb <sub>0.23</sub>
M4.3b	0.6667	0.3334	0.758(1)	1.9(7)	1	Si <sub>0.5</sub>



ных кремнекислородных колец некрупными катионами и дополнительными (к кремнекислородным кольцам) Si-атомами, которые регулируют заряд сложных по составу МГЭ. В R-ячейке онейллита M3-позиция целиком занята атомами Nb, а M4 — атомами Si. Изученный нами образец является низкониобиевым, а Nb находится в M3-и M4-позициях, образуя октаэдры, которые статистически чередуются с тетраэдрами атомов Si и/или вакансиями. Однако при понижении симметрии выявлено более детальное распределение в ячейке октаэдров, заселенных Nb (0.97 атомов на ячейку), Ti (0.22), W (0.1), Si (1.4), и вакансий. Ранее присутствие вольфрама было обнаружено в МГЭ из Сент-Илер в хомяковите, манганохомяковите и йонсените-(Ce) (Johnsen et al., 1999b; Grice et al., 2006). Атомы Nb в равных количествах находятся в двух независимых позициях M3 и M4, в то время как третью M3-позицию занимает W, а в третьей позиции M4 располагаются атомы Ti. Атомы Si статистически занимают одну M3-позицию (две другие остаются вакантными) и три M4-позиции. Такое неравномерное распределение осевых катионов в структуре существенно понижает симметрию наряду с блочным изоморфизмом в шестичленных кольцах.

### Выводы

Таким образом, изученный нами минерал — низкокальциевый и низкосимметричный представитель группы эвдиалита — является низкониобиевым аналогом онейллита. Переход в примитивную ячейку позволил детализировать распределение катионов по независимым позициям структуры минерала.

Особенностью блочного изоморфизма минерала из Квебека является встреченное впервые присутствие шестичленного кольца из атомов Mn, а также сочетание редкоземельного октаэдра с кальциевым в другом шестичленном кольце.

Работа выполнена в рамках Государственного задания НИИЦ «Курчатовский институт».

### Литература / References

- Андреанов В. И. AREN-85 — система кристаллографических программ РЕНТГЕН на ЭВМ NORD, SM-4 и ЕС // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 1. С. 228—232.
- Andrianov V. I. AREN-85— system of crystallographical programs RENTGEN for EVM NORD, SM-4 and ЕС. Crystallography Reports, 1987, V. 32, No. 1, pp. 228—232. (in Russian)
- Екименкова И. А., Расцветова П. К., Чуканов Н. В. Упорядочение кальция и железа в минерале группы эвдиалита с симметрией R3 // Доклады АН. Химия. 2000. Т. 374. № 3. С. 352—355.
- Ekimenkova I. A., Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V. Ordering calcium and ferrum in mineral of eudialyte group with R3 symmetry. Doklady AS, Chemistry, 2000, V. 374, No. 3, pp. 352—355. (in Russian)
- Расцветова П. К., Розенберг К. А., Пеков И. В., Чуканов Н. В., Меккель Ш. Кристаллические структуры двух новых низкосимметричных низкокальциевых аналогов эвдиалита // Кристаллография. 2006. Т. 51. № 2. С. 235—240.
- Rastsvetaeva R. K., Rozenberg K. A., Pekov I. V., Mekkel Sh. The crystal structure of two new lowsymmetry and

lowcalcium eudialyte analogues. Crystallography Reports, 2006, V. 51, No. 2, pp. 235—240.

- Расцветова П. К., Аксенов С. М., Чуканов Н. В. Кристаллическая структура Mn-аналога раслакита — нового представителя группы эвдиалита // Доклады АН. 2010. Т. 431. № 2. С. 201—206.
- Rastsvetaeva R. K., Aksenov S. M., Chukanov N. V. Crystal structure of raslakite analogue — a new representative of eudialyte group. Doklady AS, 2010, V. 431, No. 2, pp. 201—206. (in Russian)
- Расцветова П. К., Чуканов Н. В. Принципы кристаллохимической классификации минералов группы эвдиалита // Записки РМО. Ч. 140. № 3. 2011. С. 25—40.
- Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V. Principles of the crystal chemical eudialyte group minerals classification. ZRMO, 2011, 140, No. 3, pp. 25—40. (in Russian)
- Расцветова П. К., Чуканов Н. В., Аксенов С. М. Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 230 с.
- Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V., Aksenov S. M. Eudialyte-Group Minerals: Crystal Chemistry, Properties, and Genesis. Editorial House of the Nizhny Novgorod State Univ., Nizhny Novgorod, 2012, 230 pp. (in Russian)
- Расцветова П. К., Чуканов Н. В. Кристаллическая структура первого представителя группы эвдиалита с примитивной ячейкой // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 6. С. 884—893. DOI: 10.31857/S0023476121060308
- Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V. Crystal structure of the first representative of eudialyte group with primitive cell. Kristallografiya, 2021, V. 66, No. 6, pp. 884—893. (in Russian)
- Расцветова П. К. Упорядочение катионов в минералах сложного состава: P3-сергеванит — второй представитель группы эвдиалита с примитивной ячейкой // Вестник геонаук. 2023. № 8. С. 26—30. DOI: 10.19110/geov.2023.8.3
- Rastsvetaeva R. K. Cationic ordering in complex minerals: P3-sergevanite - the second representative of eudialyte group with primitive cell. Vestnik geonauk, 2023, No. 8, pp. 26—30. (in Russian)
- Хомяков А. П., Нечелюстов Г. Н., Расцветова П. К. Воронковит,  $\text{Na}_{15}(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})_3(\text{Mn}, \text{Ca})_3\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH}, \text{O})_4\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , новый минерал группы эвдиалита из Ловозерского щелочного массива, Кольский полуостров, Россия // ЗРМО. 2009. Т. 138. № 2. С. 66—74.
- Khomyakov A. P., Nечелюстов Г. Н., Rastsvetaeva R. K., Voronkovite  $\text{Na}_{15}(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Ce})_3(\text{Mn}, \text{Ca})_3\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH}, \text{O})_4\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , a new member of the eudialyte group from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula, Russia. ZRMO, 2009, V. 138, No. 2, pp. 66—74. (in Russian)
- Chukanov N. V., Aksenov S. M., Pekov I. V., Belakovskiy D. I., Vozchikova S. A., Britvin S. N. Sergevanite,  $\text{Na}_{15}(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{OH})_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ , a new eudialyte-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula // Canadian Mineralogist. 2020. V. 58. pp. 421—436. DOI: 10.3749/canmin.2000006
- Chukanov N. V., Aksenov S. M., Kazheva O. N., Pekov I. V., Varlamov D. A., Vigasina M. F., Belakovskiy D. I., Vozchikova S. A., Britvin S. N. Selsurtite,  $(\text{H}_3\text{O})_{12}\text{Na}_3(\text{Ca}_3\text{Mn}_3)(\text{Na}_2\text{Fe})\text{Zr}_3\text{[Si]}_26\text{[Si]}_{24}\text{O}_{69}(\text{OH})_3(\text{OH})\text{Cl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , a new eudialyte-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula // Mineralogical Magazine. 2023. V. 87. pp. 241—251. DOI: 10.1180/mgm.2022.136



- Chukanov N. V., Zolotarev A. A., Schäfer Ch., Varlamov D. A., Pekov I. V., Vigasina M. F., Belakovskiy D. I., Aksenov S. M., Vozchikova S. A., Britvin S. N. Amableite-(Ce),  $\text{Na}_{15}[(\text{Ce}_{1.5}\text{Na}_{1.5})\text{Mn}_3]\text{Mn}_2\text{Zr}_3\text{Si}[\text{Si}_{24}\text{O}_{69}(\text{OH})_3](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a new eudialyte-group mineral from Saint-Amable Sill, Québec, Canada // Mineralogical Magazine. 2024. DOI: 10.1180/mgm.2024.26
- Grice J. D., Gault R. A. Johnsenite-(Ce): a new member of the eudialyte group from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada // Can. Mineral. 2006. V. 44. P. 105–115.
- 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 // Canadian Mineral. 1999a. V. 37. P. 1295–1301.
- Johnsen O., Gault R. A., Grice J. D. & Ercit T. S. Khomyakovite and mangan khomyakovite, two new members of eudialyte group from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada // Can. Mineral. 1999b. V. 37. No. 4. P. 893–899.
- Johnsen O., Grice J. D., Gault R. A. The crystal chemistry of the eudialyte group. Canad. Mineral, 1999c. V. 37(4), P. 865–891.
- Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V. New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 2. Crystal-chemical mechanisms of blocky isomorphism at the key sites (a review) // Minerals 2020a, 10(8), 720. P. 87–102. doi.org/10.3390/min10080720
- Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V., Pekov I. V., Schäfer Ch., Van K. V. New data on the isomorphism in eudialyte-group minerals. 1. Crystal chemistry of eudialyte-group members with Na incorporated into the framework as a marker of hyperagpaitic conditions // Minerals. 2020b. V. 10(7), 587. 16 pp. DOI: 10.3390/min10070587
- Rastsvetaeva R. K. New Data on the Structure of Eudialyte-Group Mineral Sergevanite. Ordered and Disordered Structures of Minerals with Complex Composition. Crystallography Reports, 2022, V. 67, No. 7, pp. 1105–1113. DOI: 10.1134/S1063774522070471

Поступила в редакцию / Received 27.07.2024