

УДК 548.736.6

# ДИССИММЕТРИЗАЦИЯ В МИНЕРАЛАХ ГРУППЫ ЭВДИАЛИТА. I. УПОРЯДОЧЕННАЯ МОДЕЛЬ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ АМАБЛИТА-(Ce) В РАМКАХ $R\bar{3}$ -СИММЕТРИИ

© 2024 г. Р. К. Расцветаева<sup>1,\*</sup>, С. М. Аксенов<sup>2,3</sup>, В. М. Гридчина<sup>1</sup>, Н. В. Чуканов<sup>4</sup><sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, Россия<sup>2</sup>Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия<sup>3</sup>Геологический институт, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия<sup>4</sup>ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

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

Поступила в редакцию 22.05.2024 г.

После доработки 15.06.2024 г.

Принята к публикации 18.06.2024 г.

Кристаллическая структура недавно открытого минерала группы эвдиалита амаблита-(Ce)  $\text{Na}_{15}[(\text{Ce}_{1.5}\text{Na}_{1.5})\text{Mn}_3]\text{Mn}_2\text{Zr}_3\text{Si}[\text{Si}_{24}\text{O}_{69}(\text{OH})_3](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , найденного в гипергапайтовом пегматите массива Сент-Амабль (Канада), решена методом рентгеноструктурного анализа в рамках пр. гр.  $R\bar{3}$ . Амаблит-(Ce) – представитель группы эвдиалита с самым низким содержанием кальция и отличается от других представителей этой группы доминированием лантаноидов в части связанных ребрами октаэдров шестичленного кольца. Параметры элементарной ячейки минерала:  $a = 14.1340(2)$ ,  $c = 30.378(1)$  Å,  $V = 5255.6(3)$  Å<sup>3</sup>. Предложена модель распределения катионов в кристаллической структуре амаблита-(Ce) в рамках низкосимметричной пр. гр.  $R\bar{3}$ . Полученные 162 независимые позиции уточнены в изотропно-анизотропном приближении атомных смещений с использованием  $3968 F > 3\sigma(F)$ ,  $R = 4.6\%$ . Несмотря на достаточно близкие результаты, переход от пр. гр.  $R\bar{3}$  к  $P\bar{3}$  позволяет получить более детальную информацию о локальном распределении ряда элементов по позициям каркаса. Проведено сравнение моделей кристаллической структуры амаблита в рамках симметрии  $R\bar{3}$  и  $P\bar{3}$ , а также других низкокальциевых минералов группы эвдиалита, изученных ранее в рамках нескольких пространственных групп.

DOI: 10.31857/S0023476124050047, EDN: ZDOJHZ

## ВВЕДЕНИЕ

Вопрос о реальной симметрии и симметричной статистике минералов и кристаллических структур неорганических соединений в настоящее время стоит достаточно остро [1–3], так как она зависит в большой степени от условий их кристаллизации, связана со структурной сложностью [4] и служит диагностическим признаком для ряда породообразующих минералов [5]. Среди породообразующих минералов это было показано, в частности, на примере представителей надгруппы амфибола [6], групп пироксенов [7] и везувиана [8]. Поскольку симметрия минерала зависит от локальных особенностей распределения катионов по позициям [9], для минералов сложного состава предложено

уточнение их кристаллических структур в рамках нескольких пространственных групп, что позволяет сравнить полученные модели и выбрать оптимальную. Данный подход хорошо себя зарекомендовал при структурном анализе минералов ташелгита [10] и кристофшеферита-(Ce) [11].

В случае сложных микропористых цирконо- и титаносиликатов изменение симметрии преимущественно связано с характером упорядочения внекаркасных катионов и анионов по позициям, располагающимся в крупных пустотах и широких каналах [12, 13], а их подвижность определяет важные ионообменные свойства [14] и способность к гидратации с образованием сложных гидратных комплексов протона  $[\text{H}_{2n+1}\text{O}_n]^+$  [15–17].

Цирконосиликаты группы эвдиалита [18] характеризуются сложной кристаллической структурой с каркасом состава  $\{Ca_6Zr_3[Si_3O_9]_2[Si_9O_{27}]_2\}^{24-}$  из кремнекислородных колец двух типов, объединенных изолированными октаэдрами циркония и уникальными шестичленными кольцами, состоящими из связанных ребрами октаэдров кальция [19–23]. Широкий изоморфизм в позициях каркаса и его полостей – причина чрезвычайного кристаллохимического разнообразия минералов этой группы [24]. Симметрия минералов группы эвдиалита в основном зависит от особенностей химического состава [25], а также от условий их кристаллизации. Эвдиалиты, формирующиеся на ранней стадии кристаллизации при высоких температурах, характеризуются центросимметричной пр. гр.  $R\bar{3}m$ . С понижением температуры в условиях более медленной кристаллизации сложный состав эвдиалитов упорядочивается в рамках ацентричных пр. гр.  $R\bar{3}m$  и  $R\bar{3}$ . Этот переход является следствием скорее кинетических факторов, чем термодинамических (температура, давление), и связан с уменьшением скорости процесса при понижении температуры. Однако химический состав также влияет на симметрию минералов этой группы. Причиной понижения симметрии в них в первую очередь является упорядочение относительно тяжелых элементов гетерополиэдрического каркаса, в то время как вклад в понижение симметрии более легких внекаркасных атомов менее существенен. Установлено [26], что среди минералов с пр. гр.  $R\bar{3}$  возможно упорядочение с дальнейшим понижением симметрии и переходом в пр. гр.  $P\bar{3}$  в семействе низкокальциевых представителей, в которых отсутствие плоскости симметрии обусловлено упорядочением состава в уникальных шестичленных кольцах, образованных связанными по ребрам октаэдрами, при замещении кальция марганцем, железом, редкоземельными элементами и рядом других элементов.

Минералы группы эвдиалита характеризуются широкими вариациями содержания кальция, что является важным геохимическим маркером [19]. Как правило, этот элемент доминирует во всех октаэдрах шестичленного кольца. В представителях группы с наиболее высоким содержанием кальция (фекличевите, моговидите и голышевите) кальций не только полностью заселяет эти октаэдры, но и доминирует в одной или двух внекаркасных позициях. Низкое содержание кальция характерно для минералов группы эвдиалита из ультраагпаитовых горных пород. В этих минералах кальций преобладает только в трех октаэдрах шестичленного кольца, упорядочиваясь там с  $Mn^{2+}$  или  $Fe^{2+}$ . В структуре минерала воронковита с еще более низким содержанием кальция Са-доминантные позиции отсутствуют, и в октаэдрах шестичленного кольца чередуются Na- и Mn-доминантные позиции.

Факт нарушения  $R$ -центрировки ячейки установлен в ряде минералов группы эвдиалита благодаря присутствию в экспериментальных данных значительного количества неслабых рефлексов, не отвечающих законам погасания  $R$ -решетки, что позволило в рамках пр. гр.  $P\bar{3}$  получить дополнительную информацию о распределении катионов по позициям их структуры [26, 27]. В настоящей работе повторно изучена структура нового минерала амаблита-(Ce) – редкоземельного представителя группы эвдиалита, характеризующегося наименьшим среди всех известных минералов группы эвдиалита содержанием Са [28].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Амаблит-(Ce)  $Na_{15}[(Ce_{1.5}Na_{1.5})Mn_3]Mn_2Zr_3\Box Si[Si_{24}O_{69}(OH)_3](OH)_2 \cdot H_2O$  – новый минерал, найденный в ультраагпаитовом пегматите массива Сент-Амабль (Канада) и названный по месту находки, утвержден Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации в качестве нового минерального вида с симметрией  $R\bar{3}$  [28]. Его химический состав исследован методом рентгеноспектрального микроанализа с использованием растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 400 пА) и системы INCA Energy 450 для регистрации рентгеновского излучения и расчета состава образца. Химическая формула, рассчитанная на 25.12 атомов Si (согласно данным рентгеноструктурного анализа), имеет следующий вид ( $Z = 3$ ):  $H_{5.76}Na_{14.0}K_{0.27}Ca_{1.03}Ce_{0.78}La_{0.58}Nd_{0.11}Pr_{0.03}Mn_{3.55}Fe_{0.92}Ti_{0.26}Zr_{2.77}Hf_{0.035}Nb_{0.35}Si_{25.12}Cl_{0.22}O_{75.36}$ .

Для сбора дифракционных данных использован монокристалльный CCD-дифрактометр Rigaku XtaLAB Synergy-S ( $MoK_{\alpha}$ -излучение). Параметры тригональной элементарной ячейки:  $a = 14.1340(2)$ ,  $c = 30.378(1)$  Å,  $V = 5255.6(3)$  Å<sup>3</sup>. Повторное исследование проведено на основе того же массива дифракционных данных в рамках пр. гр.  $P\bar{3}$ .

Модель структуры в пр. гр.  $P\bar{3}$  была получена с использованием процедуры “коррекции фаз”, разработанной в рамках программы AREN [29]. В качестве стартового набора взяты координаты атомов каркаса  $R\bar{3}$ -амаблита-(Ce). После нескольких итераций из исходного фрагмента, содержащего 35 каркасных позиций, были получены 162 позиции, отвечающие полной модели  $P\bar{3}$ -структуры с  $R$ -фактором ~26%. Элементы распределяли по позициям на основе кристаллохимических критериев с учетом рассеивающей способности каждой позиции [30] и в соответствии с данными химического состава. Совокупность редкоземельных элементов моделировали атомом церия. Дальнейшее уточнение в изотропно-анизотропном приближении снизило  $R$ -фактор до 4.6%. Ряд позиций уточняли с

использованием смешанных кривых атомного рассеяния минерала. Все расчеты выполнены по системе кристаллографических программ AREN [29]. Характеристика кристалла и данные эксперимента приведены в табл. 1, а уточненные структурные параметры и характеристики основных координационных полиэдров каркаса – в табл. 2, 3. Позиции  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров и атомов O каркаса, а также позиции  $M3$ ,  $M4$  и внекаркасных атомов  $N$  близки по своим характеристикам к значениям, полученным в рамках  $R$ -центрированной решетки, и в настоящей работе не приведены.

### ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Амаблит-(Ce) изоструктурен остальным 12-слойным представителям группы эвдиалита с пр. гр.  $R3$  и относится к подгруппе онейллита. Повторное изучение минерала показало, что он обладает рядом химических и структурных особенностей, которые детализированы в ключевых позициях структуры при понижении симметрии до  $P3$ .

Единая в  $R$ -ячейке позиция  $Z$  распадается на три независимые позиции ( $Z1$ ,  $Z2$  и  $Z3$ ), занятые атомами  $Zr$  с примесью  $Hf$  и  $Ti$ , которые распределены по этим позициям неравномерно. В одной из них ( $Z3$ -октаэдр) фиксируется  $Hf$ , а другая ( $Z1$ -октаэдр) содержит в качестве примеси атомы  $Ti$ . Октаэдры  $Z2$  и  $Z3$  более правильные (расстояния катион–анион находятся в пределах

1.98–2.13 Å), в то время как содержащий  $Ti$  октаэдр  $Z1$  более искажен с расстояниями катион–лиганд в пределах 1.93–2.17 Å (табл. 3).

Особенностью химического состава амаблита-(Ce) является низкое содержание кальция, он дополнен атомами  $Mn$ , а также  $Na$  и  $Ce$  приблизительно в равных количествах. Эти элементы упорядочились в пр. гр.  $R3$  следующим образом: один октаэдр ( $M1.1O_6$ ) занят преимущественно атомами марганца [ $Mn_{0.83}Ce_{0.10}Ca_{0.07}$ ], в то время как во втором ( $M1.2O_6$ -октаэдр) присутствуют натрий, кальций и церий в близких количествах с доминированием последнего [ $Ce_{0.38}Na_{0.35}Ca_{0.27}$ ]. В  $P3$ -модели амаблита-(Ce) каждому из двух октаэдров соответствуют три октаэдра, связанные псевдотрансляциями  $R$ -решетки. Все шесть независимых  $M1$ -позиций характеризуются индивидуальными составами (табл. 3), а также размерами октаэдров с разной степенью их искажения. Октаэдру  $M1.1O_6$  соответствуют три октаэдра ( $M1.1$ – $M1.3$ ), в которых доминируют атомы  $Mn$ . Второму  $M1.2O_6$ -октаэдру соответствуют три октаэдра ( $M1.4$ – $M1.6$ ), в которых доминирует каждый из элементов:  $Ce$ ,  $Na$  и  $Ca$ . Если в первой тройке октаэдров средние расстояния между центрирующими их катионами и анионами находятся в пределах 2.36–2.42 Å, то во второй тройке октаэдры искажены сильнее. Наиболее искажен  $NaO_6$ -октаэдр с расстояниями  $Na$ – $O$  = 2.00–2.69 Å (среднее 2.32 Å), в то время как атомы  $Ce$  образуют наиболее правильный октаэдр ( $Ce$ – $O$  = 2.01–2.27 Å, среднее 2.15 Å).

Хотя в  $P3$ -модели амаблита-(Ce) все три позиции в  $M2$ -микрообласти заняты атомами  $Mn$ , заселенность этих позиций и их полиэдры различны. Две позиции  $M2.2$  и  $M2.3$  с заселенностью ( $Mn, Fe$ ) 0.7 и 0.9 соответственно находятся в квадратной координации с расстояниями до вершин квадрата в пределах 2.12–2.36 Å (средние 2.16 и 2.19 Å соответственно). Наименее заселенная позиция  $M2.1$  находится в искаженном пятивершиннике с расстояниями 1.93–2.42 Å (среднее 2.24 Å). Эти особенности, понижающие симметрию амаблита, могут усиливаться также за счет распределения атомов  $Mn$  и  $Fe$ .

Поскольку  $M2$ -позиции находятся между ребрами различных по составу  $M1$ -октаэдров соседних шестерных колец, их полиэдры объединяют эти октаэдры, и таким образом в структуре амаблита-(Ce) реализуется послойный (в плоскостях, перпендикулярных осям третьего порядка) блочный изоморфизм на трех уровнях структуры (рис. 1). Распределение атомов  $Mn$  и  $Fe$  в  $M2$ -позициях с учетом локального баланса зарядов на анионах позволяет выделить четыре типа триплетов: [ $Mn^{VI}$ – $Mn^{IV}$ – $Na^{VI}$ ], [ $Mn^{VI}$ – $Fe^{IV}$ – $Ce^{VI}$ ], [ $Mn^{VI}$ –□– $Ca^{VI}$ ] и статистически замещающий третий тип триплета ( $Mn^{VI}$ – $Mn^{V}$ – $Ca^{VI}$ ) на уровне  $z$  = 0.33 и 0.66 соответственно.

**Таблица 1.** Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения структуры амаблита-(Ce)

Упрощенная формула ( $Z = 3$ )	$Na_{15}[(Ce_{1.5}Na_{1.5})Mn_3]Mn_2Zr_3\Box Si[Si_{24}O_{69}(OH)_3](OH)_2 \cdot H_2O$
$a, c, \text{Å}$	14.134(3), 30.3780(11)
$V, \text{Å}^3$	5255.6(3)
Сингония, пр. гр., $Z$	Тригональная, $P3$ , 3
Размеры кристалла, мм	0.18 × 0.12 × 0.09
Дифрактометр	Rigaku XtaLAB Synergy-S
Излучение; $\lambda, \text{Å}$	$MoK_{\alpha}$ ; 0.71073
Пределы $h, k, l$	–19 < $h$ < 21, –21 < $k$ < 21, –41 < $l$ < 45
Общее количество / число независимых отражений с $F > 3\sigma F$ , $R_{\text{ср}}, \%$	6914 / 3968 / 0.021
Метод уточнения	МНК по $F$
$R, \%$	4.6
Программы	AREN [29]

**Таблица 2.** Координаты и эквивалентные параметры атомных смещений, кратность ( $Q$ ) и заселенность ( $q$ ) позиций в ключевых фрагментах каркаса  $P3$ -амаблита-(Се)

Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$Q$	$q$	$B_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
Z1	-0.0035(1)	0.5105(1)	0.5000(1)	3	1	1.67(2)
Z2	0.1656(1)	0.3303(1)	0.8337(1)	3	1	1.62(3)
Z3	0.3334(1)	0.1733(1)	0.1671(1)	3	1	1.00(2)
M1.1	-0.0006(1)	0.2357(1)	0.0002(1)	3	1	0.56(2)
M1.2	0.6666(2)	0.5972(2)	0.3335(1)	3	1	0.96(3)
M1.3	0.0855(1)	0.4200(1)	0.6669(1)	3	1	0.63(5)
M1.4	0.2385(5)	0.2349(4)	-0.0005(2)	3	1	1.29(9)
M1.5	0.3914(1)	0.3338(1)	0.3336(1)	3	1	1.75(1)
M1.6	0.0741(2)	0.6656(2)	0.6670(1)	3	1	1.38(3)
M2.1	0.3851(5)	0.1882(5)	0.6708(2)	3	1	1.59(9)
M2.2	0.1768(3)	0.3622(4)	0.3317(1)	3	1	1.78(8)
M2.3	0.5020(2)	0.5144(2)	0.0013(1)	3	1	1.78(6)
O1	0.0430(15)	0.2584(14)	0.7897(3)	3	1	2.6(3)
O2	0.0696(13)	0.4348(10)	0.4609(4)	3	1	2.0(3)
O3	0.4096(10)	0.1016(8)	0.1347(3)	3	1	1.2(3)
O4	0.3102(10)	0.1686(10)	0.3618(3)	3	1	1.4(4)
O5	0.1696(16)	0.3498(16)	0.0311(6)	2	1	3.2(4)
O6	0.5167(12)	0.0264(13)	0.6947(5)	3	1	2.2(3)
O7	0.4225(12)	0.3134(10)	0.1259(4)	3	1	2.1(4)
O8	0.0793(13)	0.6422(12)	0.4624(5)	3	1	2.3(3)
O9	0.2276(12)	0.2541(12)	0.7972(5)	3	1	2.3(3)
O10	0.3928(13)	0.0522(16)	0.0460(5)	3	1	3.4(3)
O11	0.0647(9)	0.3778(10)	0.3791(3)	3	1	1.4(3)
O12	0.2966(11)	0.0423(11)	0.7118(4)	3	1	1.8(3)
O13	0.3824(13)	0.0578(12)	0.6205(4)	3	1	2.7(4)
O14	0.0431(12)	0.4015(10)	0.9560(3)	3	1	1.9(3)
O15	0.2537(8)	0.0343(10)	0.2074(4)	3	1	1.5(4)
O16	0.3110(13)	0.4024(16)	0.8696(6)	3	1	3.2(3)
O17	0.6371(12)	0.0788(12)	0.5393(4)	3	1	2.1(4)
O18	0.2491(11)	0.2310(10)	0.2058(4)	3	1	1.8(3)
O19	0.2492(17)	0.4699(11)	0.7923(4)	3	1	2.9(4)
O20	0.0396(11)	0.2974(11)	0.2884(4)	3	1	1.9(3)
O21	0.2960(16)	0.3685(14)	0.3762(4)	3	1	2.9(4)
O22	0.6157(13)	0.0265(13)	0.0462(6)	3	1	2.7(3)
O23	0.6430(11)	0.5673(11)	0.5315(4)	3	1	1.8(3)
O24	0.0980(12)	0.3939(12)	0.8752(5)	3	1	2.4(3)
O25	0.1934(13)	0.0920(15)	0.1309(4)	3	1	2.6(3)
O26	0.5912(12)	0.1347(13)	0.4632(4)	3	1	2.0(3)
O27	0.2860(9)	0.2563(9)	0.7131(3)	3	1	1.4(3)
O28	0.3539(13)	0.1897(12)	0.9711(4)	3	1	1.9(3)
O29	0.4644(15)	0.2584(14)	0.2081(5)	3	1	2.5(4)
O30	0.3766(11)	0.3036(15)	0.6194(3)	3	1	2.3(4)
O31	0.1524(13)	0.3131(13)	0.6354(5)	3	1	2.4(3)

Окончание таблицы 2.

Позиция	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$Q$	$q$	$B_{\text{экв}}, \text{\AA}^2$
O32	0.0916(14)	0.1993(14)	0.8719(5)	3	1	3.0(3)
O33	0.1434(9)	0.5875(11)	0.5377(3)	3	1	1.6(3)
O34	0.2558(11)	0.2994(10)	0.2890(4)	3	1	1.9(3)
O35	0.0320(11)	0.6268(12)	0.9578(4)	3	1	2.1(3)
O36	0.4457(11)	0.2552(8)	0.2951(3)	3	1	1.6(3)
O37	0.1241(12)	0.2171(13)	0.9583(4)	3	1	2.4(3)
O38	0.4805(9)	0.5074(9)	0.3064(4)	3	1	1.5(3)
O39	0.4435(14)	0.5541(16)	0.6268(4)	3	1	3.0(3)
O40	0.2464(12)	0.4426(11)	0.7090(3)	3	1	2.1(5)
O41	0.2278(13)	0.1235(17)	0.0444(5)	3	1	3.2(4)
O42	0.5772(13)	0.1183(13)	0.3697(4)	3	1	2.5(4)
ОН	0.5433(34)	0.2709(33)	0.2709(33)	3	1	1.0(6)

Таблица 3. Состав позиций и характеристика координационных полиэдров амаблита-(Се)

Позиция	Состав ( $Z = 3$ )	КЧ	Расстояние, $\text{\AA}$		
			Минимальное	Максимальное	Среднее
Z1.1	$\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}$	6	1.93(1)	2.17(1)	2.05
Z1.2	$\text{Zr}_{1.0}$	6	1.98(1)	2.12(1)	2.04
Z1.3	$\text{Zr}_{0.97}\text{Hf}_{0.03}$	6	2.04(1)	2.13(1)	2.08
M1.1	$\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}$	6	2.24(1)	2.49(1)	2.37
M1.2	$\text{Mn}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}$	6	2.17(1)	2.65(1)	2.42
M1.3	$\text{Mn}_{1.0}$	6	2.15(1)	2.524(8)	2.36
M1.4	$\text{Na}_{1.0}$	6	2.00(1)	2.69(1)	2.31
M1.5	$\text{Ce}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}$	6	2.01(1)	2.27(1)	2.15
M1.6	$\text{Ca}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}$	6	2.002(8)	2.42(1)	2.28
M2.1	$(\text{Mn}, \text{Fe})_{0.4}$	5	1.93(4)	2.42(1)	2.24
M2.2	$(\text{Mn}, \text{Fe})_{0.7}$	4	2.12(2)	2.23(1)	2.16
M2.3	$(\text{Mn}, \text{Fe})_{0.9}$	4	2.129(8)	2.36(1)	2.19

Каждая из двух других видообразующих позиций  $M3$  и  $M4$  на оси третьего порядка по обе стороны от центров девятичленных кремнекислородных колец  $\text{Si}_9\text{O}_{27}$  расщеплена в рамках  $R$ -симметрии на две позиции, находящиеся на коротких расстояниях друг от друга и статистически заселенные атомами Si и Nb. Расщепление в  $P$ -ячейке сохраняется, однако распределение катионов по этим позициям в  $P3$ -модели детализировано. На двух осях третьего порядка, как в  $M3$ -, так и в  $M4$ -позициях, наблюдается обычная ориентация  $\text{SiO}_4$ -тетраэдров внутрь межкольцевой полости  $N5$ , а октаэдры Nb развернуты наружу от полости. Однако на третьей оси с координатами (0.33, 0.66,  $z$ ) позиции  $M3$  и  $M4$  занимают только атомы Si, а их тетраэдры попарно развернуты в противоположные

стороны от полости  $N5$ . Все четыре позиции  $M3$  и  $M4$  заселены статистически и частично вакантные.

Катионы Na в  $R$ -ячейке занимают пять позиций без расщепления (за исключением позиции  $N2$ , расщепленной на две) и одна из них смешанная  $\text{Na}_{0.89}\text{K}_{0.09}\text{Ce}_{0.02}$ . Как показывает переход в  $P$ -ячейку, среди 15 независимых позиций четыре находятся на укороченных расстояниях друг от друга и заняты атомами Na, а атомы Ce и K не полностью заселяют собственные позиции. Анионные позиции  $X1$  и  $X2$ , расположенные на оси третьего порядка, как и в  $R$ -ячейке, заняты атомами O, OH-группами и молекулами воды.

Результаты сравнения амаблита-(Се) с низкокальциевыми представителями группы эвдиалита даны в табл. 4, где приведены суммарная статистически реализуемая заселенность полиэдров

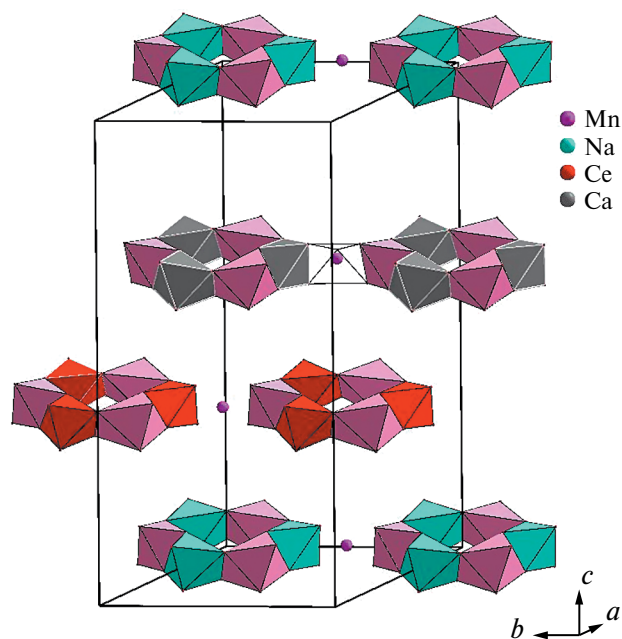


Рис. 1. Упорядочение Mn, Ca, Ce и Na в октаэдрах шестичленного кольца вокруг трех кристаллографически независимых осей третьего порядка и распределение  $M2$ -катионов между ними на высоте  $z \sim 0, \sim 0.33, \sim 0.66$ .

в  $R3$ -структурах и индивидуальная в  $P3$ -моделях. Низкокальциевые минералы, как правило, относятся к структурным типам онейллита или раслакита или являются промежуточными членами твердых растворов между ними. В отличие от

высококремнистых представителей, к которым относятся раслакит и сергеванит, в структуре амаблита со структурным типом онейллита осевые тетраэдры содержат вакансии, особенно позиция  $M3$ , частично занятая атомами Si и Nb.

Комбинация структурных особенностей отличает амаблит-(Ce) от наиболее близкого по составу минерала той же подгруппы – воронковита  $\text{Na}_{15}[(\text{Mn}, \text{Ca})_3(\text{Na}, \text{Ca})_3]\text{Fe}^{2+}_3\text{Zr}_3\text{Si}_2(\text{Si}_{24}\text{O}_{72})(\text{OH}, \text{O})_4\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$  [34]. Наиболее важное различие касается заполнения октаэдров шестичленного кольца. Второе отличие от воронковита касается группы ключевых позиций  $M2$  между параллельными ребрами октаэдров соседних описанных выше шестерных колец, занятых атомами  $\text{Mn}^{2+}$  вместо одной статистически заполненной группы позиций  $[\text{Fe}^{\text{IV}}_{1.5}\text{Zr}^{\text{V}}_{0.65}\text{Na}^{\text{VI}}_{0.55}(\text{Ti}, \text{Nb})^{\text{V}}_{0.3}]$  в воронковите [34].

### ВЫВОДЫ

Таким образом, распределение катионов по позициям  $P$ -структуры амаблита-(Ce) в целом соответствует найденному в рамках  $R$ -структуры, но исследование с понижением симметрии позволило установить ряд новых закономерностей катионного упорядочения в этом минерале. Результатом упорядочения катионов в структуре амаблита-(Ce) является минимальное количество смешанных позиций по сравнению с более высокой симметрией. Предположительно, в структурах раслакита, воронковита и онейллита и промежуточных членов этого ряда возможна подобная детализация

Таблица 4. Состав ( $Z = 3$ ) и характеристика полиэдров в ключевых позициях низкокальциевых эвдиалитов

Минерал	$M1.1$	$M1.2$	$M2$	$Z$
$R3$ -амаблит-(Ce) [28]	$[\text{Mn}_{2.49}\text{Ce}_{0.3}\text{Ca}_{0.21}]$	$[\text{Ce}_{1.14}\text{Na}_{1.05}\text{Ca}_{0.81}]$	$^{\text{V,IV,V}}[\text{Mn}_{1.05}\text{Fe}_{0.9}]$	$[\text{Zr}_{2.85}\text{Ti}_{0.12}\text{Hf}_{0.03}]$
$P3$ -амаблит-(Ce) [наст. раб.]	$[\text{Mn}_{0.6}\text{Ce}_{0.4}]$ $[\text{Mn}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}]$ $[\text{Mn}_1]$	$[\text{Na}_1]$ $[\text{Ce}_1]$ $[\text{Ca}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}]$	$^{\text{IV}}[\text{Mn}_{0.9}]$ $^{\text{IV}}[\text{Fe}_{0.7}]$ $^{\text{V}}[\text{Mn}_{0.4}]$	$[\text{Zr}_{0.74}\text{Ti}_{0.26}]$ $[\text{Zr}_1]$ $[\text{Zr}_{0.96}\text{Hf}_{0.04}]$
$P3$ -эвдиалит [26]	$[(\text{Mn}, \text{Fe})_{0.8}\text{Ca}_{0.2}]$ $[\text{Ca}_1]$ $[(\text{Mn}, \text{Fe})_1]$	$[\text{Ca}_1]$ $[(\text{Mn}, \text{Fe})_1]$ $[\text{Ca}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}]$	$^{\text{IV,VI}}[\text{Zr}_{0.75}\text{Na}_{0.25}]$ $^{\text{V}}[\text{Na}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}]$ $^{\text{V}}[\text{Na}_1]$	$[\text{Zr}_{0.93}\text{Hf}_{0.07}]$ $[\text{Zr}_1]$ $[\text{Zr}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}]$
$R3$ -сергеванит [31]	$[\text{Mn}_{1.8}\text{Ca}_{1.2}]$	$[\text{Ca}_{2.8}\text{REEe}_{0.2}]$	$[\text{Na}_{2.4}\text{Fe}^{2+}]_{0.6}^{\text{IV,VI}}$	$[\text{Zr}_{2.75}\text{Nb}_{0.25}]$
$P3$ -сергеванит [27]	$[\text{Mn}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}]$ $[\text{Mn}_1]$ $[\text{Ca}_1]$	$[\text{Ca}_1]$ $[\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}]$ $[\text{Ca}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}]$	$^{\text{V}}[\text{Na}_1]$ $^{\text{VI}}[\text{Fe}_{0.7}\text{Na}_{0.3}]$ $^{\text{V}}[\text{Na}_1]$	$[\text{Zr}_{0.96}\text{Hf}_{0.04}]$ $[\text{Zr}_1]$ $[\text{Zr}_{0.86}\text{Nb}_{0.14}]$
$R3$ -раслакит [32]	$[\text{Fe}_{2.2}\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}]$	$[\text{Ca}_{2.7}\text{REE}_{0.3}]$	$^{\text{V}}[\text{Na}_{1.5}]^{\text{IV}}[\text{Zr}_{0.9}]$ $^{\text{V}}[\text{Mn}_{0.6}]$	$[\text{Zr}_{2.99}\text{Hf}_{0.1}]$
$R3$ -онейллит [33]	$[\text{Mn}]_3$	$[\text{Ca}_3]$	$[\text{Fe}^{\text{V}}_{1.43}\text{Mn}^{\text{V}}_{0.96}\text{Zr}^{\text{V}}_{0.25}]$	$[\text{Zr}_3]$
$R3$ -воронковит [34]	$[\text{Mn}_{2.1}\text{Ca}_{0.72}\text{Ce}_{0.18}]$	$[\text{Na}_{1.35}\text{Ca}_{1.05}\text{Ce}_{0.45}]$ $[\text{Sr}_{0.15}]$	$[\text{Fe}^{\text{IV}}_{1.5}\text{Zr}^{\text{V}}_{0.65}\text{Na}^{\text{VI}}_{0.55}]$ $(\text{Ti}, \text{Nb})^{\text{V}}_{0.3}$	$[\text{Zr}_3]$

Примечание. Квадратными скобками выделены составы позиций, римскими надстрочными цифрами обозначены координационные числа катионов.

в распределении состава в результате понижения симметрии при сочетании химического состава (низкое содержание кальция) с необычными условиями кристаллизации.

Работа проведена в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” в части рентгеноструктурного анализа P3-амаблита, а также при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 20-77-10065-П). Минералогические исследования и определение химического состава выполнены в соответствии с темой государственного задания (номер государственной регистрации 124013100858-3).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Urusov V.S.* // Geol. Ore Deposits. 2007. V. 49. P. 497. <https://doi.org/10.1134/S107570150707001X>
2. *Bermanec M., Vidović N., Gavryliv L. et al.* // Geosci. Data J. 2024. V. 11. P. 69. <https://doi.org/10.1002/gdj3.177>
3. *Bermanec M., Vidović N., Ma X., Hazen R.M.* // Minerals. 2024. V. 14. P. 387. <https://doi.org/10.3390/min14040387>
4. *Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M.* // Eur. J. Mineral. 2018. V. 30. P. 321. <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2694>
5. *Holland T., Powell R.* // Am. Mineral. 1996. V. 81. P. 1425. <https://doi.org/10.2138/am-1996-11-1215>
6. *Yang H., Hirschmann M.M.* // Am. Mineral. 1995. V. 80. P. 916. <https://doi.org/10.2138/am-1995-9-1006>
7. *Mottana A., Murata T., Wu Z.Y.* // Phys. Chem. Mineral. 1997. V. 24. P. 500. <https://doi.org/10.1007/S002690050065>
8. *Паниковский Т.Л., Яковенчук В.Н., Кривовичев С.В.* // Зап. Рос. минерал. о-ва. 2023. Т. 152. № 2. С. 94. <https://doi.org/10.31857/S0869605523020041>
9. *Hawthorne F.C.* // Eur. J. Mineral. 2016. V. 28. P. 513. <https://doi.org/10.1127/ejm/2016/0028-2538>
10. *Зарубина Е.С., Расцветаева Р.К., Русаков В.С. и др.* // Журн. структур. химии. 2024. Т. 65. № 6. С. 127721. [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id127721](https://doi.org/10.26902/JSC_id127721)
11. *Аксенов С.М., Зарубина Е.С., Расцветаева Р.К. и др.* // Литосфера. 2024. Т. 24. № 2. С. 264. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-264-283>
12. *Аксенов С.М., Портнов А.М., Чуканов Н.В. и др.* // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 3. С. 380. <https://doi.org/10.7868/S0023476116030024>
13. *Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В., Тремль Г.* // Докл. РАН. 2013. Т. 452. № 5. С. 525. <https://doi.org/10.7868/S0869565213300154>
14. *Чуканов Н.В., Пеков И.В., Расцветаева Р.К.* // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 227. <https://doi.org/10.1070/RC2004v073n03ABEH000825>
15. *Chukanov N.V., Vigasina M.F., Rastsvetaeva R.K. et al.* // J. Raman Spectr. 2022. V. 53. P. 1188. <https://doi.org/10.1002/jrs.6343>
16. *Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Zubkova N.V. et al.* // J. Raman Spectr. 2024. <https://doi.org/10.1002/jrs.6656>
17. *Вайтмиева Ю.А., Чуканов Н.В., Вигасина М.Ф. и др.* // Журн. структур. химии. 2024. Т. 65. № 7. С. 128968. [https://doi.org/10.26902/JSC\\_id128968](https://doi.org/10.26902/JSC_id128968)
18. *Mikhailova J.A., Stepenshchikov D.G., Kalashnikov A.O., Akseonov S.M.* // Minerals. 2022. V. 12. P. 224. <https://doi.org/10.3390/min12020224>
19. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Аксенов С.М.* Минералы группы эвдиалита: кристаллохимия, свойства, генезис. Нижний Новгород: Изд-во НГУ, 2012. 229 с.
20. *Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V. et al.* // Minerals. 2020. V. 10. P. 587. <https://doi.org/10.3390/min10070587>
21. *Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V.* // Minerals. 2020. V. 10. P. 720. <https://doi.org/10.3390/min10080720>
22. *Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Некрасов Ю.В.* // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 5. С. 824. eLibrary ID: 14997806
23. *Аксенов С.М., Расцветаева Р.К.* // Кристаллография. 2013. Т. 58. № 5. С. 660. <https://doi.org/10.7868/S0023476113040024>
24. *Akseonov S.M., Kabanova A.A., Chukanov N.V. et al.* // Acta Cryst. B. 2022. V. 78. P. 80. <https://doi.org/10.1107/S2052520621010015>
25. *Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М.* // Сб. докл. Междунар. минералог. семинара “Минералогическая интервенция в микро- и наномир”. Сыктывкар, 9–11 июня 2009. С. 149.
26. *Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* // Кристаллография. 2021. Т. 66. № 6. С. 884. <https://doi.org/10.31857/S0023476121060308>
27. *Расцветаева Р.К.* // Вестн. геонаук. 2023. № 8. С. 26. <https://doi.org/10.19110/geov.2023.8.3>
28. *Chukanov N.V., Zolotarev A.A., Schäfer Ch. et al.* // Mineral. Mag. 2024. <https://doi.org/10.1180/mgm.2024.26>
29. *Андрианов В.И.* // Кристаллография. 1987. Т. 32. С. 228.
30. *Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R.* // Can. Mineral. 1995. V. 33. P. 907.
31. *Chukanov N.V., Akseonov S.M., Pekov I.V. et al.* // Can. Mineral. 2020. V. 58. P. 421. <https://doi.org/10.3749/canmin.2000006>
32. *Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В.* // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 3. С. 352.
33. *Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A.* // Can. Mineral. 1999. V. 37. P. 865.
34. *Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P.* // Crystallography Reports. 2000. V. 45. № 2. P. 219. <https://doi.org/10.1134/1.171167>

# DISSYMMETRIZATION IN EUDIALYTE-GROUP MINERALS. I. A MODEL OF ORDERED CATION ARRANGEMENT IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF AMABELLITE-(Ce) USING THE $P3$ SYMMETRY

© 2024 R. K. Rastsvetaeva<sup>a,\*</sup>, S. M. Aksenov<sup>b,c</sup>, V. M. Gridchina<sup>a</sup>, N. V Chukanov<sup>d</sup>

<sup>a</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics,  
National Research Centre "Kurchatov institute," Moscow, Russia*

<sup>b</sup>*Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences, Kola Science Center,  
Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

<sup>c</sup>*Geological Institute, Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity, Russia*

<sup>d</sup>*FRC of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, RAS, Chernogolovka, Russia*

\*e-mail: rast.crys@gmail.com

**Abstract.** The crystal structure of the recently discovered eudialyte group mineral, amabellite-(Ce)  $\text{Na}_{15}[(\text{Ce}_{1.5}\text{Na}_{1.5})\text{Mn}_3]\text{Mn}_2\text{Zr}_3\text{Si}[\text{Si}_{24}\text{O}_{69}(\text{OH})_3](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , found in the hyperagpaitic pegmatite of the Saint-Amable massif (Canada), has been solved by X-ray structural analysis within the space group  $R3$ . Amabellite-(Ce) is a member of the eudialyte group with the lowest calcium content and differs from other members of this group by the dominance of lanthanides in the part of the edge-sharing octahedra of the six-membered ring. The unit cell parameters of the mineral are:  $a = 14.1340(2)$ ,  $c = 30.378(1)$  Å,  $V = 5255.6(3)$  Å<sup>3</sup>. A model of the cation distribution in the crystal structure of amabellite-(Ce) within the low-symmetry space group  $P3$  has been proposed. The obtained 162 independent positions were refined in the isotropic-anisotropic approximation of atomic displacements using  $3968 F > 3\sigma(F)$ ,  $R = 4.6\%$ . Despite the fairly close results, the transition from space group  $R3$  to  $P3$  allows for more detailed information on the local distribution of a number of elements over the framework positions. A comparison was made between the crystal structure models of amabellite within the symmetries  $R3$  and  $P3$ , as well as other low-calcium eudialyte group minerals previously studied within several space groups.