САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

Золотарев Андрей Анатольевич

КРИСТАЛЛОХИМИЯ ПРИРОДНЫХ ТИТАНОСИЛИКАТОВ

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Диссертация на соискание ученой степени доктора геолого-минералогических наук

Научный консультант:
проф. доктор геол.-мин. наук,
член-корр. РАН
С.В. Кривовичев

Санкт-Петербург
2019

Оглавление

Введение 3
Глава 1. Кристаллохимические особенности новых минералов 11
1.1. Кристаллохимические особенности нового минерала чирвинскиита, $(Na,Ca)_{13}(Fe,Mn,□)_2(Ti,Nb)_2(Zr,Ti)_3(Si_2O_7)_4(OH,O,F)_{12}$ 11
1.2. Кристаллохимические особенности нового минерала чильманита-Ce, $Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2(H_2O)$ 25
1.3. Кристаллическая структура высокоиттриевого хайнита-(Y) 41
1.4. Кристаллическая структура нового минерала батиеваита-(Y), $(Y_2Ca_2Ti(Si_2O_7)_2(OH)_2(H_2O)_4$ 51
Глава 2. Новые структурные данные 65
2.1. Кристаллическая структура шкатулкалита, ... 65
$Na_{10}MnTi_3Nb_3(Si_2O_7)_6(OH)_2F·12H_2O$ 65
2.2. Кристаллическая структура ильмайокита 78
Глава 3. Влияние упорядочения катионов на симметрию структур минералов 93
3.1. Катионное упорядочение в минералах группы лабунцовита 93
3.2. Номенклатура группы ловозерита 103
3.3. Кристаллохимические особенности нептунита, $KNa_2Li(Fe,Mg,Mn)_2Ti_2Si_8O_{24}$ 112
3.4. Кристаллохимические особенности батисита, $Na_2BaTi_2(Si_4O_{12})O_2$ 127
Глава 4. Высокотемпературная кристаллохимия слоистых титаносиликатов 142
4.1. Высокотемпературная кристаллохимия астрофиллита, $K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$ 142
4.2. Высокотемпературная кристаллохимия бафертисита, $Ba_2Fe^{2+}_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$ 165
4.3. Высокотемпературная кристаллохимия лобановита, $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$ 175
Заключение 197
Список литературы 200

Введение

Актуальность темы. Титаносиликаты (титано-ниобо-цирконосиликаты) – это обычно редкие акцессорные минералы щелочных пород (нефелиновых сиенитов) и связанных с ними пегматитов и метасоматитов, которые встречаются главным образом в крупных щелочных массивах, в том числе Кольского полуострова (Хибины, Ловозеро и др). Многие факторы способствуют структурному и химическому разнообразию природных титано-ниобо-цирконосиликатов, включая естественный катионный обмен, декатионизацию и протонирование. Гетерополиэдрические структурные постройки этих минералов характеризуются наличием каналов и пор, которые часто заполнены щелочными и/или щелочноземельными катионами и молекулами воды, что позволяет относить минералы данного класса к микропористым соединениям. Титаносиликаты представляют важную группу минералов, которые нашли много применений в качестве материалов.

Проблема безопасного обращения с радиоактивными отходами является одной из наиболее актуальных проблем современной ядерной энергетики: необходимы эффективные современные технологии, направленные на селективное извлечение Cs-137 и Sr-90 из водных сред. Одним из возможных решений является использование микро- нанопористых материалов с ион-обменными свойствами, способными экстрагировать радиоактивные изотопы из водных растворов. Используемые в настоящее время смолы и полимерные материалы, к сожалению, не являются радиационно-устойчивыми, что создает серьезные проблемы для их последующего захоронения в условиях окружающей среды. Возможной альтернативой представляется использование природных минералов, обладающих повышенной способностью к удерживанию цезия и стронция в своей кристаллической структуре. Созданные на их основе неорганические кристаллические материалы будут обладать целым рядом преимуществ: радиационной устойчивостью, равномерной пористой структурой, экологической чистотой и универсальностью. Одними из примеров неорганических материалов являются алюмосиликатные цеолиты. Однако, недостаток цеолитов состоит в их не-универсальности ввиду их растворимости в щелочных средах. За последние десять лет в мировой практике наблюдается смещение интереса от неорганических цеолитов к комплексным гетеросиликатным нанопористым кристаллическим ион-обменникам – таким, как титанаты и титаносиликаты. В этой связи исследование природных титаносиликатов важно с точки зрения дальнейшего получения и разработки нанопористых радиационно-устойчивых ион-обменных материалов для переработки жидких радиоактивных отходов в широком интервале физико-химических условий. Таким образом, природные титано-, ниобо- и цирконосиликаты с каркасными

структурами привлекают повышенное внимание исследователей как соединения с потенциальными ион-обменными свойствами, селективными в отношении Cs-137 и Sr-90 (Kuznicki et al., 2001; Al-Attar and Dyer, 2001; Al-Attar et al., 2003a; Al-Attar et al., 2003b; Behrens and Clearfield, 1997).

Кроме того, ряд синтетических аналогов гетерокаркасных микропористых титаносиликатов сегодня успешно применяются в таких технологичных сферах как катализ, сепарация газов, адсорбция, ионный обмен, в создании нанокомпозитных материалов (Rocha and Anderson, 2000; Philippou and Anderson, 1996; Crucianti et al., 1998; Bortun et al., 1999; Braundbarth et al., 2000; Зубкова и др., 2005; Зубкова и др., 2006; Noh et al., 2012; Лыкова и др., 2013a; Lykova et al., 2013b; Oleksiienko et al., 2017; Hu et al., 2017; Prech 2018). С известной долей приближения можно говорить о структурах титаносиликатов как о молекулярных ситах, что обусловлено наличием пор (каналов) в титаносиликатных каркасах. Варьируя температуру, можно осуществлять «подгонку» свойств соединения, связанных с его пористостью. Так на примере титаносиликата ETS-4 (синтетический аналог зорита (Мерьков и др., 1973)) было установлено, что термическая обработка приводит к изменению размера пор титаносиликатных каркасов - эффект молекулярной пропускаемости (molecular gate effect) (Kuznicki et al., 2001). В этой связи одной из задач работы является получение новых кристаллохимических характеристик титаносиликатов при нагревании, главным образом с помощью метода высокотемпературной рентгеновской дифракции. Данный метод позволяет in situ качественно оценивать характер изменения структур минералов при нагревании: определять температуры фазовых переходов, температуры дегидратации и общей устойчивости минералов. Подобные высокотемпературные данные важны для характеристики свойств минералов как с фундаментальной (минералого-генетической), так и с материаловедческой точек зрения.

Микропористые минералы щелочных массивов являются важными объектами в контексте общего понимания кристаллохимии микро- и мезопористых минеральных фаз со смешанными окто-тетраэдрическими радикалами. В основе минералов со смешанными окто-тетраэдрическими радикалами лежит структурный элемент (каркас, слои, цепочка, блок), состоящий из октаэдров Ti (Zr, Nb) и кремнекислородных тетраэдров, который может быть реализован в разных минералах в пределах одной группы или одного класса. Например, основой микропористых структур минералов группы линтисита-кукисвумита является титаносиликатный блок [$Ti_2Si_4(O,OH)_{14}$], который реализуется в разных минералах этой группы: пункаруайвите $LiTi_2Si_4O_{11}(OH)\cdot 3H_2O$ (Yakovenchuk et al., 2010); линтисите $Na_3LiTi_2Si_4O_{14}\cdot 2H_2O$ (Хомяков и др., 1990); елисеевите $Na_{1.5}LiTi_2Si_4O_{12.5}(OH)_{1.5}\cdot 2H_2O$

(Yakovenchuk et al., 2011), а также в виноградовите $Na_4Ti_4Si_8O_{26}•2H_2O$ (Семенов и др., 1956). То есть в идеализированном варианте мы можем говорить о конструкторе на основе сборки титаносиликатных блоков.

Цель работы. Детальное кристаллохимическое описание редких, новых и малоизученных природных титано-ниобо-цирконосиликатов, в том числе: (1) уточнение и детальное описание кристаллических структур, в том числе весьма сложных; (2) кристаллохимическое описание катионного упорядочения и образования сверхструктур; (3) кристаллохимическое описание новых минералов; (4) исследование характера высокотемпературного поведения минералов.

Задачи исследования:

(1) структурное исследование минералов современными аналитическими методами: определение симметрии и параметров элементарных ячеек, координат атомов, длин и углов связей, степени заселенности позиций атомов, значений тепловых колебаний атомов, координации полиэдров.

(2) определение химического состава минералов и сопоставление полученных сведений со структурными данными

(3) изучение схем катионного упорядочения в минералах и описание сверхструктур, возникающих как результат упорядочения.

(4) определение типоморфных особенностей исследуемых минералов в связи с термодинамическими параметрами их образования в природных условиях.

(5) определение характера высокотемпературного поведения: получение моделей структурных изменений при нагревании минералов, определение температур дегидратаций, температур фазовых переходов и границ устойчивости образцов в области высоких температур, определение температурной зависимости параметров кристаллической решетки, расчет коэффициентов термического расширения, построение поверхностей распределения КТР в структуре, сопоставление характера термического расширения с кристаллохимическими особенностями структуры.

Объекты и методы исследования. Объекты исследования: редкие, новые и малоизученные титано-ниобо-цирконосиликатные минералы щелочных комплексов, отобранные из частных коллекций (В.Н. Яковенчука, И.В. Пекова, Н.В. Владыкина), и из коллекций Минералогических музеев (Минералогический Музей СПбГУ, Минералогический Музей ГИ КНЦ РАН, Минералогический Музей им. А.Е. Ферсмана).

Методы исследования:

1. Методы исследования структуры минералов: метод дифракции рентгеновских лучей на моно- и поликристаллах. Научный парк СПбГУ: монокристальные дифрактометры STOE IPDS II, Agilent Technologies Excalibur Eos, Bruker APEX II, Bruker APEX DUO, Rigaku R-AXIS Rapid; порошковые дифрактометры Rigaku Miniflex II, Rigaku Ultima IV.

2. Методы исследования состава и устойчивости минералов:

а) Инфракрасная спектроскопия. Научный парк СПбГУ: ИК Фурье-спектрометр Bruker Vertex 70

б) Электронно-зондовый анализ. Научный парк СПбГУ: сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Hitachi S-3400N, ЭДС-анализатор OXFORD, ВДС-анализатор INCA. ГИ КНЦ РАН, Апатиты: СЭМ LEO-1450, ЭДС-анализатор Quantax, микрозонд CAMECA MS46. Университет Манитобы: микрозонд CAMECA SX-100. Минералогический музей им. Ферсмана: микрозонд JEOL Superprobe 733.

в) Высокотемпературная рентгенография поликристаллов. Научный парк СПбГУ: исследовательский комплекс с высокотемпературной приставкой Rigaku SHT-1500 на базе дифрактометра Rigaku Ultima IV.

г) ДСК и ТГА - для изучения термической устойчивости минералов в широком интервале температур. Научный парк СПбГУ: дифференциальный сканирующий калориметр NETZSCH STA 449 F3 Jupiter.

д) Мессбауэровская спектроскопия. ИГГД РАН: мессбауэровский спектрометр SM-1201.

е) Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния). Научный парк СПбГУ: спектрометр Jobin-Yvon LabRam HR 800.

Научная новизна. Для создания перспективных материалов, прежде всего, необходимо изучить состав, свойства и структуру природных аналогов, то есть минералов. Структура является основным функциональным параметром ион-обменных минералов (материалов), т.к. определяет размер пор и характеристику системы внутрикаркасных каналов. Подробный кристаллохимический анализ минералов, в том числе детальное изучение структур минералов рентгеноструктурным (прежде всего) методом с использованием современного оборудования основывают научную новизну работы.

В работе описаны кристаллохимические особенности 3-х новых минералов (чирвинскиита, чильманита-(Ce), батиеваита-(Y)). Впервые определены и описаны кристаллические структуры 2-х минералов (ильмайокит, шкатулкалит): для них предложены скорректированные кристаллохимические формулы. На основе полученных ранее экспериментальных данных совместно с коллегами из МГУ (И.В. Пеков) создана

номенклатура минералов группы ловозерита. Предложен новый подход к описанию характера и степени *C-D* катионного упорядочения для минералов группы лабунцовита, которое приводит к образованию сверхструктур. Показана взаимосвязь катионного упорядочения/разупорядочения и нецентросимметричности/центросимметричности структур для нептунита и батисита. Впервые детально определен характер высокотемпературного поведения астрофиллита, лобановита и бафертисита: образование высокотемпературных модификаций за счет процессов термического окисления железа.

Практическая значимость. Создание функциональных материалов на основе структур природных титаносиликатов может стать новым направлением в создании матриц с потенциальными ион-обменными свойствами, селективными в отношении некоторых радионуклидов. Результаты уточнения кристаллических структур включены в структурные базы данных. Образцы минералов, исследованные в работе, отобраны как из частных коллекций, так и из коллекций Минералогических музеев, что важно с точки зрения систематизации данных коллекций. Детальные кристаллохимические исследования минералов с важными типоморфными свойствами представляются важными с точки зрения дальнейшей разработки моделей формирования месторождений минерального сырья.

Защищаемые положения:

1. Кристаллические структуры новых минералов чирвинскиита, чильманита-(Ce), батиеваита-(Y) и ранее известного шкатулкалита принадлежат к новым структурным типам минералов и неорганических соединений. Чильманит-(Ce) и батиеваит-(Y) имеют слоистые структуры и являются модифицированными версиями тундрита-(Ce) и хайнита-(Y), соответственно, тогда как чирвинскиит представляет собой новый вид каркасной структуры обойного (wallpaper) типа. Шкатулкалит относится к группе лампрофиллита надгруппы сейдозерита и имеет структуру, основанную на гетерофиллосиликатных (*HOH)* блоках.
2. Со структурной точки зрения большинство природных титаносиликатов являются среднесложными (10-500 бит/ячейку). Разительное исключение представляет собой ильмайокит $Na_{11}KBaCe_2Ti_{12}Si_{37.5}O_{94}(OH)_{31}{\cdot}29H_2O$ (8.468 бит/атом и 11990.129 бит/ячейку), который является третьим по сложности известным на сегодняшний день минеральным видом. Кристаллическая структура ильмайокита представляет собой иерархически сложную каркасную постройку, образованную тригонально-призматическими титаносиликатными нанокластерами, объединенными через силикатные тетраэдры.

3. Систематика кристаллических структур минералов группы ловозерита основана на следующих основных характеристиках: (а) тип укладки псевдокубических кластеров, содержащих шестерное силикатное кольцо; (б) схема заселенности катионных позиций (*M*, *A*, *B*, *C*) высоко- (Ti^{4+}, Zr^{4+}, Fe^{3+}) и низко- (Na^{+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}) валентными катионами.
4. Образование катионоупорядоченных сверхструктур в минералах группы лабунцовита связано с образованием одномерных стержней из упорядоченно чередующихся *C*-*D* блоков (…*C*-*D*-*C*-*D*...) вдоль оси *c* и строгой отрицательной корреляцией между соседними *C*-*D* блоками в плоскости *xy*. Наблюдаемое появление на дифракционных картинах диффузного рассеяния в плоскости *xy* связано с уменьшением степени упорядочения катионов в соседних *C*-*D* блоках.
5. При нагревании слоистых титаносиликатов, содержащих ионы Fe^{2+} (астрофиллит, лобановит, бафертисит) при температурах 450-550 °C наблюдается трансформация первичных минеральных фаз в окисленные высокотемпературные модификации. Их образование может сопровождаться реакциями дегидроксилирования (астрофиллит, бафертисит, лобановит) и дефторирования (астрофиллит), а также перераспределением катионов по структурным позициям (лобановит).

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на различных российских и международных конференциях, в том числе результаты по изучению кристаллохимических особенностей минералов из класса титано-ниобо- цирконосиликатов докладывались на: 15-ой международной конференции «Рентгенография и кристаллохимия минералов» (Санкт-Петербург, 2003); конференции «Micro- and Mesoporous Mineral Phases. Mineralogical, Crystallographic and Technological aspects» (Рим, 2004); Всероссийской конференции аспирантов и студентов по приоритетному направлению «Рациональное природопользование» (Ярославль, 2005); Федоровской сессии 2006 (Санкт-Петербург, 2006); 19-м конгрессе Международной минералогической ассоциации (Япония, Кобе, 2006); Международной научной конференции «Кристаллохимия и спектроскопия 2007» (Екатеринбург, 2007); Международном совещание «Minerals as Advanced Materials I» (Апатиты, 2007); Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Миасс, 2009); Международной конференции «Clays, Clay minerals and layered materials» (Звенигород, 2009); Международном совещании «Minerals as Advanced Materials II» (Кировск, 2010), Международной конференции «Crystal Chemistry, X-ray diffraction, Spectroscopy 2011» (Санкт-Петербург, 2011), III Всероссийской

молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» 2011 (Миасс, 2011); Федоровской сессии 2012 (Санкт-Петербург, 2012); Международной конференции «28th Meeting of The European Crystallographic Association 2013» (UK, Coventry 2013); 3-й Международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (Новосибирск, 2013); Международном совещание «Minerals as Advanced Materials III» (Апатиты, 2013); на 21-ом конгрессе Международной минералогической ассоциации (Йоханнесбург, 2014); Международной конференции «European Conference on Mineralogy and Spectroscopy » (Рим, 2015); XII Съезде Российского минералогического общества (Санкт-Петербург, 2015); XIII Ферсмановской научной сессии (Апатиты, 2016); Федоровской сессии 2016 (Санкт-Петербург, 2016); VIII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2016); 2-й Международной конференции «Mineralogical European Conference» (Римини, 2016); на Юбилейном съезде РМО (Санкт-Петербург, 2017); Международной конференции «The International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect» (Санкт-Петербург, 2017); на 22-ом конгрессе Международной минералогической ассоциации (Мельбурн, 2018); Международной конференции «Магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов» (Санкт-Петербург, 2019); научной конференции «Минералогические музеи 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра» (Санкт-Петербург, 2019).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 53 работы, в том числе 23 статьи в реферируемых научных журналах (20 статей из их числа в журналах из списка Scopus и Web of Science) и 30 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Работа общим объёмом 226 страниц включает 75 рисунка, 78 таблиц, и список литературы из 362 работ отечественных и зарубежных авторов.

Благодарности. Диссертация выполнена на кафедре кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ под руководством доктора геол.-мин. наук, чл.-корр. РАН С.В. Кривовичева, которому автор выражает искреннюю благодарность за неоценимую помощь. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов Президента РФ для ведущих научных школ НШ-3079.2018.5, НШ-10005.2016.5, НШ-1583.2014.5; грантов Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-3296.2015.5, МК-1783.2010.5; грантов Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ) 16-05-00427, 12-05-31190. Автор благодарен и признателен за консультации и помощь всем преподавателям кафедры кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ и сотрудникам ресурсного центра

«Рентгенодифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ. Также автор признателен сотрудникам и хранителям фондов Минералогических Музеев за предоставленные для исследований образцы (Минералогический Музей СПбГУ, Минералогический Музей ГИ КНЦ РАН, Минералогический Музей им. А.Е. Ферсмана). На разных этапах автору помогали Т. Армбрустер, Д.И. Белаковский, В.Н. Бочаров, С.Н. Бритвин, О.Г. Бубнова, Н.В. Владыкин, Н.С. Власенко, А.Г. Гончаров, О.С. Грунский, В.В. Гуржий, А.Ал. Золотарев, Г.Ю. Иванюк, М.Г. Кржижановская, И.С. Лыкова, Л.М. Лялина, Е.Э. Савченко, Е.А. Селиванова, Л.А. Паутов, Я.А. Пахомовский, И.В. Пеков, Н.В. Платонова, Ф. Хавторн, В.В. Шиловских, В.Н. Яковенчук, которым автор выражает искреннюю признательность. Автор особо благодарен Е.С. Житовой и Т.Л. Паникоровскому за неоценимую помощь и плодотворную совместную работу. Отдельную благодарность автор хотел бы выразить своим родным и близким, и, в частности, совей жене Золотаревой Е.А. за моральную поддержку на всех этапах работы.

Глава 1. Кристаллохимические особенности новых минералов

1.1.Кристаллохимические особенности нового минерала чирвинскиита, $(Na,Ca)_{13}(Fe,Mn,□)_2(Ti,Nb)_2(Zr,Ti)_3(Si_2O_7)_4(OH,O,F)_{12}$

Цирконо- титаносиликаты группы вёлерита являются характерными минералами щелочных комплексов, в том числе Хибинского массива (Кольский полуостров, Россия). Эти минералы характеризуются модульными кристаллическими структурами, образованными диортогруппами Si_2O_7 и сложными октаэдрическими «стенками», схожими с теми, что обнаруживаются у боратов с так называемыми «обойными» (wallpaper) структурами (Белов, 1976; Grice et al., 1999). Химический состав и конфигурация октаэдрических «стенок» сильно различаются (Merlino & Perchiazzi, 1988; Biagioni et al., 2012), в результате чего на сегодняшний день существует 10 утвержденных минералов данной группы, причем пять из них (вёлерит, ловенит, нормандит, куспидин и отнесенный к ним новый минерал чирвинскиит) встречаются в Хибинском массиве (Yakovenchuk et al., 2005).

Изначально тонкие расщепленные волокна неизвестного ловенито-подобного минерала были обнаружены Ю.П. Меньшиковым на горе Тахтарвумчорр (Yakovenchuk et al., 2005). Меньшиков с соавторами получили порошковую рентгенограмму и химический состав этого потенциального нового минерала и предложили назвать его в честь профессора П.Н. Чирвинского. Однако качество доступных в то время кристаллов не позволило расшифровать кристаллическую структуру минерала, что было необходимо для его утверждения в качестве нового минерального вида. В 2015 году были отобраны гораздо более крупные радиальные агрегаты этого минерала в альбитизированных щелочных пегматитах той же местности, что позволило расшифровать кристаллическую структуру минерала и завершить исследование чирвинскиита (Yakovenchuk et al., 2019). Голотипный материал хранится в коллекциях Минералогического музея Санкт-Петербургского государственного университета (№ 19657) и в Геолого-минералогическом музее Геологического института Кольского научного центра (№ ГИМ 7609).

Чирвинскиит образует снопообразные и радиальные агрегаты диаметром до 6 мм (рис. 1а). Они состоят из отдельных волокон минерала с многочисленными включениями натролита, альбита, эгирина, паракелдышита, лоренценита и фторкальциопирохлора (рис. 1б). Образование чирвинскиита может быть связано с метасоматическим изменением ловенита богатыми Na гидротермальными растворами, сопровождаясь при этом заменой циркона и эвдиалита на паракелдышит, а титанита на лоренценит (Yakovenchuk *et al*., 2005).

Химический состав чирвинскиита был определен с помощью волнодисперсионного спектрометрна на рентгеновском микроанализаторе Cameca MS-46 (Геологический институт, КНЦ РАН, Апатиты), работающем при напряжении 20 кВ, ток зонда 20-30 нА. Содержание H_2O было рассчитано по структурным данным и подтверждено методом Пенфилда (Sandell, 1951). Другие элементы с атомными номерами выше 5 обнаружены не были. Анализы проводились при размере пучка 5 мкм и времени счета 10–20/10с на пиках/фоне для каждого химического элемента. Используемые стандарты: флюорит (F), лоренценит (Na), пироп (Mg), диопсид (Si, Ca), вадеит (K), рутил (Ti), синтетический $MnCO_3$ (Mn), гематит (Fe), синтетический $ZrSiO_4$ (Zr) и $LiNbO_3$ (Nb).

В таблице 1 приведены результаты химического анализа чирвинскиита. Принимая во внимание структурные данные, эмпирическую формулу чирвинскиита (на основе Si = 8 apfu (atoms per formula unit = атомов на формулу)) можно записать как $(Na_{9.81}Ca_{3.28}K_{0.01})_{\sum 13.10}(Fe_{0.72}Mn_{0.69}\square_{0.54}Mg_{0.05})_{\sum 2.00}(Ti_{1.81}Nb_{0.19})_{\sum 2.00}(Zr_{2.27}Ti_{0.63})_{\sum 2.90}(Si_2O_7)_4\{(OH)_{5.94}O_{3.09}F_{2.97}\}_{\sum 12.00}$. С учетом структурных данных упрощенная формула минерала может быть представлена в следующем виде:
$(Na,Ca)_{13}(Fe,Mn,\square)_2(Ti,Nb)_2(Zr,Ti)_3(Si_2O_7)_4(OH,O,F)_{12}$, или $A_{13}B_2C_2D_3(T_2O_7)_4X_{12}$, где A = Na, Ca, K; B = Fe, Mn, Mg, вакансия; C = Ti, Nb; D = Zr, Ti; T = Si; X = O, OH, F. Формула теоретического конечного члена тогда будет иметь вид:
$(Na_8Ca_5)Fe^{2+}_2Ti_2Zr_3(Si_2O_7)_4O_6(OH)_6$.

Несмотря на то, что железо преобладает в B позиции, марганец также является важным компонентом. Общее содержание Fe, Mn и Mg в чирвинскиите линейно уменьшается с увеличением содержания Ca (рис. 2а). Содержание Zr уменьшается с увеличением содержания Ti от Zr3Ti2 до Zr2Ti3 (рис. 2б). Поэтому основные изоморфные замещения в чирвинскиите могут быть представлены в следующем вид:

$Fe^{2+}_B \rightarrow Mn^{2+}_B$;
$2Na^{+}_A + (Fe, Mn, Mg)^{2+}_B \rightarrow 2Ca^{2+}_A + \square_B$;
$Zr^{4+}_D \rightarrow Ti^{4+}_D$.

В предельных случаях эти замещения могут привести к образованию следующих соединений: $(Na_8Ca_5)Mn_2Ti_2Zr_3(Si_2O_7)_4O_6(OH)_6$; $(Na_8Ca_5)\square_2Ti_2Zr_3(Si_2O_7)_4O_6(OH)_6$ и $(Na_8Ca_5)Fe_2Ti_5(Si_2O_7)_4O_6(OH)_6$.

Спектр комбинационного рассеяния чирвинскиита был получен с помощью Jobin-Yvon LabRam HR 800 спектрометра. Спектр комбинационного рассеяния чирвинскиита (рис. 3) содержит характерные полосы O–H валентных колебаний (табл. 2) в диапазоне от

2900 до 3600 см$^{-1}$. Интенсивные полосы при 607, 636 и 652, а также 330, 347w, 413w и 445 см$^{-1}$ можно отнести к асимметричным и симметричным модам деформационных колебаний Si–O–Si и O–Si–O в Si_2O_7 –группах. Полосы, наблюдаемые в диапазонах от 900 до 1000 и от 700 до 850 см$^{-1}$, могут быть связаны с асимметричными и симметричными валентным колебаниями тех же связей (Yadav & Singh, 2015, Galuskin et al., 2012). Полосы при 481c, 497, 538, 593, 177 и 196 см$^{-1}$ относятся к валентным и деформационным колебаниям связей Ti–O, Zr–O, Mn–O и Fe–O в соответствующих катион-центрированных октаэдрах (Yakovenchuk et al., 2014, Frost et al. 2014). Линии спектра при 233, 256c, 272, 289 и 303 см$^{-1}$ соответствуют валентным/деформационным колебаниям связей Ca–O и Na–O координационных полиэдров Ca(Na)O8 и Ca(Na)O7. Полосы дальше 150 см$^{-1}$ могут быть отнесены к колебаниям решетки. Отсутствие полос поглощения в диапазоне от 1100 до 1650 см$^{-1}$ свидетельствует об отсутствии борсодержащих групп и молекул воды. Расстояния $d_{расч}$ (O…O), рассчитанные по формуле Либовитски (Libowitzky, 1999) для пиков при 3554, 3504, 3073 и 2918 см$^{-1}$, равны 3.32, 3.21, 2.97 и 2.94 (Å) соответственно. Полоса при 3554 см$^{-1}$ ($d_{расч}$ = 3.32 Å) соответствует связи X(18)···O(15). Соответствующее O···O расстояние по структурным данным составляет 3.282 Å. Полоса при 3504 см$^{-1}$ ($d_{расч}$ = 3.21 Å) может быть связана с O···O расстояниями соответствующими слабым водородным связям: 3.205 Å для X(18)···O(8) и 3.206 Å для X(19)···O(12), соответственно. Полосы при 3073 и 2918 см$^{-1}$ (d_{calc} = 2.97 и 2.94 Å) могут быть связаны с короткими контактами X(16)···O(12) и X(16)···O(8), с соответствующими расстояниями в структуре 2.710 и 2.736 Å. Эти две полосы также могут быть связаны с органической примесью.

Порошковая рентгенограмма чирвинскиита была получена с использованием Rigaku R-AXIS RAPID II дифрактометра, оснащенного плоскостным цилиндрическим детектором (геометрия Дебая-Шеррера, d = 127.4 мм, CoK-излучение). Данные были обработаны с использованием программного пакета OSC2XRD (Бритвин и др., 2017). Параметры элементарной ячейки были определены из скорректированной порошковой дифрактограммы уточнением Ритвельда с использованием программы Topas (Bruker AXS, 2009). Параметры элементарной ячейки, определенные по порошковым данным (табл. 3): 7.0485(6), b = 9.8557(8), c = 12.2233(8) Å, α = 77.95(1), β = 82.05(1), γ = 90.03(1)°, V = 822.1(1) Å^3, Z = 1, и хорошо согласуются с монокристальными данными. Наиболее сильные линии [перечислены как d в Å (I) (hkl)] следующие: 7.00(34)(100), 5.907(17)(002), 3.956(23)(013), 3.416(33)(023), 2.886(57)(132), 2.796(100)(024), 1.7407(25)(402) и 1.6461(16)(037).

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов проводилось с помощью дифрактометра Bruker Kappa APEX DUO, работающего при 45 кВ и 0,6 мА и оснащенного CCD детектором с использованием монохроматического рентгеновского излучения MoKα.

Интенсивности были скорректированы с использованием программного обеспечения Bruker APEX2 (Bruker-AXS, 2014). Также была применена полуэмпирическая поправка на поглощение, основанная на интенсивностях эквивалентных отражений (SADABS, Sheldrick, 2008). Структура была решена и уточнена с помощью программного пакета ShelX (Sheldrick, 2008; Sheldrick, 2015) инкорпорированного в оболочку Olex2 (Dolomanov et al., 2009) до R_1 = 0.0736 для 3826 независимых отражений с $F^2 > 4\sigma(F^2)$. Заселенности катионных позиций рассчитывались по экспериментальным структурным данным с учетом данных химического состава. Кристаллографические данные, информация о сборе данных и детали уточнения структуры приведены в таблице 4; заселенности, координаты атомов, суммы валентностей связей, экспериментальные и расчетные рассеивающие способности позиций, и параметры смещения атомов в таблицах 5 и 6; основные межатомные расстояния в таблице 7.

Упрощенная формула чирвинскиита имеет вид $A_{13}B_2C_2D_3(T_2O_7)_4X_{12}Y_2$, где *A* = Na, Ca, K; *B* = Fe, Mn, Mg, вакансия; *C* = Ti, Nb; *D* = Zr, Ti; *T* = Si; *X* = O, OH, F. Обнаруживается семь неэквивалентных позиций *A* (табл. 5, рис. 4) с координацией, варьирующейся от 6 (*A4*) и 7 (*A3*, *A5*, *A6*) до 8 (*A1*, *A2*, *A7*) (табл. 7) со средним значением длины связи <*A*-φ> (φ = O, OH) от 2.369 до 2.520 Å. При этом позиция *A1* полностью заселена кальцием, а *A4* натрием, тогда как другие пять позиций *A* имеют смешанную Na-Ca заселенность с различными соотношениями Na:Ca (табл. 5). Позиции *A2* и *A7* преимущественно заняты Ca, тогда как Na преобладает в *A3*, *A5* и *A6*. Позиция *B* доминантно заселена Fe, хотя она также содержит значительное количество Mn. Позиция *B* имеет октаэдрическую координацию со средней длиной связи <*B*-*φ*>, равной 2.237 Å. Октаэдрическая позиция *C* заселена Ti с незначительной примесью Nb со средней длиной связи <*C*-*φ*> 2.011 Å. Октаэдры CO_6 сильно искажены из-за электронного эффекта Яна-Теллера второго порядка (Kunz and Brown, 1994): имеется одна короткая (1.813 Å) и одна длинная (2.209 Å) апикальные связи *C*-*φ* и четыре промежуточные (1.988-2.031 Å) экваториальные связи *C*-O (табл. 7). Две октаэдрические *D* позиции, *D1* и *D2*, преимущественно заселены Zr. *D* октаэдры имеют почти правильную форму со средними расстояниями <*D1*-*φ*> и <*D2*-*φ*>, равными 2.071 и 2.082 Å соответственно. Четыре *T*, позиции заселены Si, имеют тетраэдрическую координацию со средней длиной связи <*T*-O> в диапазоне от 1.611 до 1.617 Å. *T*-O-*T* мостиковые связи в Si_2O_7 группах почти линейные с углами *T1*-O4-*T2* = 166° и *T3*-O11-*T4* = 175°.

Выделяется шесть смешанных анионных позиций *X15*-*X20*, не связанных с Si и занятых O, OH и F в различных пропорциях. Принимая во внимание суммы валентностей связей и локальную координацию можно предположить, что *X15*, *X17* и *X20* заселены

анионами O^{2-} и F^{-}, тогда как гидроксильные группы доминируют в позициях *X16, X18* и *X19* (табл. 5). Для формулы идеального конечного члена ряда количество O и OH/F должно быть одинаковым, что приводит к составу $Na_8Ca_5Fe_2Ti_2Zr_3(Si_2O_7)_4$.

Чирвинскиит относится к новому типу структур Ti-Zr дисиликатов. Его кристаллическая структура может быть описана в модульных терминах, принятых для минералов группы вёлерита (Merlino and Perchiazzi, 1988; Biagioni et al., 2012). С этой точки зрения кристаллическая структура чирвинскиита состоит из октаэдрических «стенок» и диортогрупп Si_2O_7 (рис. 5). Следует отметить, что это описание действительно в том случае, когда учитываются только связи *A*-O короче 2.6 Å, при этом координация позиций *A* может рассматриваться как октаэдрическая. Существует три вида «стенок», состоящих из четырех-, трех- и пяти реберносвязанных цепочек октаэдров (рис. 6). «Стенки» из трех- и пятичленных октаэдрических цепочек имеют общую цепочку из реберносвязанных октаэдров, образуя непрерывный слой с зигзагообразным сечением, параллельным (001). Четырехчленные «стенки» связаны с этими слоями через общие *X15* вершины и посредством дисиликатных групп. Каждая Si_2O_7 группа связана с тремя смежными октаэдрическими «стенками».

Кристаллическая структура чирвинскиита, рассматриваемая в этом аспекте, относится к новому типу так называемых «обойных» (wallpaper) структур, которые распространены у боратов (Moore and Araki, 1974; Grice et al., 1999). Еще в 1976 году Н.В. Белов (Белов, 1976) замечал, что бораты с «обойными» структурами и силикаты группы вёлерита-куспидина имеют много общего с точки зрения структурной минералогии. Таким образом, чирвинскиит может быть описан как новый тип титано- цирконо- соросиликата с «обойной» структурой. Его упрощенная структурная формула $Na_8Ca_5(Fe,Mn)_2Ti_2(Zr,Ti)_3(Si_2O_7)_4O_6(OH)_6$ хорошо согласуется с упрощенной формулой, определенной по данным химического анализа.

По всей видимости, чирвинскиит может содержать некоторую дополнительную неструктурную молекулярную H_2O, которая обнаруживается методом Пенфилда. Однако по аналогии с подобными минералами (такими как мурманит, селивановаит и.т.д.) в кристаллохимической формуле чирвинскиита эта H_2O не учитывается. Чирвинскиит относится к новому структурному типу минералов и неорганических соединений. Родственные структуры — это структуры минералов группы вёлерита и других титаносиликатов с октаэдрическими «стенками».

Исследованный нами образец чирвинскиит является Fe-доминантым (по отношению к *B* позиции). Однако большое содержание Mn и Ca в некоторых зернах позволяет

прогнозировать существование Mn-доминантного и вакантно-доминантного аналогов чирвинскиита.

Таблица 1. Химический состав чирвинскиита.

wt%	Среднее значение	Минимальное значение	Максимальное значение
H_2O *,	3.14		
F	3.32	3.12	3.52
Na_2O	17.85	16.90	20.59
MgO	0.13	0.00	0.29
SiO_2	28.22	27.76	29.44
K_2O	0.03	0.00	0.05
CaO	10.80	10.21	11.36
TiO_2	11.46	9.79	12.80
MnO	2.87	2.17	3.89
FeO	3.03	2.32	3.99
ZrO_2	16.43	13.63	19.43
Nb_2O_5	1.46	0.88	2.06
F=O	−1.40		
Всего	97.34		

* количество H_2O указано согласно структурным данным

Таблица 2. Спектр комбинационного рассеяния (КР) чирвинскиита.

Сдвиг, cm^{-1}	Отнесение	Тип колебаний
2918, 3073, 3054sh, 3554	OH	v_1
704s, 729sh, 802, 848	Si_2O_7	v_1
898, 924sh, 960, 997	Si_2O_7	v_3
330, 347w, 413w, 445	Si_2O_7	v_2
607, 636s, 652	Si_2O_7	v_4
481s, 497, 538, 593	MeO_6	v_1, v_2
177, 196	MeO_6	v_3, v_4
233, 256s, 272, 289, 303	MeO_7; MeO_8	v_1, v_2
91s, 123, 145		колебания решетки

sh = плечо; s = сильная полоса; w = слабая полоса

Таблица 3. Порошковая рентгенограмма чирвинскиита.

$I_{изм}$	$d_{изм,}$ Å	$d_{расч,}$ Å	*hkl*	$I_{изм}$	$d_{изм,}$ Å	$d_{расч,}$ Å	*hkl*
5	11.86	11.83	001	2	2.382	2.381	134
5	9.67	9.63	010	12	2.326	2.327	025
2	8.40	8.39	011	2	2.276	2.277	302
34	**7.00**	**6.98**	**100**	9	2.193	2.195	-115
2	6.41	6.42	101	4	2.131	2.132	035
17	**5.907**	**5.916**	**002**	5	2.109	2.107	-233
1	5.197	5.179	-111	9	2.018	2.018	016
9	4.844	4.832	021	2	2.007	2.004	-2-32
6	4.632	4.638	-1-11	3	1.9878	1.9846	2-15
3	4.222	4.228	-102	8	1.9677	1.9664	0-25
5	4.139	4.137	-112	3	1.9275	1.9268	050
15	4.039	4.024	121	3	1.9029	1.8985	-151
23	**3.956**	**3.955**	**013**	11	1.8610	1.8617	216
1	3.724	3.718	122	7	1.7670	1.7651	154
5	3.656	3.651	-1-12	6	1.7528	1.7514	-2-15
2	3.489	3.489	200	**25**	**1.7407**	**1.7413**	**402**
33	**3.416**	**3.427**	**023**	2	1.6927	1.6927	-341

7	3.245	3.243	-103	1	1.6814	1.6833	-411
3	3.212	3.210	202	1	1.6722	1.6712	3-41
2	3.143	3.140	-211	**16**	**1.6461**	**1.6458**	**037**
11	3.012	3.012	014	2	1.6260	1.6262	-146
6	2.985	2.982	-2-11	4	1.6117	1.6144	14-4
4	2.932	2.941	-1-22	7	1.6041	1.6057	060
57	**2.886**	**2.890**	**132**	6	1.5724	1.5727	-315
100	**2.796**	**2.798**	**024**	6	1.5536	1.5528	30-5
3	2.706	2.708	124	4	1.5475	1.5461	33-3
2	2.637	2.632	-2-12	6	1.4943	1.4961	-3-42
7	2.614	2.618	2-13	13	1.4854	1.4849	4-24
4	2.588	2.589	-222	7	1.4677	1.4676	4-15
2	2.522	2.531	-133	1	1.4382	1.4368	-20-8
12	2.451	2.448	034	1	1.4182	1.4187	-31-7
9	2.413	2.415	042	6	1.3974	1.3982	4-25

Таблица 4. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры чирвинскиита.

Сингония	триклинная
Пр. гр.	*P*-1
a, Å	7.0477(5)
b, Å	9.8725(5)
c, Å	12.2204(9)
α, °	77.995(5)
β, °	82.057(6)
γ, °	89.988(5)
V, Å^3	823.35(9)
Z	1
D_{calc}, g/cm^3	3.332
μ, mm^1	3.260
F(000)	802.0
Излучение	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ диапазон, °	3.442 to 57.998
h, k, l диапазон	-9 ≤ h ≤ 9, -13 ≤ k ≤ 13, -11 ≤ l ≤ 16
Всего рефлексов	11456
Независимых рефлексов	4394 [R_{int} = 0.0384, R_{sigma} = 0.0345]
Независимых рефлексов/ограничений/уточняемые параметры	4394/0/319
GoF	1.111
R факторы [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.0736, wR_2 = 0.2016
R факторы [все данные]	R_1 = 0.0813, wR_2 = 0.2067
ρ_{max}, ρ_{min}, e·Å^{-3}	2.23/-1.47

Таблица 5. Координаты, заселенность позиций, суммы валентностей связей (BVS), экспериментальные (SSFexp) и расчётные (SSFcalc) рассеивающие способности позиций и эквивалентные тепловые параметры атомов ($Å^2 \times 10^3$).

	x	*y*	*z*	Заселенность	SSF_{exp} (e^-)	SSF_{calc} (e^-)	BVS*	U^{iso}
*A*1	-0.0800(2)	0.9365(1)	0.3232(1)	Ca	20.00	20.00	2.37	13.7(3)
*A*2	-0.0613(3)	0.4585(2)	0.2439(2)	$Ca_{0.59}Na_{0.41}$	16.31	16.31	1.96 [2.35]	16.0(7)
*A*3	-0.1393(4)	0.3604(2)	0.5589(2)	$Na_{0.78}Ca_{0.22}$	12.98	12.98	1.46 [1.32]	17.3(10)
*A*4	-0.2550(4)	0.5007(3)	-0.0016(2)	Na	11.00	11.00	1.32	19.9(7)
*A*5	-0.2851(3)	0.2105(2)	0.1348(2)	$Na_{0.77}Ca_{0.23}$	14.27	14.27	1.51 [1.36]	14.6(10)
*A*6	0.2193(4)	0.2111(3)	0.1328(2)	$Na_{0.90}Ca_{0.10}$	11.90	11.90	1.38 [1.32]	15.2(11)
*A*7	0	0	0	$Ca_{0.54}Na_{0.46}$	15.86	15.86	1.82 [2.24]	18.3(11)
*B***	-0.3655(2)	0.6437(1)	0.4443(1)	$Fe_{0.36}Mn_{0.345}$ $□_{0.27}Mg_{0.025}$	20.80	18.29	2.17	11.1(4)
C	0.5607(2)	0.5380(1)	0.74501(9)	$Ti_{0.94}Nb_{0.06}$	23.14	23.14	3.76 [3.71]	8.9(4)
*D*1	0.5	0	0	$Zr_{0.53}Ti_{0.47}$	31.54	31.54	3.58 [4.17]	8.1(4)
*D*2	0.5777(1)	0.06435(8)	0.68359(6)	$Zr_{0.58}Ti_{0.42}$	32.44	32.44	3.59 [4.12]	8.2(3)
*T*1	0.2745(3)	0.2522(2)	0.8359(2)	Si	14.00	14.00	4.09	8.9(4)
*T*2	0.8063(3)	0.2503(2)	0.8348(2)	Si	14.00	14.00	4.10	8.4(4)
*T*3	0.3281(3)	0.8055(2)	0.6049(2)	Si	14.00	14.00	4.15	12.5(4)
*T*4	-0.1382(3)	0.8016(2)	0.6059(2)	Si	14.00	14.00	4.15	9.2(4)
O1	0.3024(9)	0.1492(6)	0.9513(4)	O	8.00	8.00	2.04 [2.17]	19.3(11)
O2	0.3360(9)	0.4102(6)	0.8257(5)	O	8.00	8.00	2.02 [2.05]	23.1(12)
O3	0.3512(9)	0.1947(5)	0.7235(4)	O	8.00	8.00	2.00 [2.06]	19.0(11)
O4	0.039(1)	0.2577(7)	0.8365(6)	O	8.00	8.00	2.08 [2.11]	32.5(14)
O5	0.7206(8)	0.1492(6)	0.9520(4)	O	8.00	8.00	2.01 [2.13]	18.5(11)
O6	0.7874(8)	0.1889(5)	0.7244(4)	O	8.00	8.00	2.10 [2.17]	17.0(11)
O7	0.7468(9)	0.4085(6)	0.8230(5)	O	8.00	8.00	1.98 [2.01]	23.6(12)
O8	0.3643(9)	0.6787(5)	0.7045(5)	O	8.00	8.00	2.10 [2.11]	22.0(12)
O9	0.3743(9)	0.9497(6)	0.6342(5)	O	8.00	8.00	2.11 [2.21]	22.9(12)
O10	0.3976(8)	0.7876(5)	0.4788(4)	O	8.00	8.00	1.96 [1.99]	15.4(10)
O11	0.0896(9)	0.8051(8)	0.6215(6)	O	8.00	8.00	2.10 [2.11]	35.1(15)
O12	-0.2231(9)	0.6766(6)	0.7078(5)	O	8.00	8.00	2.08 [2.10]	23.2(12)
O13	-0.200(1)	0.9498(6)	0.6309(5)	O	8.00	8.00	2.01 [2.10]	26.0(13)
O14	-0.149(1)	0.7765(6)	0.4828(5)	O	8.00	8.00	2.10 [2.05]	25.0(13)
*X*15	0.5817(8)	0.4853(6)	0.6104(4)	$O_{0.70}(OH)_{0.30}$	8.00	8.30	1.76 [1.68]	19.2(11)
*X*16	0.5228(6)	0.6215(4)	0.9006(4)	(OH)	8.00	8.00	1.32 [1.28]	6.2(8)
*X*17	0.5369(7)	0.9556(5)	0.8415(4)	$O_{0.89}(OH)_{0.11}$	8.00	8.11	1.83 [2.03]	15.8(10)
*X*18	-0.1189(8)	0.5239(5)	0.3995(4)	$(OH)_{0.90}O_{0.10}$	8.00	8.00	1.48 [1.51]	14.3(10)
*X*19	-0.0248(7)	0.3710(4)	0.0870(4)	$(OH)_{0.95}O_{0.05}$	8.00	8.00	1.34 [1.39]	9.4(9)
*X*20	-0.0394(6)	0.0669(5)	0.1592(4)	$O_{0.70}(OH)_{0.30}$	8.00	8.30	1.76 [1.83]	8.1(8)

* параметры валентностей связей взяты согласно Brese and O'Keeffe, 1991; значения в скобках [] приведены для теоретического конечного члена ряда с формулой $Na_8Ca_5Fe_2Ti_2Zr_3(Si_2O_7)_4O_6(OH)_6 \cdot 2H_2O$

** *B* – заселенность рассчитана на основе данных химического анализа

Таблица 6. Анизотропные тепловые параметры (Å^2) для атомов в структуре чирвинскиита.

	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
A1	0.0167(7)	0.0087(6)	0.0139(7)	0.0010(5)	-0.0015(5)	0.0011(5)
A2	0.0204(11)	0.0103(10)	0.0175(11)	-0.0016(7)	-0.0052(7)	0.0007(6)
A3	0.0229(16)	0.0116(14)	0.0149(14)	0.0018(9)	-0.0006(9)	0.0022(9)
A4	0.0230(16)	0.0207(16)	0.0148(15)	-0.0015(12)	-0.0021(12)	0.0005(13)
A5	0.0153(14)	0.0126(13)	0.0169(14)	-0.0056(9)	-0.0022(9)	0.0005(8)
A6	0.0178(17)	0.0125(15)	0.0173(16)	-0.0072(10)	-0.0031(10)	0.0018(10)
A7	0.0240(17)	0.0151(15)	0.0150(15)	-0.002(1)	-0.0025(10)	0.0024(10)
B	0.0137(7)	0.0088(6)	0.0107(6)	-0.0009(4)	-0.0028(4)	-0.0004(4)
C	0.0112(6)	0.0048(5)	0.0097(6)	0.0007(4)	-0.0017(4)	0.0006(4)
D1	0.0091(6)	0.0051(6)	0.0093(6)	0.0007(4)	-0.0019(4)	0.0003(4)
D2	0.0100(4)	0.0050(4)	0.0099(4)	-0.0020(3)	-0.0021(3)	0.0004(3)
T1	0.0158(9)	0.035(7)	0.0069(8)	0.0000(6)	-0.0008(6)	-0.0003(6)
T2	0.0137(8)	0.046(7)	0.0065(8)	-0.0004(6)	-0.0013(6)	0.0009(6)
T3	0.023(1)	0.056(8)	0.0091(8)	-0.0017(6)	-0.0022(7)	0.0011(7)
T4	0.0143(9)	0.048(7)	0.0090(8)	-0.0018(6)	-0.0030(6)	0.0020(6)
O1	0.033(3)	0.017(2)	0.008(2)	-0.0018(18)	-0.001(2)	0.004(2)
O2	0.038(3)	0.014(2)	0.017(3)	-0.003(2)	-0.005(2)	-0.002(2)
O3	0.034(3)	0.014(2)	0.009(2)	-0.0016(18)	-0.001(2)	0.002(2)
O4	0.027(3)	0.037(4)	0.035(3)	-0.008(3)	-0.008(3)	0.001(3)
O5	0.029(3)	0.019(3)	0.007(2)	-0.0016(18)	0.0000(2)	-0.003(2)
O6	0.029(3)	0.011(2)	0.011(2)	-0.0034(18)	-0.003(2)	-0.002(2)
O7	0.036(3)	0.014(2)	0.020(3)	-0.004(2)	-0.003(2)	0.002(2)
O8	0.042(4)	0.009(2)	0.015(2)	-0.0014(19)	-0.007(2)	0.008(2)
O9	0.037(3)	0.011(2)	0.022(3)	-0.006(2)	-0.004(2)	-0.004(2)
O10	0.025(3)	0.013(2)	0.007(2)	-0.0023(17)	0.0031(19)	-0.0040(19)
O11	0.020(3)	0.045(4)	0.039(4)	-0.008(3)	-0.004(3)	0.003(3)
O12	0.037(3)	0.012(2)	0.018(3)	-0.001(2)	0.0000(2)	-0.005(2)
O13	0.042(4)	0.014(3)	0.024(3)	-0.006(2)	-0.008(3)	0.005(2)
O14	0.045(4)	0.019(3)	0.012(2)	-0.005(2)	-0.006(2)	0.001(2)
X15	0.026(3)	0.017(3)	0.013(2)	-0.0026(19)	0.001(2)	0.005(2)
X16	0.009(2)	0.0025(18)	0.0059(19)	0.0023(15)	-0.0006(15)	-0.0009(15)
X17	0.012(2)	0.015(2)	0.019(2)	0.0006(19)	-0.0041(19)	-0.0011(18)
X18	0.025(3)	0.010(2)	0.008(2)	-0.0024(17)	-0.0007(18)	-0.0008(19)
X19	0.014(2)	0.0021(19)	0.011(2)	0.0018(16)	-0.0028(17)	-0.0007(16)
X20	0.008(2)	0.008(2)	0.007(2)	0.0023(16)	-0.0015(16)	-0.0007(16)

Таблица 7. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре чирвинскиита.

B	O3[4]	2.310(5)	*T2*	O4	1.643(7)	*A3*	O6[5]	2.348(6)
B	O10[5]	2.245(6)	*T2*	O5	1.606(5)	*A3*	O10[2]	2.484(6)
B	O14	2.174(6)	*T2*	O6	1.612(5)	*A3*	O11[2]	2.990(8)
B	*X15*[2]	2.242(6)	*T2*	O7	1.599(6)	*A3*	O14[2]	2.493(7)
B	*X15*[5]	2.275(5)		<*T2*-O>	1.615	*A3*	*X*15[5]	2.400(6)
B	*X18*	2.173(5)				*A3*	*X18*	2.243(5)
	<*B1*-*φ**>	2.237	*T3*	O8	1.602(6)	*A3*	*X18*[2]	2.318(6)
			T3	O9	1.583(5)		<*A3*-*φ*>	2.468
C	O2[5]	2.031(6)	*T3*	O10	1.597(5)			
C	O7	2.025(6)	*T3*	O11	1.665(7)	*A4*	O2[4]	2.484(6)
C	O8	1.998(6)		<*T3*-O>	1.612	*A4*	O7[21]	2.496(6)
C	O12[11]	1.988(6)				*A4*	*X*[2]	2.298(5)
C	*X15*	1.813(5)	*T4*	O11	1.644(7)	*A4*	*X*[21]	2.286(5)
C	*X16*	2.209(4)	*T4*	O12	1.607(6)	*A4*	*X19*	2.313(6)
	<*C1*-*φ*>	2.011	*T4*	O13	1.604(6)	*A4*	*X19*[20]	2.338(5)
			T4	O14	1.587(6)		<*A4*-*φ*>	2.369
D1	O1[5]	2.080(6)		<*T4*-O>	1.611			
D1	O1[6]	2.080(6)				*A5*	O5[18]	2.428(6)
D1	O5[7]	2.078(6)	*A1*	O3[4]	2.503(6)	*A5*	O8[13]	2.440(6)
D1	O5	2.078(6)	*A1*	O4[4]	2.994(7)	*A5*	O9[13]	2.919(6)
D1	*X17*[8]	2.055(5)	*A1*	O6[4]	2.468(6)	*A5*	*X16*[13]	2.376(5)
D1	*X17*[9]	2.055(5)	*A1*	O9[13]	2.404(6)	*A5*	*X17*[13]	2.363(6)
	<*D1*-*φ*>	2.071	*A1*	O11[13]	2.770(8)	*A5*	*X19*[16]	2.353(5)
			A1	O13[13]	2.458(7)	*A5*	*X20*	2.250(5)
D2	O3[15]	2.118(6)	*A1*	O14	2.234(6)		<*A5*-*φ*>	2.447
D2	O6[16]	2.098(5)	*A1*	*X20*	2.127(5)			
D2	O9	2.056(6)		<*A1*-*φ*>	2.495	*A6*	O1[18]	2.417(6)
D2	O10[12]	2.192(5)				*A6*	O12[13]	2.437(6)
D2	O13[11]	2.041(6)	*A2*	O2[4]	2.479(7)	*A6*	O13[13]	2.977(7)
D2	*X17*	1.986(5)	*A2*	O4[4]	2.766(7)	*A6*	*X16*[12]	2.391(5)
	<*D2*-*φ*>	2.082	*A2*	O7[4]	2.522(7)	*A6*	*X17*[12]	2.386(6)
			A2	O8[2]	2.463(7)	*A6*	*X19*[16]	2.379(5)
T1	O1	1.593(5)	*A2*	O11[2]	2.766(8)	*A6*	*X20*	2.259(5)
T1	O2	1.594(6)	*A2*	O12[2]	2.479(7)		<*A6*-*φ*>	2.464
T1	O3	1.619(5)	*A2*	*X18*	2.120(5)			
T1	O4	1.662(7)	*A2*	*X19*	2.246(5)	*A7*	O1[18]	2.521(6)
	<*T1*-O>	1.617		<*A2*-*φ*>	2.480	*A7*	O1[4]	2.521(6)
						A7	O4[18]	2.876(7)
						A7	O4[4]	2.876(7)
						A7	O5[18]	2.520(6)
						A7	O5[4]	2.520(6)
						A7	*X20*[19]	2.164(4)
						A7	*X20*	2.164(4)
							<*A7*-*φ*>	2.520

[1]1+X,-1+Y,1+Z; [2]-X,1-Y,1-Z; [3]+X,-1+Y,1+Z; [4]1-X,1-Y,1-Z; [5]-1+X,+Y,+Z; [6]2-X,-Y,2-Z; [7]1-X,-Y,2-Z; [8]+X,-1+Y,+Z; [9]1-X,1-Y,2-Z; [10]1+X,+Y,1+Z; [11]1+X,+Y,+Z; [12]1-X,2-Y,1-Z; [13]-X,2-Y,1-Z; [14]1+X,1+Y,+Z; [15]-1+X,1+Y,+Z; [16]+X,1+Y,+Z; [17]-1-X,1-Y,1-Z; [18]-1+X,1+Y,-1+Z; [19]-X,2-Y,-Z; [20]-X,1-Y,-Z; [21]-1+X,+Y,-1+Z; [22]+X,1+Y,-1+Z; [23]1+X,-1+Y,+Z

[*]*φ* = O, OH

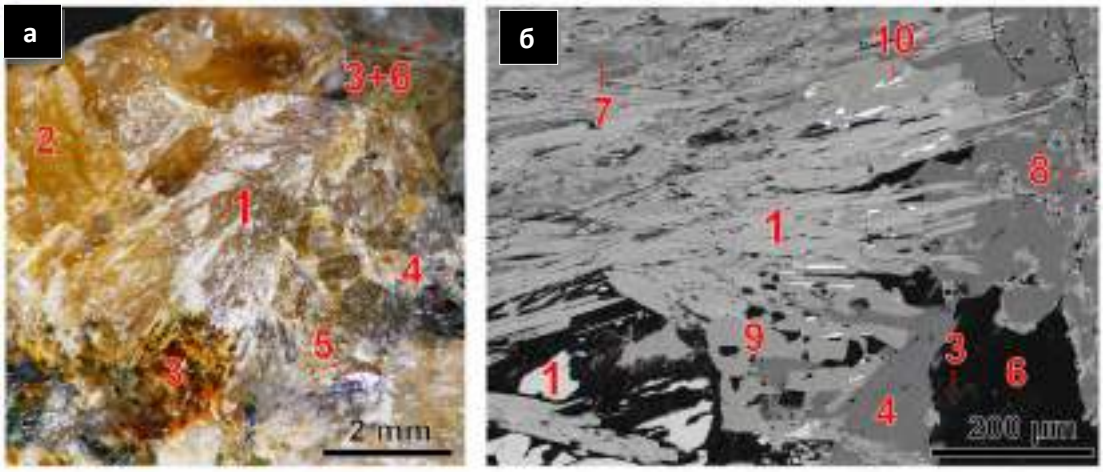


Рис. 1. Радиальные агрегаты чирвинскиита [1] (а) и изображение таких агрегатов в обратно-рассеянных электронах (б). [2] — фторапатит, [3] — альбит, [4] — эгирин, [5] — молибденит, [6] — натролит, [7] — l лоренценит, [8] — эвдиалит, [9] — паракелдышит, [10] — фторкальциопирохлор.

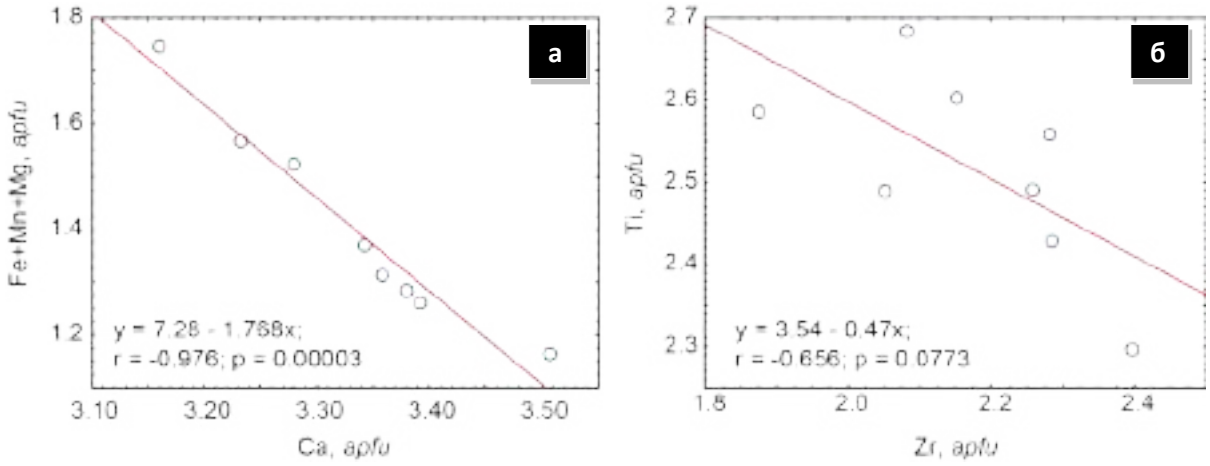


Рис. 2. Соотношение катионов в структурных позициях**:** *B* (а) и *C-D* (б).

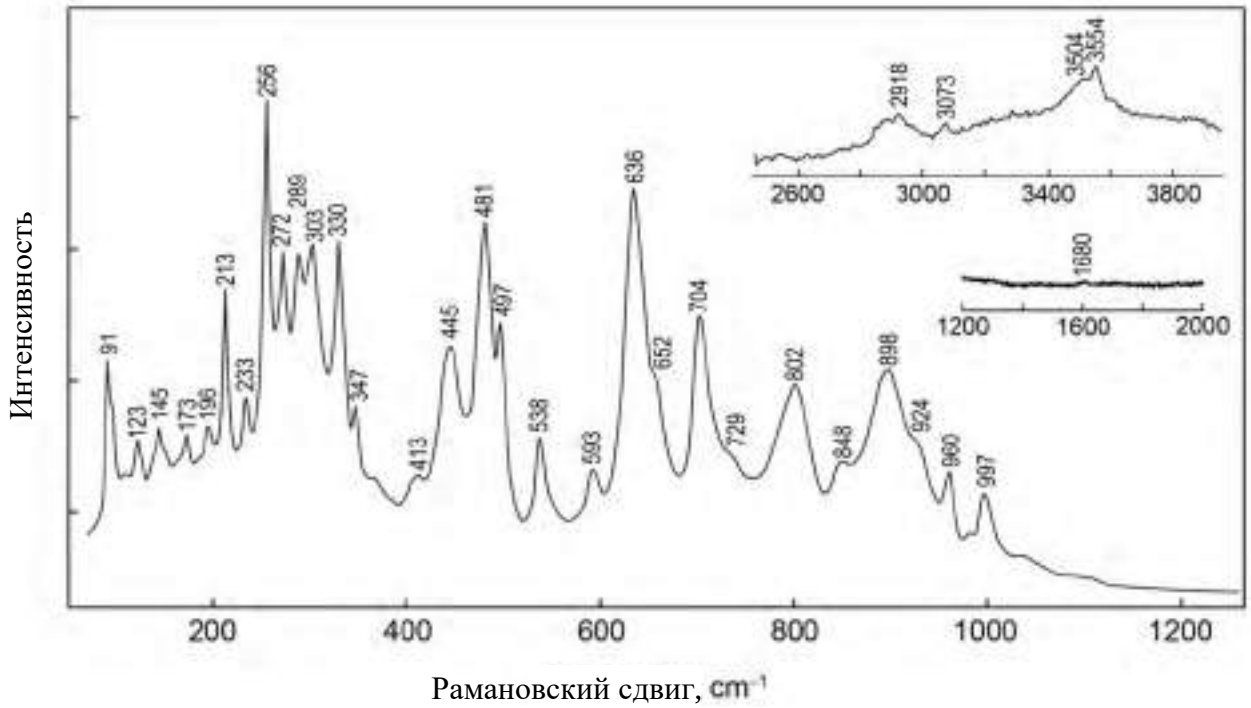


Рис. 3. КР-спектр чирвинскиита.

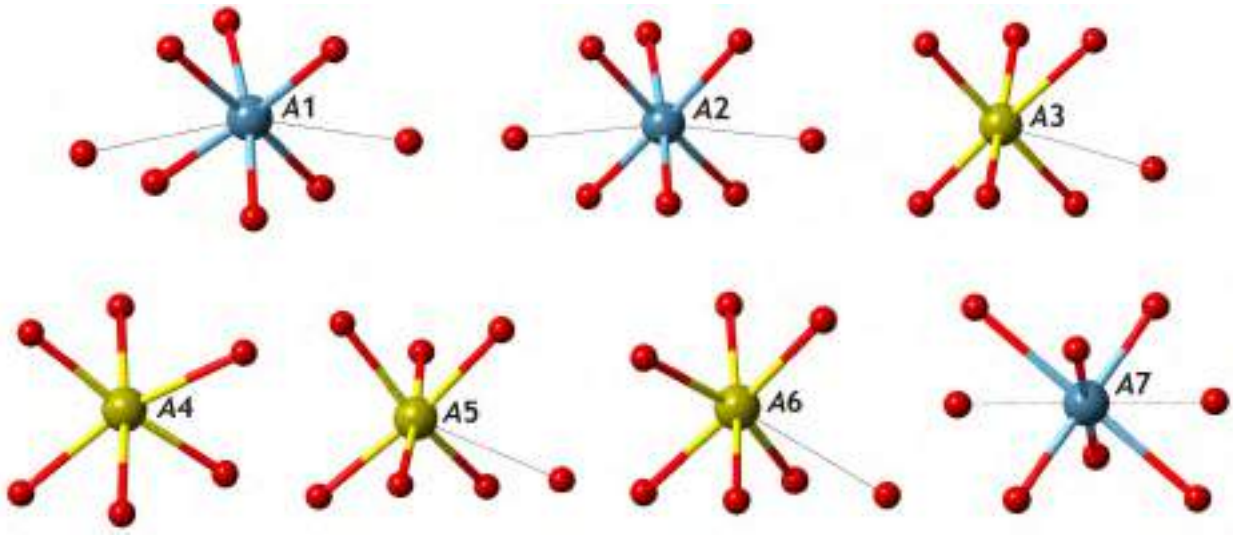


Рис. 4. Координация *A*-катионов в кристаллической структуре чирвинскиита. *A*-O связи длиннее чем 2.6 Å показаны тонкими серыми линиями. Легенда: Ca = голубой, Na = желтый, O = красный.

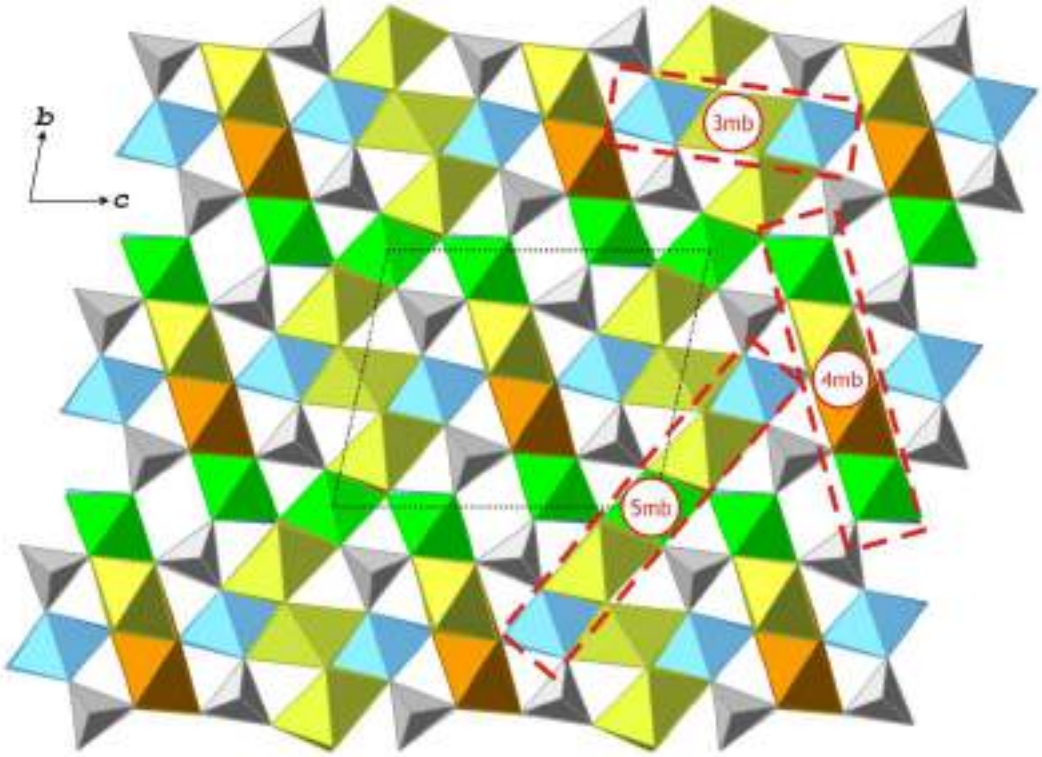


Рис. 5. Кристаллическая структура чирвинскиита. Красным пунктиром обозначены октаэдрические «стенки» шириной в 3, 4 и 5 цепочек (3mb, 4mb, 5mb соответственно). Легенда: Ca полиэдры = голубые, Fe полиэдры = коричневые, Na полиэдры = желтые, Zr полиэдры = зеленые, Si тетраэдры = серые.

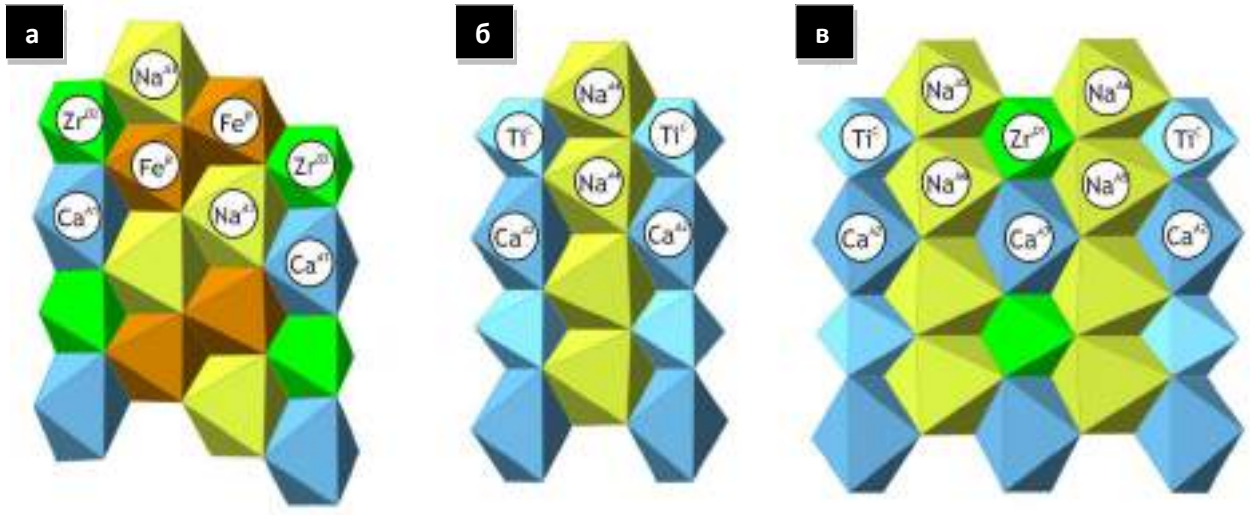


Рис. 6. Три типа октаэдрических «стенок» в структуре чирвинскиита: 4-х (а), 3-х (б) и 5-и (в) - членные. Легенда: см. рис. 5.

1.2.Кристаллохимические особенности нового минерала чильманита-Ce, $Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2(H_2O)$

Чильманит-(Ce), $Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2(H_2O)$ является катион-дефицитным аналогом тундрита-(Ce), $Na_2Ce_2TiO_2(SiO_4)(CO_3)_2$, редкого гетерофиллосиликата, обнаруженного Семеновым (1963) в Ловозерском щелочном массиве. Позже тундрит-(Ce) был описан Шлюковой с соавторами (1973) в щелочных пегматитах фенитизированных метавулканических пород у подножия горы Чильман Хибинского массива, в той же местности, что и чильманит-(Ce), который впервые был обнаружен и описан в арфведсонит-эгирин-микроклиновой жиле метавулканических пород зеленокаменного пояса Имандра-Варзуга (Yakovenchuk et al., 2005). Как и тундрит-(Ce) минерал является продуктом низкотемпературного гидротермального изменения ринкита и лопарита-(Ce). Срастания с тундритом-(Ce) весьма типичны, однако нет никаких свидетельств преобразования одного минерала в другой. Голотипный образец чильманита-(Ce) хранится в коллекциях Минералогического музея Санкт-Петербургского государственного университета (1/19598) и в Геолого-минералогическом музее Геологического института Кольского научного центра (ГИМ 6790).

Чильманит-(Ce) встречается в виде коричневых сферолитов (диаметром до 2 см) и снопообразных агрегатов призматических кристаллов диаметром до 0.5 мм, вытянутых вдоль [001] и уплощенных по {010}.

Химический состав чильманита-(Ce) и сосуществующего тундрита-(Ce) был определен с помощью волнодисперсионного спектрометра на рентгеновском микроанализаторе Cameca MS-46 (Геологический институт, КНЦ РАН, Апатиты), работающем при напряжении 20 кВ, ток зонда 20-30 нА, с диаметром пучка 10 мм. Используемые стандарты: лоренценит (Na, Ti), пироп (Al), диопсид (Si), фторапатит (Ca), синтетический $MnCO_3$ (Mn), гематит (Fe), синтетический ZnO (Zn), металлический ниобий (Nb), синтетический $LaCeS_2$ (La, Ce), синтетический $LiPr(WO_4)_2$ (Pr), синтетический $LiNd(MoO_4)_2$ (Nd), синтетический $LiSm(MoO_4)_2$ (Sm), синтетический $LiEu(MoO_4)_2$ (Eu), синтетический $LiGd(MoO_4)_2$ (Gd) и синтетический $LiDy(WO_4)_2$ (Dy). Содержание H_2O и CO_2 было определено по методу Пенфилда (Sandell, 1951) и методом мокрой химии соответственно. В таблице 8 представлены усреднённый данные для восьми различных образцов чильманита-(Ce) и тундрита-(Ce). Кристаллы, как правило, химически однородны с небольшими колебаниями в содержании Na и Ca. По данным химического анализа, учитывая рентгеноструктурные данные и данные ИК-спектроскопии формулу чильманита-(Ce) можно записать в следующем виде:

$(Ca_{0.16}Na_{0.11}Mn_{0.02})_{\Sigma=0.29}[(Ce_{0.98}La_{0.47}Pr_{0.09}Nd_{0.29}Sm_{0.06}Gd_{0.02})_{\Sigma=1.91}(Ti_{0.82}Nb_{0.12})_{\Sigma=0.94}O_2(Si_{0.97}Al_{0.03})_{\Sigma=1.00}O_{4.02}(HCO_3)_{2.01}](H_2O)_{0.96}$ (на основе Si + Al = 1 apfu) или $Ca_{0.16}Na_{0.03}Mn_{0.02})_{\Sigma=0.21}[(Ce_{0.99}La_{0.47}Pr_{0.09}Nd_{0.29}Sm_{0.06}Gd_{0.02})_{\Sigma=1.92}(Ti_{0.82}Nb_{0.12})_{\Sigma=0.94}O_2(Si_{0.98}Al_{0.03})_{\Sigma=1.01}O_4(HC_{1.01}O3)_2](H_{1.94}O)_{0.96}$ (на основе O = 13 apfu). Или в более обобщенном виде: $Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2 \cdot H_2O$. Анализ данных, приведенных в таблице 8, показывает, что около половины исследованных образцов имеют сумму катионов щелочных и щелочноземельных металлов, превышающую 0.50 apfu. Согласно правилу «50%», такие образцы должны рассматриваться как тундрит-(Ce), и рентгеноструктурное исследование монокристаллов подтверждает их структурную идентичность с тундритом-(Ce) из Мон-Сен-Илер (Grice et al., 2008). Составы обоих минералов линейно зависят от замещения Mn, Ca и Nb на Na, РЗЭ и Ti (рис. 7). Однако эти замещения не могут полностью компенсировать дефицит Na в чильманите-(Ce). Это достигается протонированием карбонатных групп по уравнению: $Na^+ + CO_3^{2-} \leftrightarrow \square + HCO_3^-$.

Инфракрасный (ИК)-спектр чильманита-(Ce) (рис. 8) был получен с использованием ИК-спектрометра Nicolet 6700. В целом ИК-спектр аналогичен спектру тундрита-(Ce) (Grice et al., 2008), но гораздо более простой в области колебаний Si-O в интервале 400-1000 $см^{-1}$ и имеет более интенсивные полосы валентных колебаний O-H при 3380, 2850 и 2920 $см^{-1}$. Большинство полос можно интерпретировать путем сравнения ИК-спектра чильманит-(Ce) со спектрами других гидрокарбонатов (White, 1971; Farmer and White, 1974; Grice et al., 2008; Frost and Palmer, 2010). Средне-сильное плечо при 1620 $см^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям молекул H_2O, тогда как специфичных полос колебаний гидроксильных групп при 3400-3600 $см^{-1}$ не наблюдается. Сильные полосы при 1520 и 1385 $см^{-1}$ могут быть отнесены к асимметричным валентным колебаниям $[CO_3]^{2-}$ или $[HCO_3]^-$ групп, тогда как средние и сильные полосы при 1054 и 1020 $см^{-1}$ могут быть отнесены к симметричным валентным колебаниям $[HCO_3]^-$ групп. Сильные полосы при 653 и 700 $см^{-1}$, вероятно, вызваны деформационными колебаниями в плоскости $[CO_3]^{2-}$ или $[HCO_3]^-$ групп. Слабый пик при 1780 $см^{-1}$ можно рассматривать как сумму асимметричных валентных колебаний групп $[CO_3]^{2-}$. Изолированные $[SiO_4]^{4-}$ группы вызывают симметричные валентные колебания при 846-943 $см^{-1}$ и деформационные колебания при 557 $см^{-1}$.

Монокристальные исследования чильманита-(Ce) проводились с использованием дифрактометра Bruker APEX CCD, работающем при 50 кВ и 40 мА. Параметры элементарной ячейки были уточнены на основе 1554 отражений (табл. 9). Экспериментальные данные были обработаны с помощью пакета программ Bruker (Bruker-AXS, 2014). Программный комплекс Shelx (Sheldrick, 2008) использовалась для решения и уточнения кристаллической структуры. Заселенности позиций катионов уточнялись по

экспериментальным факторам рассеяния в соответствии с эмпирическим химическим составом. Водородные атомы локализованы не были. Уточнение всех параметров с учетом анизотропного смещения для всех атомов (за исключением частично заселенных позиций) привело к уточнению модели до $R_1 = 0.069$ для 2441 независимых отражений с $|F_o| > 4\sigma F$. Координаты атомов, заселенности позиций и эквивалентные тепловые параметры атомов приведены в таблице 10, основные межатомные расстояния в таблице 11.

Кристаллическая структура чильманита-(Ce) тесно связана со структурой тундрита-(Ce) (Шумяцкая и др., 1969, 1976; Grice et al., 2008). Она содержит две девяти-координированные позиции Ce с расстояниями Ce-O в диапазон 2.377-2.800 Å (рис. 9). Рядом с действительными атомами Ce наблюдаются два дополнительных пика электронной плотности, Q1 и Q2, расположенные на расстоянии 0.63(6) и 0.59(7) Å от Ce1 и Ce2 соответственно. Если заселенность этих позиций уточнять с помощью функций рассеяния Ce, они оказываются очень слабозаселенными [0.027(7) и 0.034(9) соответственно]. Как и в случае Ce1 и Ce2, Q1 и Q2 девяти-координированы, но демонстрируют сильное искажение с длинами связей Q-O в диапазоне 1.92-3.30 Å. Появление этих пиков не может быть объяснено однозначно, но наше предположение заключается в том, что они могут быть результатом присутствия катионов Ce^{4+}, которые частично замещают катионы Ce^{3+} в позициях Ce. Другое возможное объяснение состоит в том, что эти пики связаны с примесью тундритна-(Ce) в исследуемом кристалле. Позиция Ti октаэдрически координирована шестью атомами кислорода. Обнаруживается две симметрично независимые HCO_3^- группы, каждая из которых координируется тремя соседними атомами Ce. Каждая группа имеет один атом O (O7 для $C1O_3$ и O8 для $C2O_3$), связанный с двумя атомами Ce, при этом соответствующая связь C-O является удлиненной (C1-O7 = 1.32 Å и C2-O8 = 1.33 Å). Два других атома O каждой из групп связаны только с одним атомом Ce, и соответствующие расстояния C-O находятся в диапазоне 1.25-1.34 Å. Принимая во внимание присутствие HCO_3^- групп в чильманите- (Ce), обнаруженных с помощью ИК-спектроскопии, предполагается, что протонирование происходит статистически в моно-координированных атомах O карбонатных групп (O9-O12). В структуре чильманита-(Ce) имеется две независимые позиции Ca. Позиция Ca1 расположена в промежуточном слое и заселена всего лишь на 25%. Позиция Ca2 находится между октаэдрическими цепочками TiO_6 и заселена только на 20%. Оба кальциевые позиции координированы шестью атомами кислорода.

Основой кристаллической структуры чильманита-(Ce) являются комплексные анионные слои $[Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2]$ параллельные (001) (рис. 10a). Такие слои состоят из цепочек реберносвязанных октаэдров TiO_6, соединенных между собой

кремнекислородными тетраэдрами (рис. 10б). Катионы Ce^{3+} расположены с обеих сторон слоев и дополнительно координируются анионами HCO_3^- (рис. 10в). В структуре присутствуют две слабозаселенные позиции Ca: Ca1 расположена в межслоевом пространстве, тогда как Ca2 находится внутри слоев, непосредственно между октаэдрическими цепочками TiO_6. Структура тундрита-(Ce) основана на структурно идентичных слоях (рис. 11б), однако замещение HCO_3 групп на CO_3 группы, а также различное содержание Ca и молекул H_2O приводит к значительной модификации структуры. Различие между двумя структурами кроется в анализе взаимосвязи между соседними $[Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3/CO_3)_2]$ слоями (рис. 11). Так, в случае чильманита-(Ce) межслоевое пространство значительно больше и составляет 14.93 Å, в то время как для тундрита-(Ce) это расстояние 13.57 Å. Кроме того, слои в чильманите-(Ce) смещены относительно друг друга на ~ 1.9 Å в направлении, перпендикулярном протяженности октаэдрических цепочек TiO_6. Кристаллохимическая формула чильманита-(Ce), рассчитанная на основе структурных данных имеет следующий вид: $Ca_{0.35}Ce_2(Ti_{0.76}Nb_{0.24})O_2(SiO_4)(HCO_3)_{1.06}(CO_3)_{0.94}(H_2O)_{0.84}$, что в целом хорошо согласуется с результатами микрозондового анализа, принимая во внимание возможность замещений Ca → Na.

Порошковая дифрактограмма чильманита-(Ce) была получена с помощью STOE IPDS II (в режиме Гандольфи с использованием MoKa излучения), работающего при 40 кВ и 30 мА (табл. 12). Параметры элементарной ячейки, рассчитанные на основе данных порошковой рентгенографии: a = 4.994(2), b = 7.54(2), c = 15.48(4) Å, α = 103.5(4), β = 90.7(2), γ = 109.2(2) º, V = 533(1) $Å^3$, Z = 2, хорошо согласуются с монокристальными данными (табл. 9).

Очевидно, что чильманит-(Ce) тесно связан с тундритом-(Ce), хотя они имеют совершенно разные свойства и кристаллографические параметры. Оба эти минерала имеют гидротермальное происхождение и кристаллизуются из растворов, обогащенных Ti и Ce, которые являются результатом изменения первичного ринкита и/или лопарита-(Ce). На первый взгляд, сам чильманит-(Ce) можно рассматривать как результат декатионизации и протонирования тундрита-(Ce) в соответствии со следующей реакцией: $Na_2Ce_2TiO_2(SiO_4)(CO_3)_2 + 3H_2O = Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2 \cdot H_2O + 2Na(OH)$. Однако обработка тундрита-(Ce) и чильманита-(Ce) разбавленным раствором хлоридов K и Cs (pH = 6.0-6.2) привела к выщелачиванию 2-3 мас.% кремнезема, тогда как содержание РЗЭ, Ti и даже Na не изменилось. В кислых растворах (pH = 1-2) оба минерала быстро превращаются в аморфный порошок. Поэтому нет никаких доказательств того, что чильманит-(Ce) является трансформационным видом и продуктом естественного изменения тундрита-(Ce). Эти

минералы сосуществуют вместе без каких-либо признаков трансформаций. Скорее всего, тундрит-(Ce) был первой фазой в парагенетической последовательности, тогда как кристаллизация чильманита-(Ce) началась тогда, когда щелочность гидротермального раствора уменьшилась из-за осаждения богатых Na минералов.

При этом с точки зрения кристаллохимии чильманит-(Ce) представляет собой протонированный аналог тундрита-(Ce) (т.е. с наличием дополнительных протонов (H^+) в структуре) (Булах, 2011). При этом результаты микрозондового анализа минералов рассматриваемого ряда указывают на существование среди них фазы, промежуточной по количеству Na - высоконатриевого чильманит-(Ce) ((Паникоровский и др., 2015) табл.8 образцы 6-8) и следовательно промежуточных между тундритом-(Ce) и чильманитом-(Ce). Химический состав (табл. 8, образцы 6-8) высоконатриевого чильманита-(Ce) отличается от состава эталонного чильманита-(Ce) повышенным содержанием Na (до 5 мас. % Na_2O против 0.13 мас. %). Эмпирическая формула, рассчитанная на основе Si = 1: $(Na_{0.95}Ca_{0.11})_{1.06}(Ce_{0.98}La_{0.40}Nd_{0.33}Pr_{0.08}Sm_{0.05})_{1.85}(Ti_{0.91}Nb_{0.08})_{0.99}O_2Si_{1.00}O_4[(HCO_3)_{1.24}(CO_3)_{0.76}]_2 \cdot H_2O$.

Спектр комбинационного рассеяния высоконатриевого чильманита-(Ce) был получен с помощью спектрометра Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800 на поверхности грани {001} кристалла высоконатриевого чильманита-(Ce) (при комнатной температуре и длине волны 514 нм). Спектр комбинационного рассеяния Na-содержащего чильманита-(Ce) приведен на рис. 12. Отметим главные особенности: полосы 919 и 964 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям CO_3/HCO_3 групп, а полоса 675 $см^{-1}$ – к их деформационным колебаниям (Frost et al., 2007). Линия 1069 $см^{-1}$ может быть отнесена к валентным колебаниям группы HCO_3. Таким образом, результаты Рамановской спектроскопии позволяют заключить, что в структуру высоконатриевого чильманита-(Ce) входят как CO_3^{2-}, так и HCO_3^- группы.

Монокристальные исследования высоконатриевого чильманита-(Ce) проводились на дифрактометре Oxford Diffraction Excalibur Eos (Mo*Kα* излучение, шаг сканирования 1º, время экспозиции 30 с). Полученный массив данных был проинтегрирован в программе CrysAlisPro (Agilent Technologies, 2012). Параметры элементарной ячейки определены и уточнены методом наименьших квадратов для 1518 рефлексов, поправка на поглощение введена полуэмпирически с использованием программного комплекса CrysAlisPro. Расшифровка структуры проводились с помощью программ SHELX (Sheldrick, 2008). Уточнение кристаллической структуры в пространственной группе *P*-1 привело к фактору сходимости $R_1 = 0.054$ для 1842 независимых рефлексов с $|F_o| > 4\sigma F$. Кристаллографические

параметры и параметры уточнения структуры приведены в таблице 13, координаты атомов и изотропные параметры атомных смещений – в таблице 14, длины связей – в таблице 15.

Кристаллическая структура высоконатриевого чильманита-(Ce) близка к структуре чильманита-(Ce), что естественно. В отличие от голотипного чильманита-(Ce), в межпакетном пространстве высоконатриевого чильманита-(Ce) имеется не одна, а две позиции натрия - Na(2) и Na(3) (рис. 13). Их положение аналогично расположению межпакетных позиций натрия в структуре тундрита-(Ce) (Grice et al., 2008). Октаэдрические позиции Na(2) и Na(3) координированы апикальными кислородами карбонатных групп и молекулами воды Wt(13), Wt(14), Wt(15). Рассеивающие способности позиций Na(2) и Na(3) равны 6.49 *ē* и 2.42 *ē*, что соответствует заселенностям $(Na_{0.39}Ca_{0.11})_{0.50}$ и $(Na_{0.22})$ соответственно. Наличие двух натриевых позиций усиливает связь между «тундритовыми» пакетами, что объясняет значительное сокращение параметра *c* с 15.407(5) до 15.334(2) Å при общем увеличении содержания натрия в структуре высоконатриевого чильманита-(Ce) по сравнению с голотипным чильманитом-(Ce).

Кристаллохимическую формулу высоконатриевого чильманита на основе данных рентгеноструктурного анализа можно записать как: $(Na_{1.10}Ca_{0.11})_{1.21}Ce_{2.00}[(Ti_{0.77}Nb_{0.23})_{1.00}O_{2.00}Si_{1.00}O_{4.00}]\ [(CO_3)_{1.55}(HCO_3)_{0.45}]_{2.00}\cdot H_2O_{1.16}$. Она находится в хорошем согласии с результатами микрозондового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния.

Таким образом, высоконатриевый чильманит-(Ce) представляет собой по составу и структуре переходную форму между чильманитом-(Ce) и тундритом-(Ce). Наиболее интересным аспектом изученной структуры является влияние заселённости натриевых позиций на межпакетное расстояние, когда дополнительная позиция натрия Na(3) усиливает взаимодействие между «тундритовыми» слоями в структуре чильманита-(Ce), сокращая параметр *c* элементарной ячейки на ~0.1 Å.

Как отмечалось, генетические взаимоотношения чильманита-(Ce) и тундрита-(Ce) пока не ясны, поскольку никаких признаков развития одного минерала по другому мы не обнаружили. Вместе с тем, при высокотемпературных структурных исследованиях (Паникоровский и др., 2015) установлен необратимый переход чильманита-(Ce) в катионодефицитный аналог тундрита-(Ce) при нагревании до 250 ºC, сопровождающийся удалением молекулярной воды из межслоевого пространства (с соответствующим сокращением ширины последнего до 13.5 Å) и протонов из гидрокарбонатных групп. Весьма неожиданно, что аналогичная трансформация чильманита-(Ce) сначала в Na-чильманит-(Ce), а затем в тундрит-(Ce) протекает на гидротермальной стадии пегматито-образования, однако ожидаемую обратную трансформацию тундрита-(Ce) в чильманит-

(Ce) не удалось осуществить ни посредством кислотного выщелачивания, ни при гидротермальных экспериментах при 200 °C: в обоих случаях происходит разрушение кристаллической структуры минерала.

Таблица 8. Химический состав чильманита-(Ce).

wt.%	1*	2	3	4	5	6	7	8
Na2O	0.13	0.37	0.86	2.41	3.56	4.70	4.82	4.97
Al2O3	0.24	-	-	-	-	-	-	-
SiO2	9.91	11.11	12.15	9.57	9.66	9.73	9.68	9.88
K2O	-	-	-	1.05	-	-	-	
CaO	1.50	1.16	0.88	0.63	1.19	1.01	0.47	1.34
TiO2	11.04	11.85	11.51	11.98	11.26	11.71	11.91	11.60
MnO	0.26	0.43	0.70	-	0.07	0.08	-	0.00
Fe2O3	0.05	-	0.07	-	-	-	-	-
ZnO		0.43						
Nb2O5	2.79	2.93	2.33	0.81	2.69	1.97	0.94	2.58
La2O3	12.95	7.54	7.49	9.82	9.52	9.47	11.74	10.68
Ce2O3	27.33	25.40	25.37	27.92	25.27	25.83	26.85	25.99
Pr2O3	2.45	2.89	2.51	3.04	1.99	2.11	2.74	1.85
Nd2O3	8.12	10.44	10.29	8.93	9.45	9.55	9.47	8.00
Sm2O3	1.67	1.81	1.95	1.43	2.11	1.50	1.08	1.31
Eu2O3	-	0.51	0.73	-	-	-	-	-
Gd2O3	0.49	1.45	1.18	1.05	-	-	0.73	-
Dy2O3	-	0.66	0.43	-	-	-	-	-
CO2	15.00							
H2O	6.00							
Всего	99.93	78.98	78.45	78.64	76.77	77.66	80.07	78.20
Na (apfu)	0.11	0.07	0.14	0.49	0.72	0.94	0.97	0.98
K				0.14				
Ca	0.16	0.11	0.08	0.07	0.13	0.11	0.05	0.15
Mn	0.02	0.03	0.05		0.01	0.01		
Zn		0.03						
La	0.47	0.25	0.23	0.38	0.36	0.36	0.45	0.40
Ce	0.98	0.84	0.76	1.07	0.96	0.97	1.02	0.96
Pr	0.09	0.10	0.08	0.12	0.08	0.08	0.10	0.07
Nd	0.29	0.34	0.30	0.33	0.35	0.35	0.35	0.29
Sm	0.06	0.06	0.06	0.05	0.08	0.05	0.04	0.05
Eu		0.02	0.02					
Gd	0.02	0.04	0.03	0.04			0.01	
Dy		0.02	0.01					
Ti	0.82	0.80	0.71	0.94	0.88	0.91	0.93	0.88
Nb	0.12	0.12	0.09	0.04	0.13	0.09	0.04	0.12
Si	0.97	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Al	0.03							
C	2.01							
H	3.93							
∑	13.01							

* голотипный образец чильманита-(Ce). Содержание катионов рассчитано на основе Si + Al = 1 apfu.

Таблица 9. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры чильманита-(Ce).

Длина волны, Å	MoKa, 0.71073
Сингония	триклинная
Пр. группа	*P*-1
Параметры элементарной ячейки	
a, b, c (Å)	5.009(5), 7.533(5), 15.407(5)
α, β, γ (º)	103.061(5), 91.006(5), 109.285(5)
V ($Å^3$)	531.8(7)
Z	2
Плотность (g/cm^3)	3.694
Коэффициент поглощения (mm^{-1})	5.177
Размер кристалла	0.18·0.16·0.06

θ диапазон	2.94–27.61°
h, k, l	-6 → 6, -9 → 9, -19 → 20
Всего рефлексов	5715
Независимых рефлексов (Rint)	2441 (0.042)
Независимых рефлексов F > 4σ(F)	1978
Весовые коэффициенты a, b	0.0611, 34.4773
Коэффициент экстинции	0.0094(24)
Независимые рефлексы/ограничения/уточняемые параметры	2441/0/191
R_1 [F > 4σ(F)], wR_2 [F > 4σ(F)],	0.069, 0.157
R_1 all, wR_2 all	0.086, 0.167
GoF	1.016
ρ_{max}, ρ_{min}, $e \cdot Å^{-3}$	2.74, -2.91

Таблица 10. Координаты, заселенности позиций и эквивалентные тепловые параметры атомов ($Å^2$).

Атом	заселенность	x	y	z	Uiso
Ce1	Ce0.973(7)	0.2288(3)	0.38821(13)	1.19835(7)	0.0223(4)
Ce2	Ce0.996(9)	-0.0536(4)	-0.17637(15)	1.19757(8)	0.0241(5)
Ti	Ti0.76(2)Nb0.24(2)	0.3073(4)	0.6148(3)	0.99972(15)	0.0176(8)
Si	Si	0.5023(8)	0.0684(6)	1.1289(3)	0.0178(8)
O1	O	0.282(2)	-0.1476(13)	1.0759(7)	0.015(2)
O2	O	0.467(2)	0.2281(13)	1.0762(7)	0.015(2)
O3	O	0.351(2)	0.1174(15)	1.2207(8)	0.022(2)
O4	O	-0.050(2)	0.5288(13)	0.9250(6)	0.014(2)
O5	O	0.615(2)	0.6098(13)	1.0747(7)	0.015(2)
O6	O	0.823(2)	0.0764(15)	1.1475(8)	0.024(2)
O7	O	-0.213(3)	-0.4933(17)	1.2369(8)	0.030(3)
O8	O	0.402(3)	0.7438(16)	1.2395(9)	0.033(3)
O9	O	-0.429(4)	-0.516(2)	1.3591(11)	0.057(4)
O10	O	-0.008(4)	-0.575(3)	1.3441(12)	0.065(5)
O11	O	0.271(6)	0.894(3)	1.3593(14)	0.088(7)
O12	O	0.769(6)	0.945(3)	1.3429(14)	0.090(7)
C1	C	-0.218(4)	-0.524(3)	1.3181(14)	0.042(5)
C2	C	0.494(6)	0.866(3)	1.3193(18)	0.055(6)
Ca1	Ca0.22(4)	0.312(3)	0.489(2)	1.4839(8)	0.015(5)
Ca2	Ca0.18(4)	0	0	0	0.033(10)
OW1	H2O0.52(4)	0.304(4)	0.583(4)	1.4924(13)	0.038(8)
OW2	H2O0.32(7)	0	0	½	0.04(2)
Q1	Ce0.027(7)	0.342(10)	0.370(4)	0.2025(18)	0.007(11)
Q2	Ce0.034(9)	0.046(12)	0.197(5)	0.206(2)	0.021(11)

Таблица 11. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре чильманита-(Ce).

Ce1-O4	2.377(9)	Ce2-O5	2.384(10)
Ce1-O3	2.407(11)	Ce2-O3	2.406(11)
Ce1-O8	2.451(12)	Ce2-O6	2.456(11)
Ce1-O6	2.495(11)	Ce2-O7	2.473(12)
Ce1-O2	2.536(10)	Ce2-O12	2.51(2)
Ce1-O10	2.56(2)	Ce2-O1	2.539(10)
Ce1-O7	2.651(13)	Ce2-O8	2.647(13)
Ce1-O7	2.674(13)	Ce2-O8	2.716(14)
Ce1-O9	2.795(18)	Ce2-O11	2.80(2)
<Ce1-O>	2.550	<Ce2-O>	2.549

Ti-O5	1.925(9)	C1-O9	1.25(3)
Ti-O4	1.943(10)	C1-O7	1.32(2)
Ti-O1	1.949(10)	C1-O10	1.32(3)
Ti-O2	1.958(10)	<C1-O>	1.30
Ti-O4	1.969(9)		
Ti-O5	1.976(9)	C2-O12	1.31(3)
<Ti-O>	1.953	C2-O8	1.33(3)
		C2-O11	1.34(3)
Na1-H2O1	2.21(3)	<C2-O>	1.33
Na1-O9	2.34(2)		
Na1-O9	2.43(2)		
Na1-O10	2.52(2)	Si-O6	1.604(11)
Na1-H2O1	2.99(2)	Si-O3	1.642(12)
Na1-O10	3.13(2)	Si-O2	1.647(10)
<Na1-O>	2.60	Si-O1	1.647(10)
		<Si-O>	1.635
Na2-O6	2.470(12) 2x		
Na2-O2	2.479(10) 2x		
Na2-O1	2.485(10) 2x		
<Na2-O>	2.478		

Таблица 12. Порошковые рентгеновские данные для чильманита-(Ce).

I	$d_{изм}$ (Å)	$d_{расч}$ (Å)	*hkl*
100	**15.11**	14.978	$00\bar{1}$
20	**7.508**	7.489	$00\bar{2}$
12	**6.912**	6.962	$0\bar{1}1$
2	5.851	5.859	$0\bar{1}2$
14	**4.993**	4.993	$00\bar{3}$
7	4.715	4.695	$1\bar{1}0$
4	4.134	4.120	$1\bar{1}2$
7	3.830	3.850	$1\bar{1}\bar{2}$
		3.816	1·0·2
15	**3.563**	3.560	$0\bar{2}1$
10	3.454	3.444	$11\bar{1}$
11	**3.198**	3.243	$0\bar{2}\bar{1}$
		3.187	$0\bar{2}3$ $0\bar{2}\bar{1}$
12	**3.065**	3.064	$1\bar{2}3$
9	3.001	2.996	$00\bar{5}$
15	**2.896**	2.895	$1\bar{2}\bar{2}$
10	2.775	2.792	$11\bar{4}$
		2.766	$1\bar{2}4$
2	2.618	2.616	$1\bar{1}5$
9	2.491	2.497	$2\bar{1}0$
		2.496	$00\bar{6}$
7	2.362	2.362	$0\bar{3}1$
6	2.293	2.318	$0\bar{2}6$
1	2.133	2.140	$00\bar{7}$

6	2.048	2.047	$21\bar{1}$
4	1.965	1.963	2·1·1
6	1.911	1.909	$21\bar{4}$
7	1.886	1.887	$2\bar{3}\bar{2}$
		1.886	$13\bar{2}$
4	1.778	1.780	2·1·3

Таблица 13. Кристаллографические данные, параметры уточнения кристаллической структуры высоконатриевого чильманита-(Ce).

Сингония	Триклинная
Пространственная группа	P-1
a, Å	5.0005(3)
b, Å	7.5273(6)
c, Å	15.3344(16)
α, °	101.950(8)
β, °	92.938(7)
γ, °	109.323(7)
Объем, Å3	528.37(8)
Z	2
Коэффициент поглощения μ/mm-1	10.514
F(000)	759.0
Размер кристаллов, мм3	0.27 × 0.12 × 0.05
Излучение	MoKα (λ = 0.71073)
Интервал углов 2Θ°	7.076 - 52.992
Интервал значений h,k,l	$-6 \le h \le 5$, $-9 \le k \le 7$, $-17 \le l \le 19$
Всего рефлексов	3402
Независимых рефлексов	2140 [Rint = 0.0322, Rsigma = 0.0579]
Количество уточняемых параметров	210
GoF	1.122
R1, wR2 [I>=2σ (I)]	0.0544, 0.1174
R1, wR2, все данные	0.0651, 0.1233
ρmax, ρmin, e.Å-3	2.48, -2.12

Таблица 14. Координаты атомов, заселенности позиций и изотропные параметры атомных смещений (Å^2) для кристаллической структуры высоконатриевого чильманита-(Ce).

Атом	Заселенность позиции	координаты x	y	z	U_{iso}
Ce(1)	$Ce_{0.901(17)}$	0.9648(2)	0.8248(3)	0.2029(3)	0.0150(6)
CeQ(1)	$Ce_{0.099(17)}$	0.967(3)	0.800(3)	0.173(2)	0.024(4)
Ce(2)	$Ce_{0.987(4)}$	0.2497(2)	0.38507(10)	0.19922(5)	0.0192(3)
CeQ(2)	$Ce_{0.013(4)}$	1.116(14)	0.401(6)	0.196(3)	0.050*
Ti(1)	$Ti_{0.773(13)}Nb_{0.227(13)}$	0.3072(4)	0.6140(2)	0.00027(12)	0.0146(7)
Si(1)	Si	0.5123(6)	0.0666(5)	0.1293(2)	0.0113(12)
Na(1)	$Na_{0.491(18)}$	1.0000	1.0000	0.0000	0.024(3)
C(1)	C	0.507(3)	0.860(2)	0.3196(11)	0.032(3)
C(2)	C	0.820(3)	0.468(2)	0.3173(11)	0.033(3)
O(1)	O	0.4737(15)	0.2260(11)	0.0749(5)	0.0133(17)
O(2)	O	0.3711(17)	0.1157(12)	0.2222(6)	0.0181(18)
O(3)	O	0.030(3)	0.4209(18)	0.3426(8)	0.050(3)
O(4)	O	0.8114(19)	0.5001(13)	0.2363(6)	0.0212(19)
O(5)	O	0.0534(15)	0.4667(11)	0.0738(5)	0.0124(16)
O(6)	O	0.4298(18)	0.7397(12)	0.2377(6)	0.022(2)
O(7)	O	0.6258(16)	0.6086(11)	0.0754(6)	0.0158(17)
O(8)	O	0.8388(17)	0.0762(12)	0.1473(6)	0.0202(19)
O(9)	O	0.2852(15)	0.8507(11)	0.0772(5)	0.0117(16)
O(10)	O	0.769(2)	0.9389(18)	0.3469(8)	0.041(5)
O(11)	O	0.295(3)	0.8849(17)	0.3576(8)	0.047(3)
O(12)	O	0.611(3)	0.4811(17)	0.3592(8)	0.044(3)
Na(2)	$Na_{0.39}Ca_{0.11}$	0.3495(14)	0.4908(11)	0.4813(4)	0.018(3)
Na(3)	$Na_{0.224(18)}$	0.109(5)	0.983(3)	0.4825(15)	0.024(6)
Wt(13)	$H_2O_{0.39(3)}$	0.112(7)	0.740(4)	0.5075(19)	0.047(3)
Wt(14)	$H_2O_{0.36(3)}$	0.534(8)	0.237(5)	0.488(2)	0.047(3)
Wt(15)	$H_2O_{0.41(3)}$	0.244(6)	0.225(4)	0.4526(19)	0.044(3)

* тепловые параметры для позиции CeQ(2) были зафиксированы со значением 0.05 в процессе уточнения структуры

Таблица 15. Основные межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре высоконатриевого чильманита-(Ce).

Ce(1)-O(7)	2.422(9)	Ti(1)-O(1)	1.952(8)		<C1-O>	1.291
Ce(1)-O(2)	2.395(8)	Ti(1)-O(5)	1.922(8)			
Ce(1)-O(4)	2.478(9)	Ti(1)-O(5)	1.961(8)		C(2)-O(3)	1.28(18)
Ce(1)-O(8)	2.472(8)	Ti(1)-O(7)	1.934(8)		C(2)-O(12)	1.273(18)
Ce(1)-O(6)	2.665(9)	Ti(1)-O(7)	1.967(8)		C(2)-O(4)	1.314(17)
Ce(1)-O(6)	2.647(9)	Ti(1)-O(9)	1.962(8)		<C2-O>	1.289
Ce(1)-O(10)	2.564(13)	<Ti1-O>	1.950			
Ce(1)-O(11)	2.688(13)				Na(2)-O(12)	2.403(13)
Ce(1)-O(9)	2.567(8)	Si(1)-O(1)	1.651(8)		Na(2)-O(3)	2.447(12)
<Ce1-O>	2.544	Si(1)-O(2)	1.649(9)		Na(2)-WT(13)	2.43(3)
		Si(1)-O(8)	1.617(8)		Na(2)-WT(13)	2.51(3)
Ce(2)-O(1)	2.547(8)	Si(1)-O(9)	1.649(8)		Na(2)-WT(14)	2.40(3)
Ce(2)-O(5)	2.394(8)	<Si1-O>	1.642		Na(2)-WT(15)	2.40(3)
Ce(2)-O(2)	2.386(8)				<Na2-O>	2.432
Ce(2)-O(4)	2.656(9)	Na(1)-O(1)	2.464(8)	x2		
Ce(2)-O(4)	2.643(9)	Na(1)-O(8)	2.457(9)	x2	Na(3)-O(10)	2.55(3)

Ce(2)-O(8)	2.483(8)	Na(1)-O(9)	2.477(7)	x2	Na(3)-O(10)	2.51(2)
Ce(2)-O(6)	2.447(9)	<Na1-O>	2.466		Na(3)-WT(13)	2.64(4)
Ce(2)-O(12)	2.785(12)				Na(3)-WT(14)	2.88(4)
Ce(2)-O(3)	2.514(13)	C(1)-O(6)	1.340(18)		Na(3)-WT(14)	2.32(4)
<Ce2-O>	2.539	C(1)-O(10)	1.252(18)		Na(3)-WT(15)	2.36(4)
		C(1)-O(11)	1.281(17)		<Na3-O>	2.543

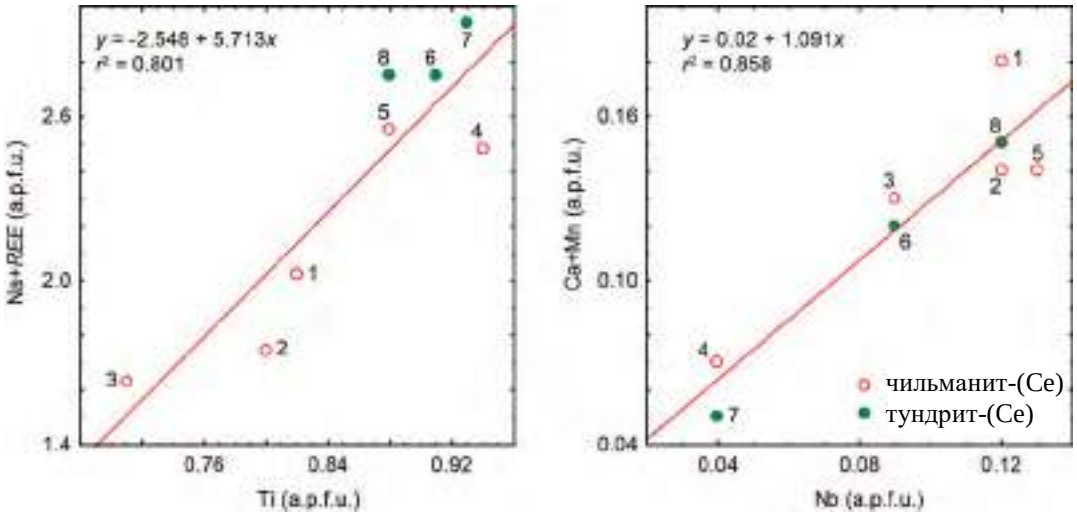


Рис. 7. Соотношения между концентрацией различных химических элементов в чильманите-(Ce) (не закрашенные красные шарики) и тундрите-(Ce) (зеленые шарики).

Рис. 8. Инфракрасный спектр чильманита-(Ce).

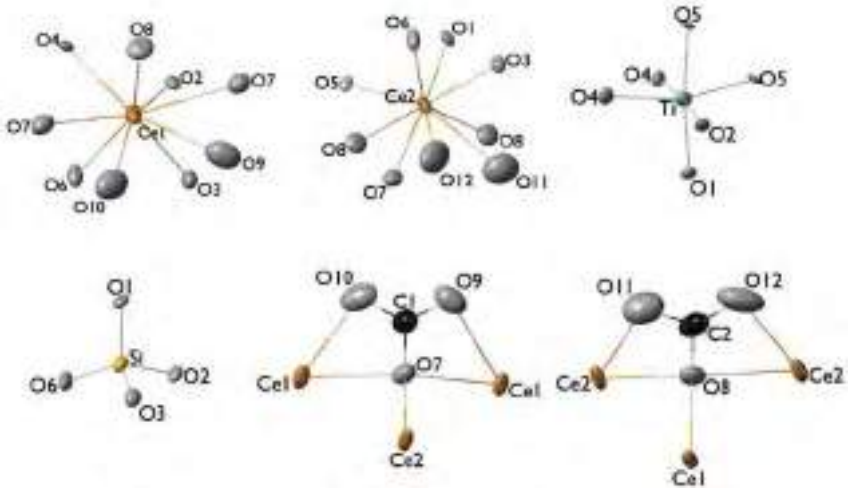


Рис. 9. Координация катионов в структуре чильманита-(Ce).

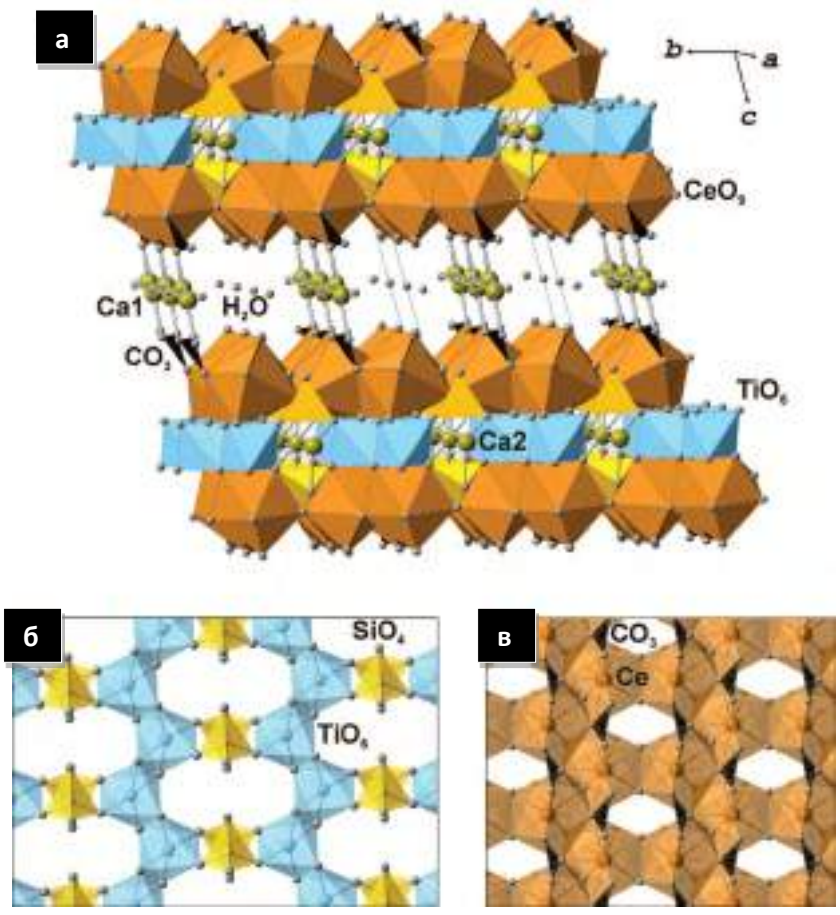


Рис. 10. Кристаллическая структура чильманита-(Ce) (а), структура титаносиликатного слоя (б), структура Ce-CO_3 слоя (в).

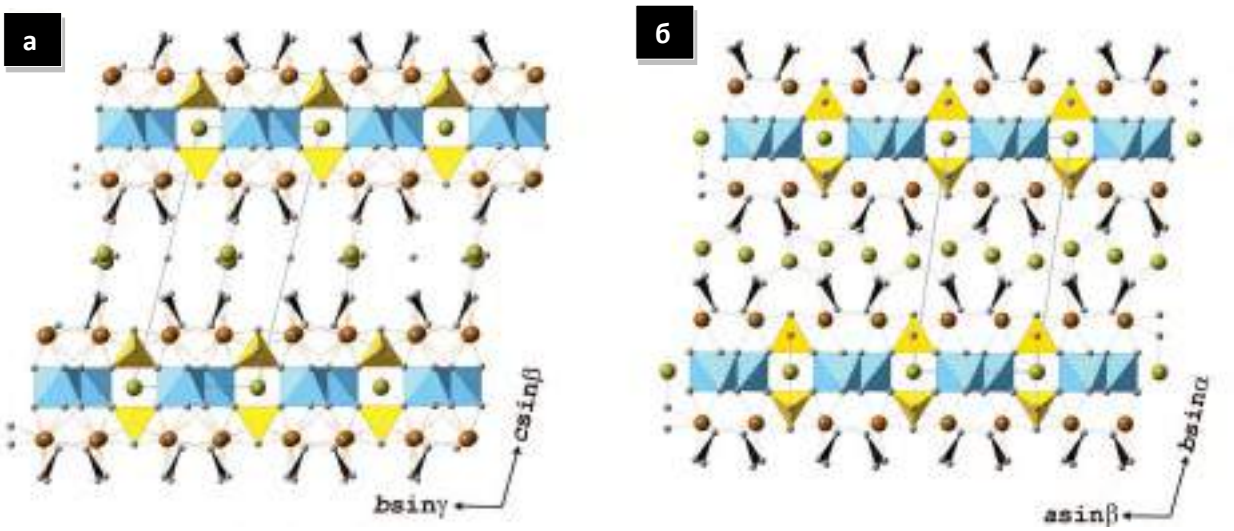


Рис. 11. Кристаллическая структура чильманита-(Ce) (а) и тундрита-(Ce) (б). Легенда см. рис. 10.

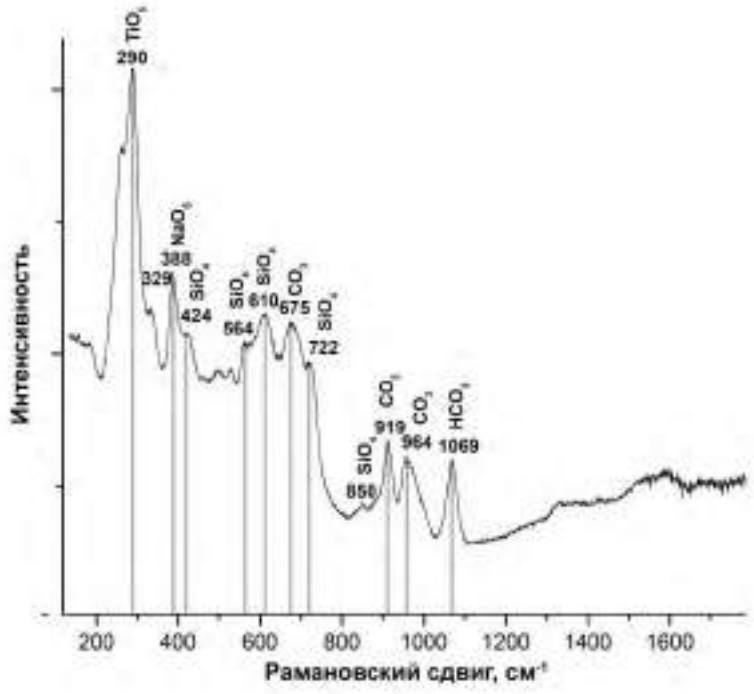


Рис. 12. Спектр комбинационного рассеяния высоконатриевого чильманита-(Ce).

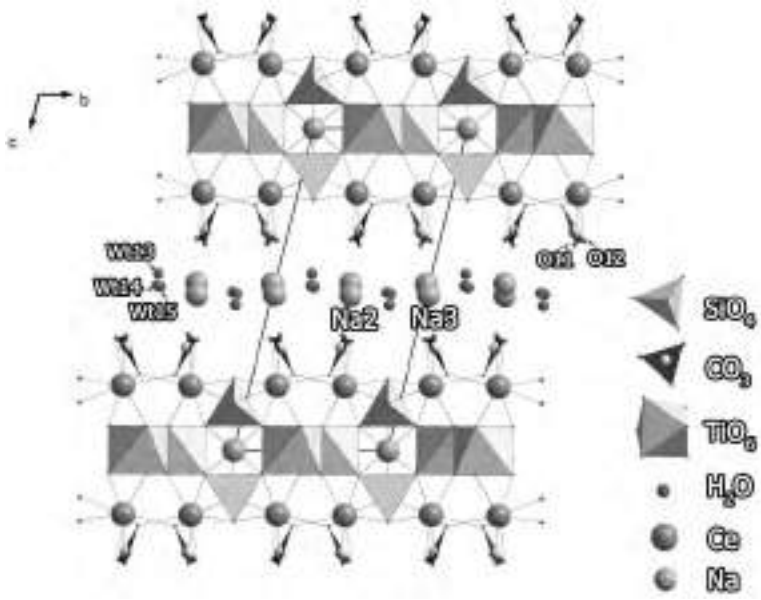


Рис. 13. Кристаллическая структура высоконатриевого чильманита-(Ce).

1.3.Кристаллическая структура высокоиттриевого хайнита-(Y)

Уточнена кристаллическая структура высокоиттриевого хайнита-(Y) из нефелин-полевошпатового пегматита массива Сахарйок, Кольский полуостров (рис .14). Хайнит-(Y), $Na_2Ca_4(Y,REE)Ti(Si_2O_7)_2OF_3$ - это Ca-Na слоистый титано- цирконосиликат сложного состава относящийся к группе ринкита супергруппы сейдозерита (Sokolova and Camara 2017; Christiansen et. al., 2003), в основе структуры которого лежат *HOH* блоки (модули), если говорить в терминах гетерофиллосиликатов (Ferraris et al., 1996, Ferraris 1997, Ferraris 2008), или *TC*-(титаносиликатные) блоки (Sokolova, 2006).

Хайнит-(Y) был первоначально описан в фонолитах и тингуаитах Градиште, Северная Богемия, и был назван в честь места его открытия, горы Hohe Hain (Blumrich 1893). Йохан и Чех опубликовали подробное исследование голотипного материала (Johan and Čech 1989). Позднее была расшифрована кристаллическая структура хайнита-(Y) из голотипного местонахождения (Giester et al., 2005). Еще одна находка хайнита-(Y) приурочена к фонолитам массива Посус-ди-Калдас, Минас-Жерайс, Бразилия (Guimarães 1948; Atencio et al., 1999). Хайнит-(Y) также был описан в пегматитах, связанных с нефелиновыми сиенитами фьорда Лангесунн, Норвегия (Christiansen et al., 2003) и в пуласкитах щелочного комплекса Илимауссак, Гренландия (Rønsbo et al., 2014). Хайнит-(Y) имеет позднее и постмагматическое происхождение и встречается в пегматитах и вулканических пустотах. Хайнит-(Y) тесно связан по своему составу и кристаллической структуре с гётценитом, $NaCa_6Ti(Si_2O_7)_2OF_3$ и отличается от гётценита тем, что содержит больше Na и Y, которые занимают разные кристаллографические позиции (Christiansen et al., 2003). Следует отметить, что образцы хайнита-(Y) из разных месторождений демонстрируют относительно широкие различия как по составу, так и по структуре. В этой связи правильная идентификация хайнита-(Y) требует как детального химического, так и структурного изучения.

Стоит также отметить, что до недавнего времени в названии минерала не использовался дополнительный суффикс -(Y), в 2017 году в рамках номенклатурной ревизии и создания супергруппы сейдозерита (Sokolova and Camara 2017) название минерала было изменено с хайнит на хайнит-(Y), в том числе благодаря результатам наших исследований данного минерала (Lyalina et al., 2015), речь о которых пойдет ниже.

Так недавно хайнит-(Y) был впервые описан в щелочных породах массива Сахарйок (Кольский полуостров, Россия) (Lyalina et al., 2015). Минерал был обнаружен в нефелиново-сиенитовом пегматите, и вероятно кристаллизуется на поздней стадии его образования. Хайнит-(Y) обнаруживается в двух морфологических типах: (1) отдельные призматические кристаллы и (2) «корки» вокруг батиеваита-(Y).

Химический состав хайнита-(Y) из щелочного массива Сахарйок был определен в Геологическом институте КНЦ РАН с использованием рентгеновского микроанализатора Cameca MS-46. Ускоряющее напряжение составляло 22 кВ, ток зонда - 30–40 нА. Точечный анализ проводился с расфокусированным (10–15 мкм) пучком. Были использованы следующие стандарты: волластонит (SiKα, CaKα), гематит (FeKα1), лоренценит (NaKα, TiKα), форстерит (MgKα), MnCO3 (MnKα1), металлический Nb (NbLα), ZrSiO4 (ZrLα), SrSO4 (SrSO4) , Y3Al5O12 (YLα, AlKα), (La, Ce) S (LaLα1), CeS (CeLα1), LiNd (MoO4) 2 (NdLα1), GdS (GdLα1), TbPO4 (TbLα1), Dy3Al5O12 (DyLα15), DyLα1),), ErPO4 (ErLα1), Tm3Al5O12 (TmLα1), Yb3Al5O12 (YbLα1), Y2.8Lu0.2Al5O12 (LuLα1), UO2 (UMα). Содержание фтора определялось с использованием сканирующего микроскопа LEO-1450 SEM оснащенного энергодисперсионным спектрометром XFlash-5010 Bruker Nano (ускоряющее напряжении 20 кВ, сила тока 0.5 нА, время накопления 200 с, анализ без использования стандарта методом P/B – ZAF системы QUANTAX). Репрезентативные анализы приведены в таблице 16. Все проанализированные образцы показывают дефицит катионов (сумма катионов составляет от 7.36 до 7.84 против теоретической 8). Зональность проявляется в основном в различном содержании Nb, Zr и Ti. Наиболее значительные колебания в анализируемых образцах были обнаружены для Zr (в три раза) и Nb (в пять раз). Хайнит-(Y) из массива Сахарйок (далее высокоиттриевый хайнита-(Y)) характеризуется высоки содержанием Y и РЗЭ (средние значения 0.65 и 0.22 apfu, соответственно), что значительно выше, чем у образцов из месторождений Илимауссак, Лангесунн и Минас-Жерайс. Хайнит-(Y) отличается от гётценита более высоким содержанием Zr и Na (Булах и Капустин, 1973; Christiansen et al., 2003; Bellezza et al., 2004; Cundari and Ferguson, 1994; Sharygin et al., 1996; Капустин, 1980). В то же время хайнит-(Y) из массива Сахарйок характеризуется повышенным содержанием Y и Nb по сравнению с другим описанными образцами хайнита-(Y). Это может быть объяснено высокой активностью Y и Nb в нефелиновых сиенитовых магмах и постмагматических продуктах массива Сахарйок.

Монокристальная съемка высокоиттриевого хайнита-(Y) проводилась на дифрактометре Bruker Duo, оснащенного плоским детектором типа CCD, при следующих условиях съемки: MoKα, U = 45кВ, I = 0.65 мА. Интенсивности были скорректированы с использованием программного обеспечения Bruker APEX2 (Bruker-AXS, 2014). Также была применена полуэмпирическая поправка на поглощение, основанная на интенсивностях эквивалентных отражений (SADABS, Sheldrick, 2007). Структура была решена и уточнена с помощью программного пакета ShelX (Sheldrick, 2008; Sheldrick, 2015) в пространственной группе *P*-1 до R_1 = 3.33% для 3991 независимых рефлексов. Основные

кристаллографические данные и параметры уточнения приведены в таблице 17. Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов (Å^2) представлены в таблице 18, основные межатомные расстояния (Å) в таблице 19. Параметры анизотропного смещения атомов приведены в таблице 20. В таблице 21 представлены заселенности, координационные числа и средние длины связей катионных позиций высокоиттриевого хайнита-(Y) в сравнении с хайнитом-(Y) и гётценитом (Christiansen et. al., 2003). В таблице 22 приведены результаты анализа локального баланса валентностей (с параметрами валентностей связи взятыми из Brese and O'Keeffe, 1991).

Кристаллическая структура высокоиттриевого хайнита-(Y) схожа со структурами хайнита-(Y) и гётценита (Atencio et al., 1999; Булах и Капустин 1973; Cannillo et al., 1972; Johan and Čech 1989; Sokolova 2006; Sokolova and Camara 2013; Rastsvetaeva et al., 1995). Основой структуры являются *HOH* блоки (рис. 15), где *H* – гетерополиэдрический слой, состоящий из октаэдров *M1* и *M3* связанных с диортогруппами Si_2O_7. *O*-слой – октаэдрический слой, состоящий из катионных позиций *M2*, *M4*, *M5* (рис. 16). По сравнению с хайнитом-(Y), для высокоиттриевого хайнита-(Y) характерно повышенное содержание Y в позиции *M1* с соответствующим уменьшением в этой позиции количества Ca и отсутствие Zr. *M3* позиция полностью заселена Ca. Средняя длина связи <*M1*-O> составляет 2.308 Å, при этом длина отдельных связей *M1*-O варьируется в диапазоне 2.250-2.359 Å. Средняя длина связи <*M3*-O/F> составляет 2.482 Å с разбросом значений от 2.278 до 2.926 Å. Позиции катионов *M2*, *M4*, *M5* образуют *O*-слой. Октаэдрический слой можно рассматривать как состоящий из двух цепочек, идущих вдоль оси *c* (рис. 16): одна цепочка образована октаэдрами $M2O_6$, а вторая - чередующимися октаэдрами *M4* и *M5*. *M2* октаэдрическая позиция заселена Na и Ca с соотношением 0.60:0.40, со средней длиной связи <*M2*-O> равной 2.374 Å. M4 катионная позиция почти полностью заселена Na со средней длиной связи <*M4*-O> равной 2.478 Å. Примечательно, что весь Zr находится в позиции *M5*, что отличается от ранее опубликованных данных (Christiansen et al., 2003). Таким образом, Ti, Zr, Nb находятся в позиции *M5* со средней длиной связи <*M5*-O> равной 1.994 Å. Упорядочение Na и Ca в октаэдрическом слое отсутствует, что согласуется с предыдущими наблюдениями (Christiansen et al., 2003). Данный факт указывает на то, что триклинная структура хайнита-(Y) является центросимметричной. Отметим, однако, что ранее был описан хайнит-(Y) с полным упорядочение Ca и Na по двум кристаллографически независимым позициям и соответственно с нецентросимметричной пространственной группой *P*1 (Расцветаева и др., 1995; Atencio et al. 1999). Аналогично структуре голотипного хайнита-(Y) структура высокоиттриевого хайнита-(Y) содержит

отдельную F позицию и смешанную F-O анионную позицию с соотношением F:O, близким к 1: 1.

Исследуемый образец представляет собой богатую Y модификацию хайнита-(Y) с содержанием Y примерно в 2 раза выше, чем это было описано для голотипных образцов хайнита-(Y). Кристаллохимическая формула может быть записана в следующем виде: $(Ca_{1.04}Y_{0.63}REE_{0.24}Mn_{0.02})_{\Sigma 1.93}(Na_{0.92}Ca_{0.77})_{\Sigma 1.69}Ca_{2.00}(Na_{0.65}Ca_{0.10})_{\Sigma 0.75}(Ti_{0.60}Zr_{0.21}Nb_{0.15}Fe_{0.03})_{\Sigma 0.99}((Si_{4.00}Al_{0.02})\Sigma_{4.02}O_{14})(F_{2.61}O_{1.39})_{\Sigma 4.00}$ (на основе Si = 4 apfu).

Таким образом, было установлено, что в изученном высокоиттриевом хайните-(Y) Y и РЗЭ замещают Ca в позиции *M1*, а Nb и Zr замещают Ti в позиции *M5*. Дальнейшее увеличение содержания иттрия может привести к преобладанию его в позиции *M1* и образованием новых минералов. Баланс заряда при замещении двухвалентного кальция трехвалентным иттрием может быть достигнут различными способами, например: 1) $Ca^{2+} \leftrightarrow Y^{3+}$ (*M1*) и $Ca^{2+} \leftrightarrow Na^{+}$ (*M2* и/или *M3*); 2) $3Ca^{2+} \leftrightarrow 2Y^{3+} + \square$, где $Y^{3+} \rightarrow Ca^{2+}$ замещение происходит в позиции *M1*, а катионные позиции октаэдрического слоя становятся преимущественно вакантными. По крайне мере, последняя схема замещения реализуется в природе, что будет показано в главе 1.4, касающиеся описанию нового минерала батиеваита-(Y).

Таблица 16. Химический состав высокоиттриевого хайнита-(Y).

образец	1	2	3	4		5
	N=1	N=1	N=1	N=5	мин.-макс.	N=1
SiO_2	30.20	30.97	31.00	30.74	30.17-31.36	31.38
Al_2O_3	0.15	0.37	0.39	0.16	0.12-0.18	0.40
TiO_2	6.55	6.95	8.64	6.09	5.66-6.71	7.72
ZrO_2	2.52	1.88	0.94	3.25	1.09-4.77	1.46
Nb_2O_5	3.23	2.81	0.58	2.56	2.10-3.31	1.58
MnO	0.27	0.22	0.15	0.20	0.16-0.23	0.18
FeO	0.17	0.29	0.28	0.27	0.18-0.36	0.12
CaO	28.88	29.30	29.87	28.08	27.91-28.21	28.75
Na_2O	6.84	7.33	7.14	6.24	5.88-6.73	6.88
Y_2O_3	9.13	9.83	10.50	9.08	8.63-9.51	10.05
La_2O_3	0.25	0.11	0.12	0.00	0.00	0.06
Ce_2O_3	0.36	0.14	0.20	0.22	0.18-0.27	0.00
Nd_2O_3	0.14	0.00	0.00	0.03	0-0.13	0.00
Gd_2O_3	0.10	0.18	0.12	0.14	0.13-0.16	0.17
Tb_2O_3	0.00	0.15	0.11	0.00	0.00	0.00
Dy_2O_3	0.33	0.45	0.55	0.44	0.42-0.49	0.35
Ho_2O_3	0.14	0.19	0.19	0.00	0.00	0.00
Er_2O_3	1.08	0.89	0.87	1.12	1.05-1.18	0.82
Tm_2O_3	0.15	0.24	0.30	0.32	0.25-0.37	0.37
Yb_2O_3	2.47	2.47	2.36	2.93	2.81-3.06	2.40
Lu_2O_3	0.44	0.34	0.30	0.50	0.48-0.52	0.45
F	n.d.	6.24	6.80	6.26	6.17-6.35	6.68
O=F2	0.00	2.63	2.86	2.64	2.60-2.67	2.81
Всего	93.40	98.99	98.58	96.00		97.01
apfu на основе Si=4 ($M1_2M2_2M3_2M4M5[Si_2O_7]_2X_4$)						
Si	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al	0.02	0.06	0.06	0.02	0.02-0.03	0.06
Ti	0.65	0.67	0.84	0.60	0.55-0.67	0.74
Zr	0.16	0.12	0.06	0.21	0.07-0.30	0.09
Nb	0.19	0.16	0.03	0.15	0.12-0.20	0.09
Mn	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02-0.03	0.02
Fe	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02-0.04	0.01
Ca	4.10	4.05	4.13	3.91	3.86-4.13	3.93
Na	1.76	1.83	1.79	1.57	1.48-1.73	1.70
Y	0.64	0.68	0.72	0.63	0.59-0.65	0.68
La	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Ce	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Nd	0.01	0.00	0.00	0.00	0-0.01	0.00
Gd	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Tb	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Dy	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
Ho	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Er	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04-0.05	0.03
Tm	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01-0.02	0.01
Yb	0.10	0.10	0.09	0.12	0.11-0.12	0.09
Lu	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
F	0.00	2.55	2.77	2.61	2.59-2.63	2.69
Сумма *M* кат.	7.80	7.81	7.84	7.36		7.43

Таблица 17. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры высокоиттриевого хайнита-(Y**)**.

Сингония	триклинная
Пр. гр.	*P*-1
a, Å	9.6054(10)
b, Å	5.6928(6)
c, Å	7.3344(7)
α, °	89.903(2)
β, °	101.082(2)
γ, °	100.830(2)
V, $Å^3$	386.32(7)
Z	1
Плотность (g/cm^3)	3.391
Коэффициент поглощения mm^{-1}	7.328
F(000)	381.0
Размер кристалла, mm^3	0.21×0.16×0.10
2Θ диапазон	4.402 to 74.414°
hkl диапазон	$-16 \le h \le 16$, $-9 \le k \le 9$, $-12 \le l \le 10$
Всего рефлексов	15284
Независимых рефлексов	3991[R(int) = 0.0325]
Независимых рефлексов/ограничений/уточняемые параметры	3991/0/145
GoF	0.939
R факторы [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.0333, wR_2 = 0.0810
R факторы [все данные]	R_1 = 0.0486, wR_2 = 0.0905
ρ_{max}, ρ_{min}, $e \cdot Å^{-3}$	2.35/-1.20

Таблица 18. Координаты и эквивалентные тепловые параметры U_{eq} ($Å^2 \times 10^3$) атомов в структуре высокоиттриевого хайнита-(Y).

Атом	*x*	*y*	*z*	заселенность	U(eq)
M1	0.63494(3)	0.22243(4)	0.91042(3)	$Ca_{0.53}Y_{0.33}REE_{0.13}Mn_{0.01}$	10.43(7)
M2	0.99577(9)	0.4973(1)	0.2446(1)	$Na_{0.61}Ca_{0.39}$	21.0(3)
M3	0.63580(5)	0.22290(8)	0.40921(6)	Ca	16.77(13)
M4	0	0	0.5	$Na_{0.87}Ca_{0.13}$	21.7(5)
M5	0	0	0	$Ti_{0.60}Zr_{0.23}Nb_{0.14}Fe_{0.03}$	19.78(14)
Si1	0.71371(6)	0.7469(1)	0.65096(8)	Si	10.23(12)
Si2	0.72028(6)	0.7486(1)	0.21358(8)	Si	10.31(12)
O1	0.7495(2)	0.7793(4)	0.4408(3)	O	29.1(5)
O2	0.6142(2)	0.9412(3)	0.6717(3)	O	16.3(3)
O3	0.6155(2)	0.9326(3)	0.1368(3)	O	18.7(3)
O4	0.6390(2)	0.4735(3)	0.6693(3)	O	23.0(4)
O5	0.6567(3)	0.4734(3)	0.1553(3)	O	25.7(4)
O6	0.8743(2)	0.8111(4)	0.7818(3)	O	21.9(4)
O7	0.8826(2)	0.8290(4)	0.1718(3)	O	20.9(4)
X8	0.8813(2)	0.2583(3)	0.9671(2)	$F_{0.53}O_{0.47}$	20.7(4)
F9	0.8820(2)	0.3019(3)	0.4739(3)	F	28.0(4)

Таблица 19. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре высокоиттриевого хайнита-(Y)

M1-O2	2.329(2)	M3-O1	2.926(3)	M5-O6	1.988(2)
M1-O3	2.347(2)	M3-O2	2.366(2)	M5-O6	1.988(2)
M1-O3	2.359(2)	M3-O2	2.518(2)	M5-O7	1.984(2)
M1-O4	2.273(2)	M3-O3	2.550(2)	M5-O7	1.984(2)
M1-O5	2.250(2)	M3-O4	2.376(2)	M5-X8	2.011(2)
M1-X8	2.292(2)	M3-O5	2.360(2)	M5-X8	2.011(2)
<M1-O>	2.308	M3-F9	2.278(2)	<M5-O>	1.994
		<M3-O,F>	2.482		
M2-O6	2.366(2)			Si1-O1	1.645(2)
M2-O7	2.361(2)	M4-O1	2.454(2)	Si1-O2	1.617(2)
M2-X8	2.412(2)	M4-O1	2.454(2)	Si1-O4	1.604(2)
M2-X8	2.406(2)	M4-O6	2.712(2)	Si1-O6	1.629(2)
M2-F9	2.346(2)	M4-O6	2.712(2)	<Si1-O>	1.624
M2-F9	2.350(2)	M4-O7	2.562(2)		
<M2-O,F>	2.374	M4-O7	2.562(2)	Si2-O1	1.640(2)
		M4-F9	2.219(2)	Si2-O3	1.614(2)
		M4-F9	2.219(2)	Si2-O5	1.598(2)
		<M4-O,F>	2.478	Si2-O7	1.628(2)
				<Si2-O>	1.620

Таблица 20. Анизотропные тепловые параметры ($Å^2 \times 10^3$) для атомов в структуре высокоиттриевого хайнита-(Y).

Атом	**U_{11}**	**U_{22}**	**U_{33}**	**U_{23}**	**U_{13}**	**U_{12}**
M1	12.73(11)	10.25(10)	7.17(10)	-0.23(7)	2.22(7)	-0.92(7)
M2	31.0(5)	16.9(4)	17.4(4)	1.4(2)	6.6(3)	8.6(3)
M3	15.0(2)	21.5(2)	11.04(19)	-1.17(14)	3.28(14)	-4.28(15)
M4	12.5(7)	26.1(8)	25.3(8)	-2.0(5)	0.0(5)	4.3(5)
M5	18.9(2)	26.3(2)	8.96(18)	-1.88(14)	3.56(14)	-9.54(15)
Si1	10.8(2)	10.9(2)	9.2(2)	0.12(17)	1.91(18)	2.66(18)
Si2	11.0(2)	11.0(2)	9.6(2)	1.09(17)	2.52(18)	3.24(18)
O1	27.9(10)	48.5(13)	9.3(7)	0.1(8)	6.1(7)	0.8(9)
O2	13.4(7)	14.0(7)	22.0(8)	-3.2(6)	2.3(6)	4.9(5)
O3	16.6(7)	18.4(8)	22.4(8)	5.2(6)	2.2(6)	8.5(6)
O4	32.9(10)	13.5(7)	21.8(8)	1.2(6)	7.6(7)	-0.3(7)
O5	40.7(12)	13.3(8)	21.5(9)	-2.6(6)	8.7(8)	-2.0(7)
O6	16.6(8)	25.4(9)	21.0(8)	-5.3(7)	-4.9(6)	6.5(7)
O7	14.2(7)	26.8(9)	24.4(9)	7.3(7)	9.2(6)	5.1(6)
X8	15.5(7)	24.7(9)	21.6(8)	0.7(6)	2.4(6)	4.0(6)
F9	19.4(7)	25.0(8)	38.7(10)	1.2(7)	3.4(7)	4.5(6)

Таблица 21. Заселенность, координационное число (КЧ) и средняя длина связи (СДС) катионных позиций высокоиттриевого хайнита-(Y) в сравнении с хайнитом-(Y) и гётценитом (Christiansen et. al., 2003)

Позиция	Заселенность	КЧ	СДС
высокоиттриевый хайнит-(Y)			
M1	$Ca_{0.53}Y_{0.33}REE_{0.13}Mn_{0.01}$	6	2.308
M2	$Na_{0.61}Ca_{0.39}$	6	2.374
M3	Ca	6	2.408
		7	2.482
M4	$Na_{0.87}Ca_{0.13}$	8	2.478
M5	$Ti_{0.60}Zr_{0.23}Nb_{0.14}Fe_{0.03}$	6	1.994
хайнит-(Y)			
M1	$Ca_{0.60}Y_{0.16}REE_{0.10}Zr_{0.1}Mn_{0.04}$	6	2.312
M2	$Na_{0.51}Ca_{0.49}$	6	2.374
M3	$Ca_{0.97}REE_{0.03}$	6	2.417
		7	2.498
M4	$Na_{0.83}Ca_{0.17}$	8	2.482
M5	$Ti_{0.78}Nb_{0.08}Fe_{0.08}Zr_{0.06}$	6	1.986
гётценит			
M1	$Ca_{0.81}REE_{0.06}Mn_{0.06}Zr_{0.04}Y_{0.03}$	6	2.344
M2	$Ca_{0.61}Na_{0.39}$	6	2.370
M3	$Ca_{0.94}REE_{0.06}$	6	2.412
		7	2.494
M4	$Na_{0.81}Ca_{0.19}$	8	2.470
M5	$Ti_{0.92}Fe_{0.05}Nb_{0.03}$	6	1.972

Таблица 22. Локальный баланс валентностей высокоиттриевого хайнита-(Y) (параметры валентностей связей взяты согласно Brese and O'Keeffe, 1991)

Позиция*	Si1	Si2	M1 M^H	M3 A^P	M2 $M^O(3)$	M4 $M^O(2)$	M5 $M^O(1)$	Σ
O1	0.94	0.92		0.08		$0.18^{x2}\downarrow$		2.12
O2	0.99		0.40	0.34				1.96
				0.23				
O3		1.02	0.38	0.22				1.99
			0.37					
O4	1.06		0.47	0.33				1.86
O5		1.04	0.50	0.34				1.88
O6	1.01				0.27	$0.09^{x2}\downarrow$	$0.69^{x2}\downarrow$	2.06
O7		1.00			0.28	$0.14^{x2}\downarrow$	$0.68^{x2}\downarrow$	2.10
X8 (X^O_M)			0.38		0.21		$0.63^{x2}\downarrow$	1.42
					0.20			
F9 (X^O_A)				0.31	0.20	$0.23^{x2}\downarrow$		0.95
					0.21			
Всего	4.00	3.98	2.50	1.85	1.37	1.28	4.00	

*рассчитано на основе следующих заселенностях позиций:

M1 = $Ca_{0.5}Y_{0.5}$; M3 = Ca; M2 = $Na_{0.5}Ca_{0.5}$; M4 = Na; M5 = $Ti_{0.60}Zr_{0.25}Ni_{0.15}$; X8 = $F_{0.5}O_{0.5}$

обозначения позиций даны согласно Christansen et al. (2003) M1-M5, X8-X9
и согласно Sokolova (2006): M^H; M^O; A^P, $2X^O_M$, $2X^O_A$

Рис. 14. Призматический кристалл высокоиттриевого хайнита-(Y).

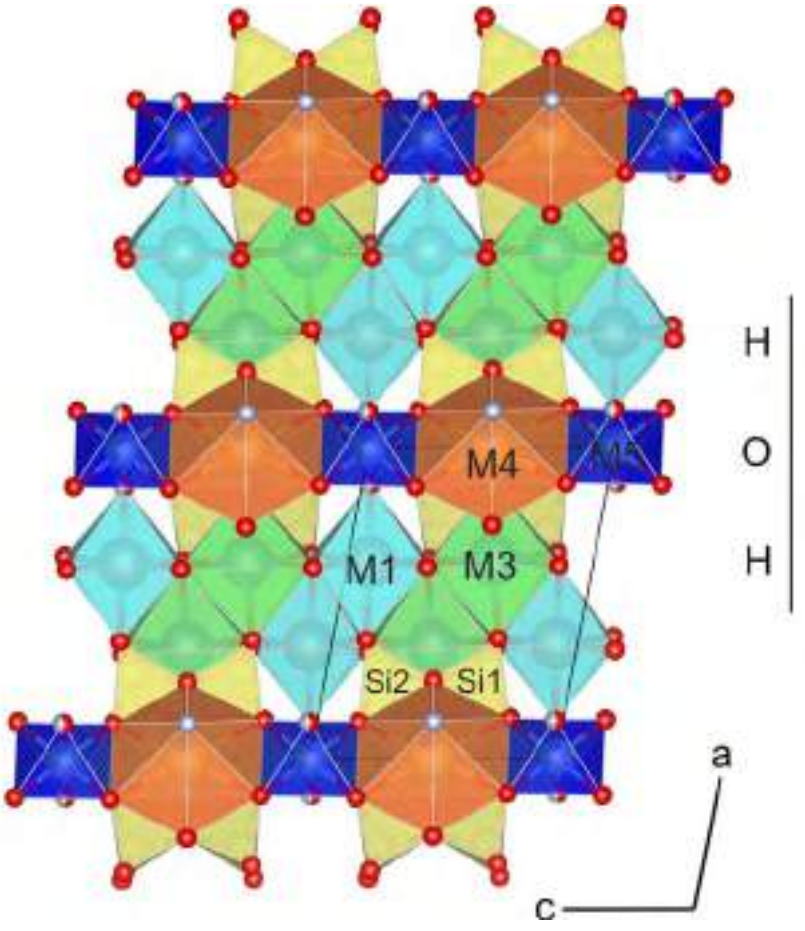


Рис. 15. Кристаллическая структура высокоиттриевого хайнита. Проекция вдоль оси *b*.

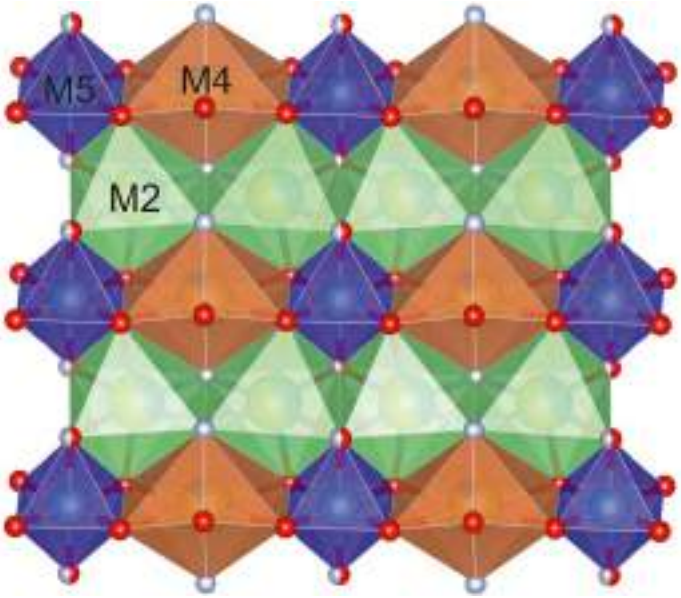


Рис. 16. Октаэдрический слой. Катионные позиции *M2, M4, M5*.

1.4.Кристаллическая структура нового минерала батиеваита-(Y), $(Y_2Ca_2Ti(Si_2O_7)_2(OH)_2(H_2O)_4$

Новый минерал батиеваит-(Y), $Y_2Ca_2Ti(Si_2O_7)_2(OH)_2(H_2O)_4$, был открыт при исследовании редкоземельной минерализации нефелин-сиенитового пегматита в щелочном массиве Сахарйок, (Кольский полуостров, Россия) (Lyalina et al., 2016). Батиеваит-(Y) — это акцессорный минерал, образующийся на позднепегматитовой или гидротермальной стадии формирования пегматита. Батиеваит-(Y) в ассоциации с хайнитом-(Y) (Lyalina et al., 2015) встречается в агрегатах лейкократовых минералов, в основном нефелина, альбита и цеолитных минералов. Голотипный материал хранится в коллекции Геолого-минералогического музея Геологического института Кольского научного центра (№ GIM 7389). Батиеваит-(Y) встречается в виде небольших отдельных идиоморфных (удлиненных или табличных) кристаллов или их сростков (средняя длина 0.25–0.3 мм; редко до 1.6 мм) (рис. 17 и 18). Зерна батиеваита-(Y) обычно окружены «хайнитовыми корками» размером 0.01–0.1 мм, редко толщиной до 0.15 мм (рис. 17). Хайнит-(Y) краевой части отделен от «батиеваитого ядра» трещинами, заполненными агрегатами различных минералов, а именно кальцитом, альбитом, натролитом.

Инфракрасный спектр образца батиеваита-(Y) был получен с помощью спектрофотометра FTIR-Nicolet 6700 в диапазоне 4000–400 $см^{-1}$ (рис. 19). Интенсивная полоса при 3426 $см^{-1}$ и полосы при 1646 и 1630 $см^{-1}$ относятся к валентным и деформационным колебаниям молекул H_2O соответственно (Nakamoto, 2008), что указывает на присутствие значительного количества H_2O в минерале. Слабая полоса при 1732 $см^{-1}$ обусловлена деформационными колебаниями H_3O^+ (Chukanov, 2014; Юхневич, 1973). Полосы поглощения в области 1000–800 $см^{-1}$ с двумя наиболее интенсивными полосами при 985 и 877 $см^{-1}$ относятся к валентным Si–O колебаниям диортогрупп Si_2O_7. Полосы 584 (слабая) и 483 $см^{-1}$ относятся к деформационным колебаниям Si_2O_7 групп. Слабая полоса при 649 $см^{-1}$, вероятно, соответствует Si-O-Si колебаниям (Лазарев, 1968).

Химический анализ батиеваита-(Y) проводился в Геологическом институте КНЦ РАН с помощью волнодисперсионного спектрометра на рентгеновском микроанализаторе Cameca MS-46 (режим работы: 22 кВ, 20–30 нА, диаметр пучка 5–20 мкм). Использовались следующие калибрующие материалы (и аналитические линии): волластонит (Si-Kα, Ca-Kα), Y3Al5O12 (Al-Kα, Y-Lα), лоренценит (Ti-Kα, Na-Kα), ZrSiO4 (Zr-Lα), Nb (Nb-Kα), MnCO3 (Mn-Kα), форстерит (Mg-Kα), гематит (Fe-Kα), вадеит (K-Kα), LaCeS2 (La-Lα), CeS (Ce-Lα) , LiNd (MoO4) 2 (Nd-Lα), GdS (Gd-Lα), Dy3Al5O12 (Dy-Lα), ErPO4 (Er-Lα), Tm3Al5O12 (Tm-Lα), Yb3Al5O12 (Yb-Lα), Y2.8Lu0 .2Al5O12 (Lu-Lα), атакамит (Cl-Kα). Содержание

фтора определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO-1450, оснащенного энергодисперсионным спектрометром XFlash-5010 Bruker Nano GmbH (ускоряющее напряжении 20 кВ, сила тока 0.5 нА, времени накопления 200 с, анализ без использования стандарта методом P/B – ZAF системы QUANTAX).

Наличие H_2O было подтверждено структурными данными и данным ИК-спектроскопии. Химический состав трех разных кристаллов приведен в таблице 23. Эмпирическая формула, рассчитанная по данным химического анализа с учетом структурного распределения катионов и анионов по позициям, имеет следующий вид: $(Y_{0.81}Ca_{0.65}REE_{0.23}Mn_{0.15}Zr_{0.12}Fe^{3+}_{0.04})_{\sum 2.00}((H_2O)_{0.75}Ca_{0.70}\square_{0.55})_{\sum 2.00}Ca_{2.00}(\square_{0.61}Na_{0.25}(H_2O)_{0.14})_{\sum 1.00}(Ti_{0.76}Nb_{0.15}Zr_{0.09})_{\sum 1.00}[(Si_{3.91}Al_{0.09})_{\sum 4.00}O_{14}]((OH)_{1.56}F_{0.44})_{\sum 2.00}((H_2O)_{1.27}F_{0.73})_{\sum 2.00}$, Z=1.

Порошковая рентгенограмма батиеваита-(Y) была получена с использованием Rigaku R-AXIS RAPID II дифрактометра, оснащенного плоскостным цилиндрическим детектором (геометрия Дебая-Шеррера, d = 127.4 мм, CoK-излучение). Данные (табл. 24) были обработаны с использованием программного пакета OSC2XRD (Бритвин и др., 2017). Параметры элементарной ячейки a = 9.431(8), b = 5.556 (4) , c = 7.375 (5) Å, α = 90.10 (4), β = 101.44 (8), γ = 96.60 (6) °, V = 376.4 (3) $Å^3$, были определены из скорректированной порошковой дифрактограммы уточнением Ритвельда с использованием программы Topas (Bruker AXS, 2009) и хорошо согласуется с монокристальными данными.

Рентгеноструктурное исследование монокристаллов проводилось с помощью дифрактометра Bruker Kappa APEX DUO, работающего при 45 кВ и 0,6 мА и оснащенного CCD детектором с использованием монохроматического рентгеновского излучения MoKα. Интенсивности были скорректированы с использованием программного обеспечения Bruker APEX2 (Bruker-AXS, 2014). Также была применена полуэмпирическая поправка на поглощение, основанная на интенсивностях эквивалентных отражений (SADABS, Sheldrick, 2007). Структура была решена и уточнена с помощью пакета программ Shelx (Sheldrick 2008, Sheldrick 2015) до R_1 = 0.057. Заселенности катионных позиций рассчитывались по экспериментальным структурным данным с учетом эмпирического химического состава. Кристаллографические данные, информация о сборе данных и детали уточнения структуры приведены в таблице 25. Координаты атомов, заселенности, экспериментальные и расчетные рассеивающие способности позиций катионов, и эквивалентные тепловые параметры смещения атомов приведены в таблице 26 (номенклатура катионных позиций согласно Christiansen et al., 2003). Анизотропные параметры смещения атомов приведены в таблице 27, а основные межатомные расстояния в таблице 28.

Кристаллическая структура батиеваита-(Y) схожа со структурами хайнита-(Y) (и его высокоиттриевой модификации) и гётценита (Atencio et al., 1999; Булах и Капустин 1973; Cannillo et al., 1972; Johan и Čech, 1989, Christiansen et al., 2003). Батиеваит-(Y) как и ранее описанный высокоиттриевый хайнит-(Y) относится к группе ринкита супергруппы сейдозерита (Sokolova and Cámara, 2017).

Кристаллические структуры минералов этой группы основаны на *HOH* блоках (рис. 20): H-слой представляет собой гетерополиэдрический слой, состоящий из полиэдров *M1*O_n и *M3*O_n (n = 6–8), связанных с диортогруппами Si_2O_7. *O*-слой представляет собой октаэдрический слой, образованный катионами в позициях *M2, M4, M5.* Структура батиеваита-(Y) отличается от структуры хайнита-(Y) составом *O*-слоя, образованного катионными позициями *M2, M4* и *M5* (табл. 29). В батиеваите-(Y) *M4* позиция является преимущественно вакантной, и всего лишь на 39% заселена Na и молекулами H_2O (рис. 21a). Кристаллическая структура батиеваита-(Y) содержит две смешанные анионные позиции (табл. 26): *X8* - (OH, F) и *X9* - (H_2O, F) (для сравнения в хайните-(Y) обнаруживается одна чисто F позиция и одна смешанная (O, F) позиция с соотношением O:F близким 1 к 1.). Следует отметить, что позиции катионов (*M2*, *M4*) и анионов (*X9*) в структуре частично заняты молекулами H_2O, что возможно из-за наличия вакансий в O-слое. Расчет заселенностей таких смешанных позиций (*M2*, *M4*) основывался на данных химического анализа и данных уточнения структуры и в целом был аналогичен расчету засаленностей позиций для мозандрита (Sokolova and Hawthorne, 2013). Так, уточненная рассеивающая способность позиции *M2* составляет 10.04 *ē*. По аналогии с мозандритом весь Ca, оставшийся после заполнения позиций *M1* и *M3* «идет» в эту позицию, а это 0.35 apfu (атомов на формулу) что соответствует 7 *ē*. Оставшееся значение 10.04 - 7 = 3.04 *ē* соответствует 0.38 (apfu) H_2O. Таким образом, общая заселённость позиции *M2* имеет вид $(H_2O)_{0.38}Ca_{0.35}\square_{0.27}$. В то же время рассеивающая способность позиции *M4* составляет 3.87 *ē* . Опять же, по аналогии с мозандритом, весь Na «идет» в эту позицию: 0.25 apfu = 2.75 ē. Оставшееся значение 3.87 – 2.75 = 1.12 *ē* соответствует 0.14 (apfu) H_2O. Таким образом, общая заселённость позиции *M4* имеет вид $\square_{0.61}Na_{0.25}(H_2O)_{0.14}$.

Заселенность смешанных анионных позиций *X8* и *X9* (табл. 26) рассчитывалась также по аналогии с мозандритом, принимая во внимание расчет локального баланса валентности (табл. 30). Позиция *X8* заселена OH-группами и F (1.09 в.у. (валентных усилий) при использовании параметров катион-кислород и 0.81 в.у. при использовании параметров катион-фтор). В свою очередь анионная позиция *X9* в основном заполнена молекулами H_2O (0.65 в.у. при использовании параметров катион-кислород и 0.47 в.у. при использовании параметров катион-фтор). Присутствие F в позициях *X8* и *X9* аналогично ситуации в

мозандрите (Sokolova and Hawthorne 2013). Присутствие гидроксильных групп в позиции *X8* и молекул H_2O в позиции *X9* приводит к общему смещению катионов Y^{3+} и Ca^{2+} от этих анионных позиций, чтобы сохранить общую валентность катионов путем образования связей с другими анионами. Как результат угол γ в батиеваите-(Y) изменяется в сравнении с хайнитом-(Y) (примерно от 101° до 96.6 ° соответственно), тогда как параметры *a* и *b* уменьшаются (табл. 29). Наблюдаемое сжатие сопровождается значительной перестройкой слоя, образованного полиэдрами *M1* и *M3* (рис. 20 и 21б). Позиция *M1* в батиеваите-(Y) преимущественно заселена Y^{3+} и имеет семерную координацию, что отличает его от октаэдрической координации позиции *M1* в хайните-(Y), которая преимущественно заселена Ca. Эти изменения в свою очередь являются причиной изменением координации и *M3* позиции, которая в хайните-(Y) имеет координационное число 6 или 7 и полностью заселена Ca. В случае батиеваита-(Y) координационное число *M3* увеличивается до 7 и 8. Таким образом, кристаллическую структуру батиеваита-(Y) можно рассматривать как состоящую из двух основных блоков: (1) Na-дефицитный *O*-слой (рис. 21а), типичный для таких минералов как мозандрит (Bellezza et al., 2009; Sokolova и Hawthorne 2013) и делиндеит (Sokolova and Cámara 2007) и (2) слой из *M1* – *M3* полиэдров (рис. 21б), аналогичный слоям полиэдров в тоберморите (Merlino et al., 1999), ринките (Cámara et al., 2011), мозандрите (Bellezza et al., 2009; Sokolova and Hawthorne 2013) и довырените (Kadiyski et al., 2008). *M1* – *M3* полиэдрический слой соединяется с диортогруппами Si_2O_7, образуя законченный *H* слой (рис. 21в). Кристаллохимическая формула минерала на основе структурных данных с учетом данных химического анализа имеет следующий вид:
$(Y_{0.80}Ca_{0.64}REE_{0.24}Mn_{0.16}Zr_{0.12}Fe^{3+}_{0.04})_{\sum 2.00}((H_2O)_{0.76}Ca_{0.70}\square_{0.54})_{\sum 2.00}Ca_{2.00}(\square_{0.61}Na_{0.25}(H_2O)_{0.14})_{\sum 1.00}(Ti_{0.76}Nb_{0.15}Zr_{0.09})_{\sum 1.00}Si_4O_{14}((OH)_{1.56}F_{0.44})_{\sum 2.00}((H_2O)_{1.27}F_{0.73})_{\sum 2.00}$.

Батиеваит-(Y) $Y_2Ca_2Ti[Si_2O_7]_2(OH)_2(H_2O)_4$ можно рассматривать как Na-дефицитный Y-аналог хайнита-(Y) $Na_2Ca_4(Y,REE)Ti(Si_2O_7)_2OF_3$ или катион-дефицитный аналог фогоита-(Y), $Na_3Ca_2Y_2Ti(Si_2O_7)_2OF_3$, нового богатого Y минерала группы ринкита супергруппы сейдозерита (Cámara et al., 2015).

Идеальные структурные формулы и параметры элементарных ячеек для минералов группы ринкита супергруппы сейдозерита (бывшая группа розенбушита) (ТС- минералы группы I) приведены в таблице 29. В целом, связь батиеваита-(Y) с хайнитом-(Y) очень близка по характеру к связи между мозандритом и ринкит (Sokolova and Hawthorne 2013), которая заключается в одинаковом типе замещений катионов (в позициях *M2, M4*) и анионов (в позициях *X8, X9*) в октаэдрическом слое: $^{M}[(H_2O)_2 + \square_{0.5}] + {}^{X}[(OH_2)^{-} + (H_2O)_2] \rightarrow {}^{M}[Na^{+}_2 + Ca^{2+}_{0.5}] + {}^{X}[(OF)^{3-} + (F_2)^{2-}]$, где ^{M} – катионные позиции *O*-слоя (*M2, M4*), ^{X} – анионные позиции *O*-слоя (*X8, X9*).

В случае с батиеваитом-(Y) и хайнитом-(Y) схема усложняется дополнительным замещением $^{M1}Y^{3+} + {}^{M}\square_{0.5} \rightarrow {}^{M1}Ca^{2+} + {}^{M}Ca_{0.5}{}^{2+}$. Если использовать подобную схему для описания связи между фогоитом-(Y) (катион-насыщенный аналог батиеваита-(Y)) и хайнитом-(Y), то она принимает следующий вид: $^{M1}Y^{3+} + {}^{M}Na^{+} \rightarrow {}^{M1}Ca^{2+} + {}^{M}Ca^{2+}$. Последняя схема показывает, что в условиях недостатка натрия в минералообразующей среде увеличение заряда в *M1* позиции компенсируется дальнейшим увеличением количества вакансий в *O*-слое. Таким образом, отношение между батиеваитом-(Y) и хайнитом-(Y) могут быть описаны следующей общей схемой замещения: $^{M1}Y^{+3} + {}^{M}[(H_2O)_2 + \square_{1.0}] + {}^{X}[(OH_2)^{-} + (H_2O)_2] \rightarrow {}^{M1}Ca^{2+} + {}^{M}[Na^{+}{}_2 + Ca^{2+}] + {}^{X}[(OF)^{3-} + (F_2)^{2-}]$. Можно предположить существование каждой из этих схем отдельно для минералов ряда батиеваит-(Y) - хайнит-(Y), а также существование РЗЭ-аналога батиеваита-(Y) при подходящих условиях.

Следует отметить, что богатый Y хайнит-(Y) и батиеваит-(Y) из нефелин-сиенитового пегматита массива Сахарйок тесно связаны парагенетически: они кристаллизуются на одной и той же стадии образования пегматита и имеют сходное распределение РЗЭ. Наблюдаемые «хайнитовые корки» на «батиеваитовых ядрах» могут быть связаны с изменениями в геохимической среде во время роста кристалла, а не процессами изменения, хотя последнее исключить также нельзя. Аналогия между хайнитом-(Y) и батиеваитом-(Y) с одной стороны, и ринкитом и мозандритом, с другой, также может указывать на то, что мозандрит не является продуктом изменения ринкита, как было предложено ранее (Slepnev, 1957).

Таблица 23. Химический состав (батиеваита-(Y).

wt. %	образец						среднее
	1	2	3	4	5	6	значение
SiO_2	30.1	30.8	29.6	29.8	29.6	29.78	30.0
Al_2O_3	0.38	0.40	0.65	0.66	0.65	0.62	0.56
TiO_2	6.77	6.91	8.35	8.36	8.72	8.96	8.01
ZrO_2	3.89	4.18	2.07	1.63	1.89	2.67	2.72
Nb_2O_5	2.98	2.97	1.89	1.93	1.85	1.86	2.25
MnO	1.75	1.64	0.94	1.08	0.99	1.49	1.31
MgO	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01
Fe_2O_3	0.53	0.48	0.53	0.53	0.31	0.22	0.43
CaO	23.9	25.9	26.0	24.4	25.1	24.6	25.0
Na_2O	0.77	0.59	1.47	1.02	1.63	1.30	1.13
K_2O	0.00	0.00	0.05	0.00	0.04	0.05	0.02
Y_2O_3	10.6	10.6	11.8	11.5	12.2	12.0	11.4
La_2O_3	0.19	0.00	0.30	0.33	0.27	0.24	0.22
Ce_2O_3	0.29	0.27	0.23	0.44	0.43	0.36	0.33
Nd_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.02
Gd_2O_3	0.12	0.15	0.00	0.00	0.00	0.15	0.07
Dy_2O_3	0.60	0.65	0.39	0.52	0.37	0.29	0.47
Er_2O_3	1.35	1.42	0.84	0.99	0.86	0.94	1.07
Tm_2O_3	0.30	0.39	0.18	0.27	0.17	0.21	0.25
Yb_2O_3	3.51	3.60	2.58	2.37	2.44	2.37	2.81
Lu_2O_3	0.58	0.71	0.23	0.46	0.32	0.43	0.45
F	3.96	2.58	3.89	1.98	2.57	2.28	2.88
Cl	0.15	0.04	0.21	0.20	0.35	0.17	0.19
H_2O*	4.81	6.10	5.92	6.67	5.98	5.66	6.52
$-O=F_2,Cl_2$	1.70	1.10	1.69	0.87	1.16	1.00	1.25
Всего	97.4	100.5	96.5	94.7	96.4	97.0	97.1
apfu на основе Si + Al = 4							
Si	3.94	3.94	3.90	3.90	3.90	3.90	3.91
Al	0.06	0.06	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09
Ti	0.67	0.66	0.83	0.82	0.86	0.88	0.79
Zr	0.25	0.26	0.13	0.10	0.12	0.17	0.17
Nb	0.18	0.17	0.11	0.11	0.11	0.11	0.13
Mn	0.19	0.18	0.10	0.12	0.11	0.17	0.15
Mg	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	0.02	0.04
Ca	3.35	3.55	3.66	3.42	3.54	3.46	3.49
Na	0.20	0.14	0.38	0.26	0.42	0.33	0.29
K	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
Y	0.74	0.72	0.82	0.80	0.85	0.84	0.80
La	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
Ce	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Nd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Gd	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Dy	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
Er	0.06	0.06	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04
Tm	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Yb	0.14	0.14	0.10	0.09	0.10	0.09	0.11
Lu	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02
F	1.64	1.04	1.62	0.82	1.07	0.95	1.19
Cl	0.03	0.01	0.05	0.04	0.08	0.04	0.04
Ha	5.60	6.23	5.23	6.14	5.93	6.15	5.88

* рассчитано на основе структурных данных

Таблица 24. Порошковая рентгенограмма батиеваита-(Y).

I	$D_{изм.}$	$D_{рассч.}$	*hkl*	$I_{рассч.}$
17	**9.145**	**9.154**	***1 0 0***	44
36	**7.238**	**7.225**	***0 0 -1***	12
23	**4.350**	**4.342**	***0 -1 -1***	9
16	4.042	4.038	*1 1 -1*	17
13	3.745	3.740	*2 -1 0*	16
11	3.544	3.542	*2 -1 -1*	12
30	**3.061**	**3.051**	***3 0 0***	67
100	**2.991**	**2.992**	***1 1 -2***	100
16	2.819	2.808	*3 -1 0*	31
12	2.760	2.759	*0 -2 0*	16
5	2.732	2.728	*1 -2 0*	15
10	2.595	2.594	*2 0 2*	6
5	2.548	2.551	*3 1 0*	20
5	2.143	2.143	*2 -2 -2*	7
3	2.013	2.019	*1 2 2*	17
3	1.929	1.929	*3 1 2*	20
3	1.843	1.844	*1 0 -4*	25
5	1.821	1.820	*3 2 -2*	15

Таблица 25. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры батиеваита-(Y).

Сингония	триклинная
Пр. гр.	*P*-1
a (Å)	9.4024(8)
b (Å)	5.5623(5)
c (Å)	7.3784(6)
α (°)	89.919(2)
β (°)	101.408(2)
γ (°)	96.621(2)
V (Å^3)	375.65(6)
Z	1
D_{calc} (mg/mm^3)	3.397
μ (mm^{-1})	8.751
F(000)	370.0
Размер кристалла (mm)	0.19 × 0.15 × 0.09
2Θ диапазон (°)	6.44 to 86.32°
hkl диапазон	$-17 \le h \le 18$, $-10 \le k \le 9$, $-13 \le l \le 11$
Всего рефлексов	15549
Независимых рефлексов	5115[*R*(int) = 0.0425]
Независимых рефлексов/ограничений/уточняемые параметры	5115/0/147
GoF	1.028
R факторы [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0573, wR_2 = 0.1243
R факторы [все данные]	R_1 = 0.1078, wR_2 = 0.1406
ρ_{max}, ρ_{min}, $e \cdot$Å^{-3}	3.34/-1.63

Таблица 26. Координаты, заселенность позиций, экспериментальные (SSFexp) и расчётные (SSFcalc) рассеивающие способности позиций и эквивалентные тепловые параметры атомов ($Å^2$).

Атом	SSFexp (e^-)	*x*	*y*	*z*	Заселенность	SSFcalc (e^-)	U_{eq}
M1	35.31	0.38786(5)	0.74129(6)	0.09520(5)	$Y_{0.40}Ca_{0.32}REE_{0.12}Mn_{0.08}Zr_{0.06}Fe^{3+}_{0.02}$	33.72	0.0156(1)
M2	10.04	0.0006(2)	0.5030(3)	0.7480(2)	$(H_2O)_{0.38}Ca_{0.35}□_{0.27}$	10.04	0.0279(5)
M3	22.2	0.38387(8)	0.7339(1)	0.59660(8)	Ca	20.00	0.0179(2)
M4	3.87	0	0	½	$□_{0.61}Na_{0.25}(H_2O)_{0.14}$	3.87	0.035(3)
M5	28.6	0	0	0	$Ti_{0.76}Nb_{0.15}Zr_{0.09}$	26.47	0.0208(2)
Si1		0.2799(1)	0.2197(2)	0.3500(1)	Si		0.0150(2)
Si2		0.2740(1)	0.2187(2)	0.7829(1)	Si		0.0151(2)
O1		0.2434(4)	0.2197(8)	0.5581(4)	O		0.0401(9)
O2		0.3791(3)	0.0037(5)	0.3353(4)	O		0.0220(5)
O3		0.3764(3)	0.0076(5)	0.8522(4)	O		0.0231(5)
O4		0.3753(3)	0.4752(5)	0.3319(4)	O		0.0227(5)
O5		0.3684(4)	0.4718(5)	0.8539(4)	O		0.0275(6)
O6		0.1222(3)	0.1882(6)	0.2130(4)	O		0.0296(7)
O7		0.1154(3)	0.1782(6)	0.8341(4)	O		0.0299(7)
X8		0.1298(4)	-0.2748(8)	0.0326(5)	$OH_{0.78}F_{0.22}$		0.0300(7)
X9		0.1197(4)	0.6987(8)	0.5279(7)	$(H_2O)_{0.64}F_{0.36}$		0.048(1)

Таблица 27. Анизотропные тепловые параметры ($Å^2$) атомов в структуре батиеваита-(Y).

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M1	0.0250(2)	0.01287(15)	0.00837(14)	0.00032(9)	0.00498(11)	-0.00306(12)
M2	0.0358(10)	0.0226(7)	0.0275(8)	0.0024(5)	0.0086(6)	0.0088(6)
M3	0.0250(3)	0.0180(3)	0.0103(2)	0.00055(17)	0.00528(19)	-0.0020(2)
M4	0.025(4)	0.059(6)	0.019(3)	-0.008(3)	0.002(2)	-0.005(3)
M5	0.0203(4)	0.0292(4)	0.0096(3)	-0.0014(2)	0.0042(2)	-0.0124(3)
Si1	0.0180(5)	0.0165(4)	0.0098(4)	0.0003(3)	0.0027(3)	-0.0004(3)
Si2	0.179(5)	0.0171(4)	0.0106(4)	0.0013(3)	0.0051(3)	-0.0006(3)
O1	0.044(2)	0.068(3)	0.0098(11)	0.0037(13)	0.0089(12)	0.0036(18)
O2	0.0259(14)	0.0196(12)	0.0210(12)	-0.001(9)	0.0056(10)	0.0029(10)
O3	0.0263(14)	0.0204(12)	0.0231(12)	0.0052(9)	0.0051(10)	0.0044(10)
O4	0.0282(15)	0.0165(11)	0.0239(13)	-0.0012(9)	0.0088(10)	-0.0022(10)
O5	0.0391(18)	0.0180(12)	0.0226(13)	0.0012(10)	0.0050(11)	-0.0069(12)
O6	0.0243(15)	0.0375(17)	0.0221(13)	-0.0082(12)	-0.0054(10)	0.0000(12)
O7	0.0224(15)	0.0399(18)	0.0311(15)	0.0127(13)	0.0152(11)	0.0020(13)

X8	0.0221(15)	0.0408(18)	0.0270(15)	0.0022(12)	0.0045(11)	0.0044(13)
X9	0.0271(19)	0.048(2)	0.064(3)	-0.0003(20)	0.0053(18)	-0.0058(17)

Таблица 28. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре батиеваита-(Y).

M1-O2	2.317(3)	M3-O1	2.999(4)	M5-O6	1.975(3)
M1-O3	2.318(3)	M3-O2	2.483(3)	M5-O6	1.975(3)
M1-O3	2.442(3)	M3-O2	2.438(3)	M5-O7	1.983(3)
M1-O4	2.301(3)	M3-O3	2.443(3)	M5-O7	1.983(3)
M1-O5	2.296(3)	M3-O4	2.411(3)	M5-X8	2.049(4)
M1-O5	2.660(4)	M3-O4	2.624(3)	M5-X8	2.049(4)
M1-X8	2.371(4)	M3-O5	2.410(3)	<M5-O,X>	2.002
<M1-O,X>	2.386	M3-X9	2.420(4)		
		<M3-O,X>	2.528	Si1-O1	1.638(3)
M2-O6	2.226(4)			Si1-O2	1.619(3)
M2-O7	2.237(4)	M4-O1	2.424(4)	Si1-O4	1.610(3)
M2-X8	2.462(4)	M4-O1	2.424(4)	Si1-O6	1.611(3)
M2-X8	2.479(4)	M4-O6	2.751(4)	<Si1-O>	1.619
M2-X9	2.349(5)	M4-O6	2.751(4)		
M2-X9	2.343(6)	M4-O7	2.633(3)	Si2-O1	1.626(3)
<M2-O,X>	2.349	M4-O7	2.633(3)	Si2-O3	1.621(3)
		M4-X9	2.111(5)	Si2-O5	1.603(3)
		M4-X9	2.111(5)	Si2-O7	1.601(3)
		<M4-O,X>	2.480	<Si2-O>	1.613

Таблица 29. Идеальные структурные формулы и параметры элементарных ячеек минералов группы ринкита (Sokolova and Hawthorne 2013; Cámara et al., 2015).

Минерал	Идеальная формула						*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	α, °	β, °	γ, °	Пр. гр.	Z
*	$2A^{P}\ 2M^{H}$	$4M^{O}$			$2X^{O}_{M}$	$2X^{O}_{A}$								
**	M3 M1	M4 M2	M5	$(Si_2O_7)_n$	X8	X9								
Мозандрит	(Ca_3*REE*)	$[(H_2O)_2Ca_{0.5}\square_{0.5}]$	Ti	$(Si_2O_7)_2$	$(OH)_2$	$(H_2O)_2$	7.4222	5.6178	18.7232		101.423		$P2_1/c$	2
Ринкит	(Ca_3*REE*)	Na(NaCa)	Ti	$(Si_2O_7)_2$	(OF)	F_2	7.4328	5.6595	18.818		101.353		$P2_1/c$	2
Накарениобсит-(Ce)	(Ca_3*REE*)	Na_3	Nb	$(Si_2O_7)_2$	(OF)	F_2	7.468	5.689	18.891		101.37		$P2_1/c$	2
Сейдозерит	Na_2Zr_2	Na_2Mn	Ti	$(Si_2O_7)_2$	O_2	F_2	5.5558	7.0752	18.406		102.713		$P2/c$	2
Гренмарит	Na_2Zr_2	Na_2Mn	Zr	$(Si_2O_7)_2$	O_2	F_2	5.608	7.139	18.575		102.60		$P2/c$	2
Розенбушит	Ca_4 Ca_2Zr_2	Na_2Na_4	TiZr	$(Si_2O_7)_4$	O_2F_2	F_4	10.137	11.398	7.2717	90.216	100.308	111.868	P-1	1
Кохит	Ca_2 MnZr	Na_3	Ti	$(Si_2O_7)_2$	OF	F_2	10.032	11.333	7.202	90.192	100.334	111.551	P-1	2
Гётценит	Ca_2 Ca_2	$NaCa_2$	Ti	$(Si_2O_7)_2$	(OF)	F_2	9.6192	5.7249	7.3307	89.981	101.132	100.639	P-1	1
Хайнит-Y	[Ca_3(Y,*REE*)]	Na(NaCa)	Ti	$(Si_2O_7)_2$	(OF)	F_2	9.6079	5.7135	7.3198	89.916	101.077	100.828	P-1	1
Фогоит-Y	Ca_2 Y_2	Na_3	Ti	$(Si_2O_7)_2$	(OF)	F_2	9.575	5.685	7.279	89.985	100.933	101.300	P-1	1
Батиеваит-Y	Ca_2 Y_2	$[\square_{1.0}(H_2O)_2]$	Ti	$(Si_2O_7)_2$	$(OH)_2$	$(H_2O)_2$	9.4024	5.5623	7.3784	89.919	101.408	96.621	P-1	1

* обозначения позиций даны согласно Sokolova (2006)

** обозначения позиций даны согласно Christansen et al. (2003)

Таблица 30. Локальный баланс валентностей батиеваита-(Y) (параметры валентностей связей взяты согласно Brese and O'Keeffe (1991).

Атом*	Si1	Si2	M1 M^{H}	M3 A^{P}	M2 $M^{O}(3)$	M4 $M^{O}(2)$	M5 $M^{O}(1)$	Σ
O1	0.96	0.99		0.06		$0.05^{x2}\downarrow$		2.10
				0.04				
O2	1.01		0.39	0.28				1.93
				0.25				
O3		1.00	0.39	0.28				1.95
			0.28					
O4	1.04		0.41	0.30				1.92
				0.17				
O5		1.05	0.42	0.30				1.92
			0.15					
O6	1.03				0.17	$0.02^{x2}\downarrow$	$0.70^{x2}\downarrow$	1.92
O7		1.06			0.17	$0.03^{x2}\downarrow$	$0.68^{x2}\downarrow$	1.94
X8 (X^{O}_{M})			0.34 [0.19]		0.09 [0.06]		$0.57^{x2}\downarrow$	1.09 [0.81]
					0.09 [0.07]		$[0.49]^{x2}\downarrow$	
X9 (X^{O}_{A})				0.29 [0.21]	0.13 [0.09]	$0.11^{x2}\downarrow$		0.65 [0.47]
					0.12 [0.09]	$[0.08]^{x2}\downarrow$		
Всего	4.04	4.10	2.38 [2.23]	1.97 [1.89]	0.77 [0.65]	0.32 [0.26]	3.90 [3.74]	

*рассчитано на основе следующих заселённостях позиций: M1 = $Y_{0.52}Ca_{0.32}Mn_{0.08}Zr_{0.06}Fe^{+3}_{0.02}$; M2 = Ca (35% заселенность); M3 = Ca; M4 = Na (25% заселенность); M5 = $Ti_{0.76}$ $Nb_{0.15}Zr_{0.09}$; значения в скобках [] указаны для расчета на F.

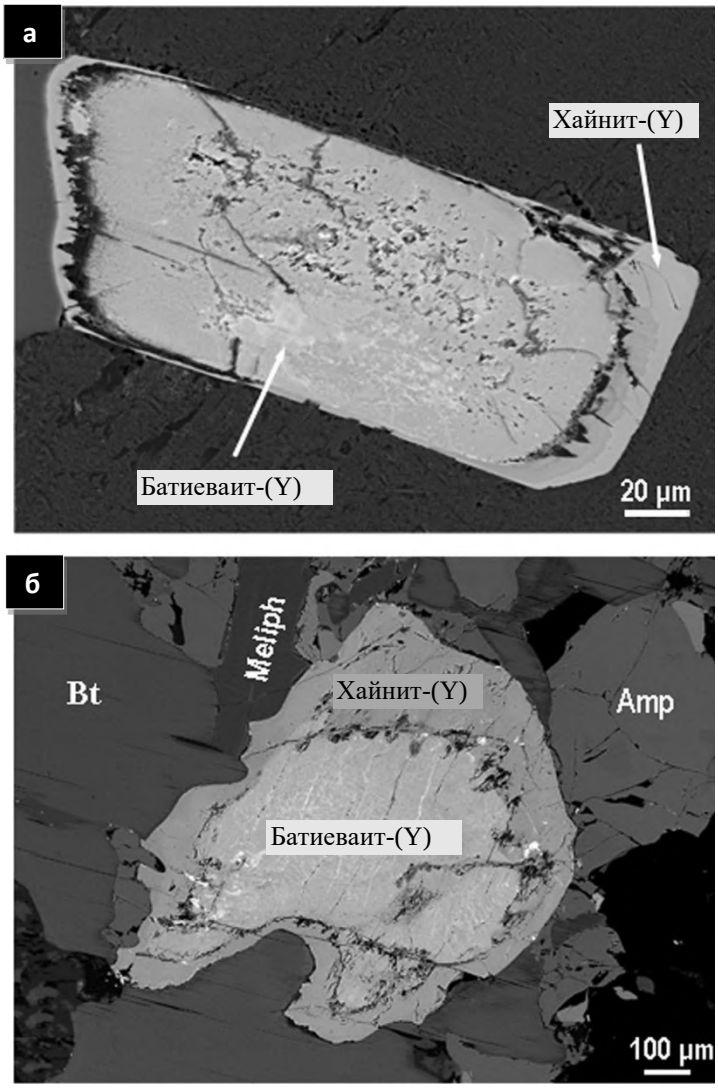


Рис. 17. Изображение кристаллов батиеваита-(Y) в обратно-рассеянных электронах: идиоморфные кристаллы (а), и ксеноморфное зерно батиеваита-(Y) окруженное «хайнитовой коркой» (б). Amp— амфибол, Bt— биотит, Meliph— мелифанит.

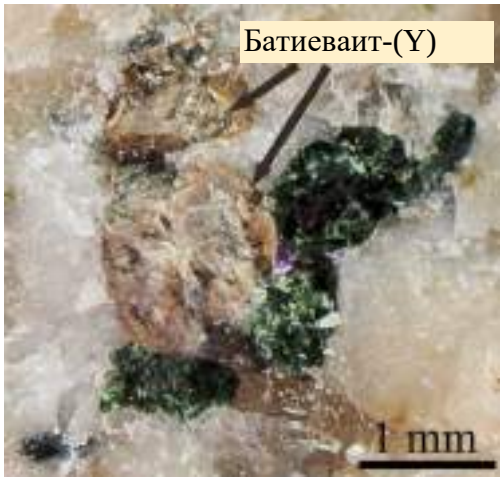


Рис. 18. Бледно-кремовые кристаллы батиеваита-(Y) с зеленым эгирином и фиолетовым флюоритом в цеолитном агрегате.

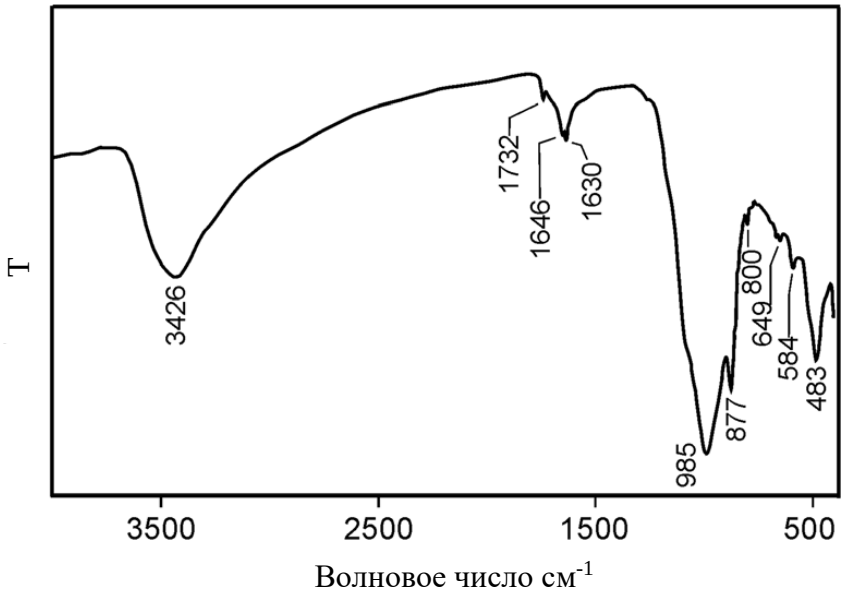


Рис. 19. ИК-спектр батиеваита-(Y).

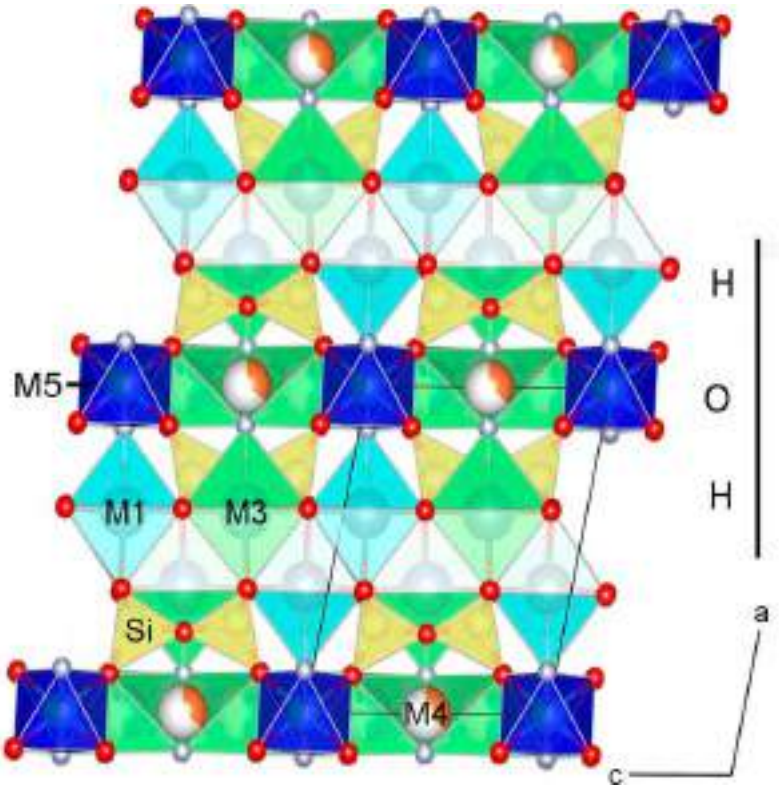


Рис. 20. Кристаллическая структура батиеваита-(Y).

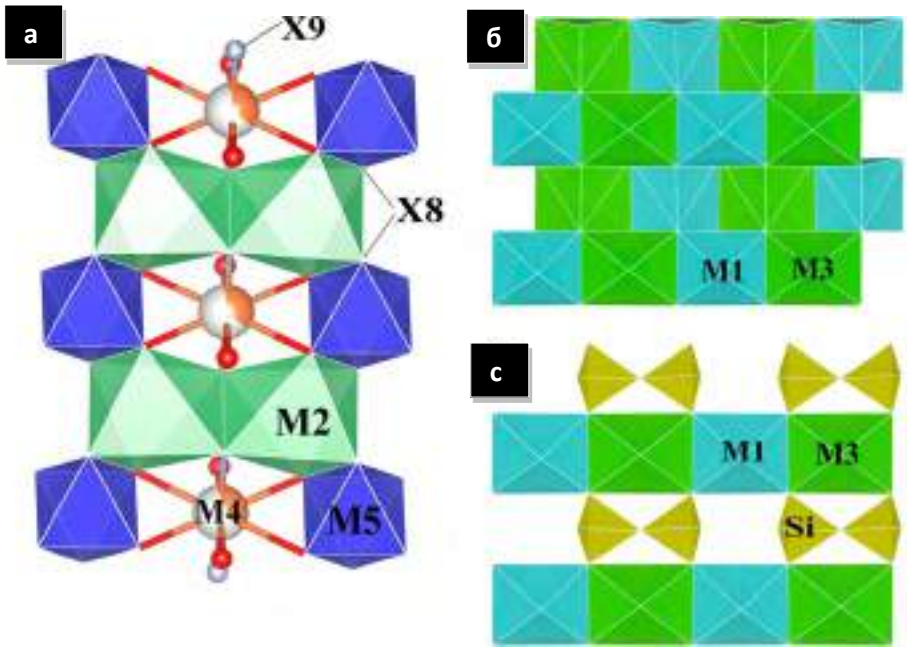


Рис. 21. Организация слоев в структуре батиеваита-(Y): (а) *O*-слой (*M2*-, *M4*, - и *M5*-полиэдры); (б) *M1*-*M3* слой (*M1*- и *M3*-полиэдры); (в) *H*-слой (*M1*-, *M3*,- и Si- полиэдры).

Глава 2. Новые структурные данные

2.1.Кристаллическая структура шкатулкалита, $Na_{10}MnTi_3Nb_3(Si_2O_7)_6(OH)_2F\cdot12H_2O$

Шкатулкалит, $Na_{10}MnTi_3Nb_3(Si_2O_7)_6(OH)_2F\cdot12H_2O$ (Меньшиков и др., 1996) - Ti-Nb–диортосиликат, названный по месту находки, крупнейшему пегматиту «Шкатулка» в Ловозерском щелочном массиве (Кольский п-ов). Минерал утвержден комиссией по новым минералам международной минералогической ассоциации в конце 90-х годов прошлого века, однако по ряду причин он не является полностью изученным, в основном из-за трудностей с определением его кристаллической структуры. Пегматитовое тело ультраагпаитового типа «Шкатулка», расположенное в западной части горы Аллуайв в Ловозерском массиве, вскрыто подземными выработками в 1990 году (Пеков, 2001). Шкатулкалит обнаружен в краевой зоне уссингитового ядра пегматита и в примыкающей к ней эгириновой зоне (Меньшиков и др., 1996). Минерал представлен тремя морфологическими разновидностями: 1) прямоугольные пластинки и таблитчатые кристаллы; 2) агрегаты перламутровых слюдоподобных чешуек; 3) частичные псевдоморфозы по вуоннемиту. За голотипную была принята первая разновидность, как обладающая лучшим качеством материала, однако даже она не позволила изучить структуру минерала. В последующие годы шкатулкалит был обнаружен в нефелиновых сиенитах щелочного силла Сент-Амабль в Квебеке, Канада (Horvath et. al., 1998). Там он описан в виде прямоугольных кристаллов и радиальных сростков в мелких миароловых пустотах и в гидротермальной полости в юго-восточной части карьера Демикс. Авторы отмечают, что шкатулкалит визуально неотличим от вуоннемита и эпистолита, обнаруженных в тех же пустотах. В то же время Меньшиков с соавторами (Меньшиков и др., 1996) указали, что шкатулкалит иногда образует псевдоморфозы по вуоннемиту и, таким образом, может рассматриваться как трансформационный минеральный вид (Khomyakov 1996, Khomyakov, 2008) т.е. минеральный вид, который образуется в результате трансформации первичной прото-фазы.

Стоит отметить, что в целом слоистые Ti-Nb-Zr–диортосиликаты с дополнительными анионами это обычно редкие акцессорные минералы щелочных пород (и связанных с ними пегматитов) (Bellezza et al., 2004). Сегодня описано достаточно большое количество минералов, относящихся к этому классу, и открытия новых минералов продолжаются каждый год. Разнообразие минеральных видов в этом классе соединений связано с широким диапазоном вариации структурных модулей и различных схем

катионного замещения, что в свою очередь определяется структурной и химической сложностью данных минералов. Благодаря этому слоистые Ti-Zr-Nb–диортосиликаты продолжают и сегодня привлекать значительное внимание со стороны минералогов и кристаллохимиков (Sokolova and Cámara, 2013; Lyalina et al., 2015; Lykova et al., 2015a,b).

Белов и Органова (1962) были первыми, кто рассмотрел кристаллохимию нескольких минералов современной группы мурманита супергруппы сейдозерита (Sokolova and Cámara, 2017). Белов (1976), Пятенко с соавторами (1976) сделали дополнительные обобщения и предложили использовать для описания таких минералов термин «сейдозеритовый блок» (позже титаносиликатный (ТС-) блок) (Sokolova 2006), а минералы группы астрофиллита в свою очередь называли титаносиликатными аналогами слюд. Модульный подход применительно к этим минералам был разработан Егоровым-Тисменко и Соколовой (1987, 1990), которые описали гомологичный ряд Ti-аналогов слюд и Феррарисом (Ferraris et al., 1996, Ferraris 1997, Ferraris 2008), который предложил называть подобные минералы гетерофиллосиликатами и описал их как полисоматические серии. В отличие от сугубо качественного объединения всех минералов в один ряд (гомологичный и/или полисоматический), Соколова (Sokolova 2006) разделила минералы с ТС-блоками на четыре группы на основе содержания Ti, топологии и стереохимии ТС-блока. При работе над классификацией супергруппы сейдозерита - диортосиликатов с трехслойным титаносиликатным блоком Соколова и Камара (Sokolova and Cámara, 2017) отметили, что шкатулкалит является потенциальным членом данной супергруппы.

Шкатулкалит впервые был описан в 1996 (Меньшиков и др., 1996), тогда же были проведены первые исследования рентгеновскими методами и было установлено, что минерал моноклинный, параметры элементарной ячейки a =5.468 (9), b =7.18 (1), c =31.1 (1) Å, β= 94.0 (2)°, V = 1218(8) Å^3, Z = 1, а также была отмечена близость параметров a и b к значениям других известных титано- ниобо-диортосиликатов. По систематическим погасаниям рефлексов была предложена одна из пространственных групп Pm, $P2$, $P2/m$. Однако из-за плохого качества монокристальных данных структура минерала расшифрована так и не была. В этой связи одной из задач работы явилось первое прямое определение кристаллической структуры шкатулкалита (Zolotarev et al., 2018).

В настоящей работе был использован материал из периферийной части уссингитового ядра пегматита «Шкатулка», предоставленный музеем Геологического института Кольского научного центра РАН, образец № ГИМ 5968/2-1. Выяснилось, что помимо трех разновидностей шкатулкалита, выделенных Меньшиковым (Меньшиков и др., 1996) существует также четвертая, внешне неотличимая от вуоннемита, лишь иногда имеющая несколько более светлый оттенок. Некоторые участки матовых от белого или

слегка желтоватого до кремового цвета крупных толсто-пластинчатых выделений вуоннемита оказались шкатулкалитом, причем именно этот материал оказался пригодным для монокристального исследования. Основную трудность в изучении этого материала составляет микроанализ состава из-за плохой его полируемости.

Образец шкатулкалита был исследован методом рентгеноструктурного анализа на монокристальном дифрактометре Bruker DUO оснащенного микрофокусным источником (MoKα, λ = 0.71073 Å) и плоским детектором отраженных рентгеновских лучей типа CCD. Параметры элементарной ячейки a = 5.4638(19), b = 7.161(3), c = 15.573(6) Å, β = 95.750(9)°, V = 606.3(4) Å^3 определены и уточнены методом наименьших квадратов на основе 4463 рефлексов. В целом, параметры элементарной ячейки согласуются с теми, которые были опубликованы ранее (Меньшиков и др., 1996), учитывая только то, что параметр c уменьшен вдвое (15.573 вместо 31.1 Å), что подтверждает наблюдения Немета с соавторами (Németh et al., 2005), которые исследовали синтаксические сростки эпистолита, мурманита и шкатулкалита с помощью просвечивающей электронной микроскопии (TEM) и электронной дифракции выбранных областей (SAED) и обнаружили отсутствии отражений типа l = 2n + 1 для шкатулкалита. Структура шкатулкалита была решена и уточнена в пространственной группе $P2/m$ до R_1 = 0.0801 (wR2 = 0.1947) для 1378 независимых рефлексов с |Fo| ≥ 4σF с использованием программы SHELX (Sheldrick, 2015) встроенной в комплекс OLEX2 (Dolomanov et al., 2009). Массив экспериментальных данных был проинтегрирован с поправками на фон, эффект Лоренца и поляризационные эффекты в программе Bruker APEX2 (Bruker-AXS, 2014). Поправка на поглощение введена с использованием программы SADABS (Sheldrick, 2007). Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в таблице 31. Окончательная модель включает в себя координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов кроме атомов кислорода межмолекулярных молекул воды (табл. 32 и 33). Основные межатомные расстояния (Å) для шкатулкалита представлены в таблице 34. Заселенности катионных позиций рассчитывалась по экспериментальным структурным данным с учетом эмпирического химического состава. В таблице 35 приведены результаты анализа локального баланса валентностей с параметрами валентностей связей взятыми из (Brese and O'Keeffe, 1991).

Химический состав исследованного образца шкатулкалита был определён в трех независимых друг от друга лабораториях. Изначально анализы были выполнены в ресурсном центре «Геомодель» СПбГУ при помощи энергодисперсионной приставки AzTec Energy 350 к сканирующему электронному микроскопу Hitachi S-3400N (ток зонда 20-30 нА, ускоряющее напряжение 20 кВ, диаметр электронного пучка 5 мкм). В качестве

эталонов использовались кварц (Si), корунд (Al), диопсид (Ca), периклаз (Mg), лоренценит (Na), барит (Ba), целестин (Sr), рутил (Ti), гематит (Fe), родонит (Mn), микроклин (K), металлический Nb. Повторно химические анализы шкатулкалита были выполнены в ФИЦ КНЦ РАН на рентгеноспектральном микроанализаторе Cameca MS-46. Ускоряющее напряжение 22 кВ (для Sr – 30 кВ), ток зонда от 20 до 40 нА. Вследствие неустойчивого поведения минерала под электронным зондом измерения велись расфокусированным до 20 мкм пучком при одновременном ручном перемещении образца. Использовались следующие эталоны (аналитические линии): лоренценит (NaKα, TiKα), волластонит (CaKα, SiKα), Nb металлический (NbLα), SrSO4 (SrKα), ортоклаз (KKα), MnCO3 (MnKα), Y3Al5O12 (AlKα), апатит (PKα), гематит (FeKα). Содержание фтора определено при помощи энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Xflash-5010 Bruker Nano Gmbh, установленном на сканирующем электронном микроскопе LEO-1450 (ускоряющее напряжение 20 кВ, ток зонда 0.5 нА). Использовалась не требующая стандарта процедура метода P/B-ZAF системы Quantax-200.

Дополнительно химический состав шкатулкалита также был определен с помощью волнодисперсионного спектрометра рентгеноспектрального микроанализатора JEOL Superprobe 733 (Минералогический музей им. Ферсмана, Москва), работающем при 15 кВ, 15 нА. Из-за легкого обезвоживания минерала в вакууме и его разрушения под действием электронного пучка измерения проводились с расфокусированным пучком до 20 мкм. Используемые стандарты: чкаловит (NaKα), диопсид (CaKα), микроклин (KKα), тефроит (MnKα), альмандин (FeKα, SiKα, AlKα), синтетический AlPO4 (PKα), синтетический BaSO4 (BaKα), синтетический SrTiO3 (SrKα, TiKα), фторфлогопит (FKα) и синтетический Cs2Nb4O11 для Nb (NbLα). Шкатулкалит содержит ориентированные параллельно (001) рутильные включения (рис. 22а). Благодаря катионообменному механизму образования, шкатулкалит показывает значительные вариации различных химических элементов (рис. 22б-е). Никаких дополнительных элементов, кроме упомянутых выше, обнаружено не было, включая Zr, Mg, Sn.

Сводные данные химических анализов шкатулкалита собраны в таблице 36. Согласно этим данным эмпирическая формула шкатулкалита может быть записана как:

$(Na_{3.42}Sr_{0.15}Ca_{0.06}K_{0.06}Ba_{0.05})_{3.84}(Nb_{1.30}Ti_{1.02}Mn^{2+}_{0.17})_{2.49}(Si_2O_7)_2O_{0.47}(OH)_2 \cdot 5.67H_2O$

(образец **1**),

$(Na_{3.52}Sr_{0.07}Ca_{0.07}K_{0.03})_{3.69}(Nb_{1.26}Ti_{1.08}Mn^{2+}_{0.19})_{2.53}(Si_{1.99}Al_{0.01}O_7)_2[(OH)_{1.63}F_{0.37}]O_{0.44} \cdot 5.23H_2O$

(образец **2**),

$(Na_{3.47}Sr_{0.03}Ca_{0.05})_{3.69}(Nb_{1.10}Ti_{0.93}Mn^{2+}_{0.16})_{2.53}(Si_{1.98}Al_{0.02}O_7)_2[(OH)_{0.80}.F_{0.33}]_{1.13} \cdot 3.49H_2O$

(образец **3**).

Эти результаты полностью согласуются с результатами исследования кристаллической структуры, обсуждаемыми ниже, с учетом высокой нестабильности минерала под действием электронного пучка.

Основу кристаллической структуры шкатулкалита составляют *HOH* блоки, состоящие из одного октаэдрического (*O*) слоя, расположенного между двумя гетерополиэдрическими (*H*) слоями (рис. 23а). В соответствии с систематикой, предложенной Соколовой (Sokolova, 2006), *HOH* блоки в шкатулкалите относятся к III типу с одним Ti на формулу в октаэдрическом слое (рис. 23б). Блоки параллельны (001) и отделены друг от друга (рис. 24а) межслоевым пространством, заполненным атомами натрия в позиции *Na1* и молекулами H_2O. Позиции *Na2*, *Na3* и *Ti* расположены в пределах октаэдрического слоя. *H*-слои образованы октаэдрами NbO_6 и диортогруппами Si_2O_7, имеющими общие атомы кислорода.

Позиция *Na1* координируется девятью анионами и расположена приблизительно в центре шестичленного кольца гетерополиэдрического слоя (рис. 25). Относительно высокое координационное число (9) и средняя длина связи <Na1-φ (φ = O, OH, F) > 2.534 Å указывают на возможность вхождения крупных катионов в эту позицию, таких как K и Ba, присутствующие в шкатулкалите, согласно данным химических анализов.

Катионные позиции *Na2* и *Na3* октаэдрически координированы шестью анионами каждая. Октаэдр *Na*2φ$_6$ (φ = O, OH, F) является более компактным, средняя длина связи <*Na*2-φ> составляет 2.342 Å, сумма валентностей связей (СВС) составляет 1.40 валентных усилий (в.у.) (табл. 35), а рассеивающая способность позиции составляет 12.54 e^- (табл. 32) - эти значения указывают на то, что помимо Na^+, в эту позицию входят также Ca^{2+}и Sr^{2+}. Рассеивающие способности позиций *Na3* равна 11.00 e^- (табл. 32) из чего следует, что позиция *Na3* октаэдрического слоя полностью заселена собственно натрием, что подтверждается также расчетами локального баланса валентностей (1.06 в.у.) и значением средней длины связи <*Na*3-O> равной 2.458 Å. (табл. 34, 35).

Позиции *Nb* и *Ti* октаэдрически координированы шестью анионами каждая. При этом позиция *Nb* содержит значительное количество Ti (рассеивающая способность составляет 36.06 e^- (табл. 32), что соответствует заселенности $Nb_{0.75}Ti_{0.25}$). Октаэдр *Nb*O_6 существенно искажен: обнаруживаются одна короткая связь (1.770 Å) *Nb*-O5, одна длинная связь с кислородом молекулы воды *Nb*-O_w1 (2.29 Å), и четыре промежуточных (~1.98 Å) *Nb*-O связи. Подобное октаэдрическое искажение типично для октаэдров NbO_6 *H*-слоя и наблюдался, например, в вуоннемите, $Na_{11}TiNb_2(Si_2O_7)_2(PO_4)_2O_3F$ (Буссен и др., 1973, Ercit et al., 1998), и эпистолите, $Na_4TiNb_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2(H_2O)_4$ (Sokolova and Hawthorne, 2004), минералах наиболее тесно связанных со шкатулкалитом. Позиция *Ti* октаэдрического слоя

согласно данным уточнения (рассеивающая способность 22 e^-, табл. 32) полностью заселена титаном. Однако это противоречило бы преобладанию Nb над Ti, наблюдаемого под данным химических анализов (табл. 36), что побудило нас предположить, что в позицию *Ti* также входят катионы Mn^{2+}. Для двухвалентных катионов и, в частности, для Mn^{2+} весьма характерно замещение Ti в октаэдрических позициях *O*-слоя в гетерофиллосиликатах. Так, например, подобное замещение было отмечено для соболевита $Na_{13}Ca_2Mn_2Ti_3(Si_2O_7)_2(PO_4)_4O_3F_3$ (Хомяков и др., 1983; Sokolova et al., 2005).

Анионная позиция *X6* является смешанной одновалентной (OH, F) позицией, что согласуется с расчетами локального баланса валентностей (1.00 в.у., табл. 35). Количество фтора (0.36 apfu, табл. 36) определенное нами хорошо согласуется с количеством фтора определенного для голотипного образца минерала (Меньшиков и др., 1996). С учетом определенного количества фтора заселенность данной позиции ($OH_{0.82}F_{0.18}$).

Межслоевое пространство между соседними *HOH* блоками в шкатулкалите занято несколькими частично заселенными позициями O_w молекул H_2O. Атом O_w1 связан с *Nb*, образуя длинную апикальную Nb-H_2O связь в октаэдрах *Nb*O_6. В свою очередь атом O_w2 связан с *Na1* и расщеплен на две позиции с суммарной заселенностью 68%. Позиции O_w3-O_w8 не связаны с катионами *HOH* блоков и являются сугубо «межслоевыми» с заселенностью позиций, варьирующей от 19 до 92%. Однако стоит отметить, что есть несколько позиций H_2O, которые взаимно исключают полную заселенность друг друга (O_w4 с O_w5; O_w6 с O_w7). Таким образом, максимальное количество H_2O с учетом всех исключающих позиций составляет 10 H_2O на формулу. Следовательно, количество молекул воды в идеальной формуле может быть записано как n, где $n \leq 10$. По всей видимости, связь между различными ТС-блоками обеспечивается посредством водородных связей между O_w1 (апикальный анион *Nb*O_6 октаэдра) и H_2O в одной из взаимоисключающих позиций O_w8. Таким образом, водородная связь обеспечивает связь ТС-блоков.

Согласно результатам уточнения кристаллической структуры, кристаллохимическую формулу шкатулкалита можно записать в следующем виде:
$[Na_{4.12}\square_{0.38}Sr_{0.20}Ba_{0.10}Ca_{0.10}K_{0.10}][Nb_{1.50}Ti_{1.27}Mn^{2+}_{0.20}\square_{0.03}][Si_2O_7]_2O_2[(OH)_{0.82}F_{0.18}]_2 \cdot 7.43H_2O$,
что в целом согласуется с эмпирической химической формулой, приведенной выше, с учетом трудностей, связанных с изучением минерала электронно-микрозондовым анализом. Примечательно, что, согласно данным химических анализов, содержание H_2O в шкатулкалите варьирует от 4.32 до 6.67 apfu. Таким образом, по аналогии с селивановаитом и мурманитом (Pakhomovsky et al., 2018, Németh et al., 2005) содержание межслоевой воды в шкатулкалите является переменным и может быть определено как nH_2O. Принимая во внимание катионы, преобладающие в различных атомных позициях в шкатулкалите, его

идеальная формула может быть записана в следующем виде: $Na_5Nb_2Ti[Si_2O_7]_2O_2(OH)_2]•nH_2O$, где $n \leq 10$, которая при этом является не электронейтральной и содержит один дополнительный положительный заряд. Поэтому мы предполагаем, что включение Ti в *Nb* и Mn в *Ti* позиции соответственно важно для сохранения баланса заряда, и предлагаем следующую общую формулу минерала: $Na_5(Nb_{1-x}Ti_x)_2(Ti_{1-y}Mn^{2+}_y)[Si_2O_7]_2O_2(OH)_2•nH_2O$, где x + y = 0.5, $n \leq 10$. Для исследуемого образца шкатулкалита $x \approx y \approx 0.25$. Для двух крайних случаев x = 0.5 или y = 0.5. Формулы для конечных членов будут выглядеть как: $Na_5(NbTi)Ti[Si_2O_7]_2O_2(OH)_2•nH_2O$ и $Na_5Nb_2(Ti_{0.5}Mn^{2+}_{0.5})[Si_2O_7]_2O_2(OH)_2•nH_2O$ (или $Na_{10}Nb_4TiMn^{2+}[Si_2O_7]_4O_4(OH)_4•nH_2O$), $n \leq 10$, соответственно.

Таким образом, в соответствии с работами Немета с соавторами (Németh et al., 2005) и Соколовой и Камара (Sokolova and Camara, 2017), шкатулкалит действительно относится к супергруппе сейдозерита, поскольку его структура основана на *HOH* (Ferraris et al., 1996) или TC (Sokolova 2006) блоках. Точнее, шкатулкалит является членом группы лампрофиллита, имеющей суммарно Ti + (Nb + Mn) = 3 apfu, при этом *H* и *O* слои содержат 2 и 1 (Ti + Nb + Mn) apfu соответственно. Наиболее близкими минералы к шкатулкалиту являются вуоннемит, $Na_{11}TiNb_2(Si_2O_7)_2(PO_4)_2O_3F$ (Буссен и др., 1973, Ercit et al., 1998), и эпистолит, $Na_4TiNb_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2(H_2O$ (Sokolova and Hawthorne, 2004), кристаллические структуры которых показаны на рисунках 24б-в, соответственно. Эти три минерала основаны на одном и том же топологическом типе *HOH* блоков (рис. 23б-г) с различной симметрией слоев (*p*2/*m* в шкатулкалите и *p*-1 в вуоннемите и эпистолите). Во всех трех минералах *HOH* блоки параллельны (001), при этом параметр *c* различен и равен 15.573, 14.450 и 12.041 Å для шкатулкалита, вуоннемита и эпистолита соответственно. Фактически, как шкатулкалит, так и эпистолит могут рассматриваться, как производные вуоннемита и могут быть получены из него, по крайне мере гипотетически, путем удаления некоторых ионов Na^+ и всех $(PO_4)^{3-}$ ионов и последующей гидратации межслоевого пространства. Гипотеза о том, что шкатулкалит является трансформационным минеральным видом, который образуется за счет вуоннемита (или некоторого связанного с вуоннемитом прото-минерала), представляется вполне обоснованной, принимая во внимание высокую степень гидратации минерала, что приводит к «открытой» упаковке соседних *HOH* блоков и проявляется в большом значении параметра *c* (рис. 24а). Напротив, в кристаллической структуре эпистолита (рис. 24б) упаковка *HOH* блоков довольно плотная, что приводит к сжатию параметра *c*. Синтаксические сростки шкатулкалита и эпистолита, описанные Неметом с соавторами (Németh et al., 2005) могут указывать на следующие сценарии их образования: (1) оба минерала являются первичными фазами, которые кристаллизуются

одновременно; (2) оба минерала являются трансформационными видами, которые образуются в соответствии с последовательностью вуоннемит (или связанный вуоннемитом прото-минерал) → шкатулкалит → эпистолит; (3) оба минерала являются трансформационными видами, которые образуются по двум разным путям: вуоннемит → шкатулкалит и вуоннемит → эпистолит. Опубликованные наблюдения псевдоморфоз шкатулкалита по вуоннемиту позволяют предположить, что, по крайней мере, в некоторых обстановках шкатулкалит действительно является трансформационным минеральным видом, который наследует основные структурные признаки от вуоннемита в соответствии с принципом структурного наследования Хомякова (Хомяков и Юшкин, 1981). Вторичная природа и статус шкатулкалита как трансформационного минерального вида могут также объяснять трудности, возникающие при исследовании минерала с помощью аналитических методов.

Таблица 31. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры шкатулькалита.

Сингония	моноклинная
Пр. гр.	*P*2/*m*
a, Å	5.4638(19)
b, Å	7.161(3)
c, Å	15.573(6)
β, °	95.750(9)
V, Å^3	606.3(4)
Z	1
D_{calc}, g/cm^3	2.370
μ, mm^{-1}	1.988
Размер кристаллов, mm	0.13x0.10x0.05
F(000)	418.0
Излучение	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ диапазон	2.63-56.00
hkl диапазон	-7 ≤ h ≤ 7, -8 ≤ k ≤ 9, -17 ≤ l ≤ 20
Всего рефлексов	4463
Независимых рефлексов	1551 [R_{int} = 0.0550, R_{sigma} = 0.0652]
Независимых рефлексов/ограничений/уточняемые параметры	1551/0/126
GOF	1.202
R факторы [$I \geq 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0801, wR_2 = 0.1947
R факторы [все данные]	R_1 = 0.0892, wR_2 = 0.1997
ρ_{max}, ρ_{min}, *e*·Å^{-3}	1.88/-1.16

Таблица 32. Координаты, заселенности позиций, экспериментальные (SSFexp) и расчётные (SSFcalc) рассеивающие способности позиций и эквивалентные тепловые параметры атомов (Å^2) для шкатулькалита.

Атом	*x*	*y*	*Z*	Заселенность	SSF_{exp} [*e*$^-$]	SSF_{calc} [*e*$^-$]	U_{eq}
Nb	0.5901(2)	0	0.30252(7)	$Nb_{0.75}Ti_{0.25}$	36.3(7)	36.25	0.0102(4)
Ti	0	½	½	$Ti_{0.77}Mn_{0.20}□_{0.03}$	22.0(4)	22.00	0.027(1)
Si	0.0947(3)	0.7115(3)	0.3227(1)	Si	14.0(2)	14.00	0.0117(6)
*Na*1	0.5803(8)	½	0.2572(7)	$Na_{0.85}K_{0.05}Ba_{0.05}□_{0.05}$	13.0(3)	13.10	0.079(4)
*Na*2	0.5	0.7437(6)	½	$Na_{0.71}□_{0.14}Sr_{0.10}Ca_{0.05}$	12.5(2)	12.61	0.019(2)
*Na*3	0	0	½	Na	11.0(3)	11.00	0.018(1)
O1	0.331(1)	0.8064(9)	0.2873(4)	O	8.0(1)	8.00	0.024(1)
O2	0.085(2)	½	0.2832(6)	O	8.0(1)	8.00	0.021(2)
O3	0.841(1)	0.8087(9)	0.2841(4)	O	8.0(1)	8.00	0.023(1)
O4	0.1206(9)	0.7024(7)	0.4268(3)	O	8.0(1)	8.00	0.013(1)
O5	0.627(1)	0	0.4167(5)	O	8.0(1)	8.00	0.017(2)
*X*6	0.684(1)	½	0.4282(5)	$(OH)_{0.82}F_{0.18}$	8.0(1)	8.18	0.018(2)
O_w1	0.542(2)	0	0.1551(7)	$(H_2O)_{0.94}$	7.5(3)	7.52	0.040(3)
O_w2	0.536(7)	0.410(5)	0.134(2)	$(H_2O)_{0.34}$	2.7(2)	2.72	0.09(1)
O_w3	0.044(3)	0	0.158(1)	$(H_2O)_{0.92}$	7.4(4)	7.36	0.085(8)
O_w4	½	½	0	$(H_2O)_{0.19}$	1.5(5)	1.52	0.04(3)
O_w5	0.771(8)	½	0.001(3)	$(H_2O)_{0.24}$	1.9(3)	1.92	0.04(2)
O_w6	0.019(5)	0.380(4)	0.058(2)	$(H_2O)_{0.14}$	1.1(1)	1.12	0.003(9)
O_w7	0	0.259(7)	0	$(H_2O)_{0.31}$	2.5(4)	2.48	0.06(2)
O_w8	0.65(1)	0	0.001(5)	$(H_2O)_{0.25}$	2.0(4)	2.00	0.09(3)

Таблица 33. Анизотропные тепловые параметры (Å^2) атомов в структуре шкатулкалита.

Атом	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb	0.0033(5)	0.0060(6)	0.0213(7)	0	0.0004(3)	0
Ti	0.044(2)	0.005(2)	0.038(2)	0	0.029(2)	0
Si	0.0078(9)	0.006(1)	0.021(1)	-0.0003(7)	0.0007(7)	0.0008(7)
*Na*1	0.012(2)	0.006(3)	0.22(1)	0	0.027(3)	0
*Na*2	0.009(2)	0.016(2)	0.032(3)	0	-0.004(1)	0
*Na*3	0.010(3)	0.019(3)	0.024(3)	0	-0.006(2)	0
O1	0.018(3)	0.025(3)	0.032(3)	-0.004(3)	0.008(2)	-0.014(2)
O2	0.029(4)	0.005(4)	0.029(5)	0	0.001(3)	0
O3	0.020(3)	0.022(3)	0.028(3)	0	0.001(2)	0.012(2)
O4	0.012(2)	0.009(3)	0.020(3)	-0.001(2)	0.002(2)	-0.001(2)
O5	0.011(3)	0.016(4)	0.024(4)	0	0.001(3)	0
*X*6	0.016(4)	0.014(4)	0.025(4)	0	0.006(3)	0
O_w1	0.039(6)	0.048(7)	0.033(6)	0	0.007(4)	0
O_w2	0.11(3)	0.09(3)	0.05(2)	-0.03(2)	0.01(2)	0
O_w3	0.041(9)	0.07(1)	0.15(2)	0	0.02(1)	0

Таблица 34. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре шкатулкалита.

Nb-O1	1.980(6)	Si1-O1	1.603(6)	*Na*1-O_w2	2.01(3)
Nb-O1^4	1.980(6)	Si1-O2	1.634(4)	*Na*1-O_w2^9	2.01(3)
Nb-O_w1	2.29(1)	Si1-O3	1.612(6)	*Na*1-O3	2.641(7)
Nb-O3^5	1.979(6)	Si1-O4	1.615(6)	*Na*1-O3^9	2.641(7)
Nb-O3^2	1.979(6)	<Si-O>	1.616	*Na*1-O1^7	2.650(7)
Nb-O5	1.770(8)			*Na*1-O1^{10}	2.650(7)
<*Nb*-O>	1.995	*Na*2-O4	2.282(5)	*Na*1-*X*6	2.67(1)
		*Na*2-O4^6	2.282(5)	*Na*1-O2	2.749(9)
Ti-O4	1.996(5)	*Na*2-*X*6^2	2.353(6)	*Na*1-O2^7	2.774(9)
Ti-O4^8	1.996(5)	*Na*2-*X*6^8	2.353(6)	<*Na*1-*X*,O>	2.534
Ti-O4^9	1.996(5)	*Na*2-O5	2.389(6)		
Ti-O4^{12}	1.996(5)	*Na*2-O5^1	2.389(6)	*Na*3-O5	2.305(8)
Ti-*X*6	1.959(8)	<*Na*2-O,X>	2.342	*Na*3-O5^{13}	2.305(8)
<*Ti*-O,*X*>	1.984			*Na*3-O4^1	2.535(5)
				*Na*3-O4^2	2.535(5)
				*Na*3-O4^5	2.535(5)
				*Na*3-O4^6	2.535(5)
				<*Na*3-O>	2.458

^{1}1-X,2-Y,1-Z; ^{2}1+X,+Y,+Z; ^{3}1+X,1+Y,+Z; ^{4}+X,2-Y,+Z; ^{5}1+X,2-Y,+Z; ^{6}1-X,+Y,1-Z; ^{7}-1+X,+Y,+Z; ^{8}-X,1-Y,1-Z; ^{9}+X,1-Y,+Z; ^{10}-1+X,1-Y,+Z; ^{11}-1+X,-1+Y,+Z; ^{12}-X,+Y,1-Z; ^{13}2-X,2-Y,1-Z; ^{14}-1-X,1-Y,-Z; ^{15}-X,1-Y,-Z; ^{16}-X,+Y,-Z; ^{17}-1-X,-Y,-Z

Таблица 35. Локальный баланс валентностей шкатулкалита (параметры валентностей связей взяты согласно Brese and O'Keeffe (1991).

Атом	Nb	Ti	Si	Na1	Na2	Na3	Сумма
O1	0.83↓x2		1.06	0.10			1.99
O2			0.97 →x2	0.07, 0.08			2.09
O3	0.83↓x2		1.03	0.10↓x2			1.96
O4		0.61↓x4	1.03		0.27↓x2	0.14↓x4	2.05
O5	1.47				0.20↓x2	0.26↓x2	1.93
X6		0.68↓x2		0.10	0.22↓x2		1.00

O1w	0.36						0.36
O2w				0.56↓x2			0.56
Сумма	5.15	3.81	4.09	1.77	1.40	1.06	

Таблица 36. Химический состав шкатулкалита[1].

	1		2		3		4	
	ср. знач.	пределы	ср. знач.	пределы	ср. знач.	пределы	ср. знач.	пределы
				wt.%				
Na_2O	13.90	13.25 - 14.30	14.69	13.75 - 15.39	16.14	15.60 - 16.84	16.15	14.70 – 17.57
CaO	0.43	0.28 - 0.61	0.50	0.43 - 0.56	0.44	0.40 - 0.52	0.55	0.49 – 0.62
SrO	2.07	1.59 - 2.51	1.03	0.98 - 1.07	0.46	0.26 - 0.60	1.01	0.65 – 1.85
MnO	1.58	1.14 - 1.90	1.86	1.79 - 1.91	1.70	1.54 - 1.81	1.92	1.70 – 2.28
K_2O	0.27	0.23 - 0.33	0.18	0.17 - 0.22	-	-	0.25	0.20 – 0.41
BaO	1.08	0.82 - 1.38	n.d.	n.d.	-	-	0.06	0.01 – 0.29
FeO	n.d.	n.d.	0.08	0.06 - 0.10	-	-	0.12	0.02 – 0.19
Fe_2O_3	-	-	-	-	0.07	0.05 - 0.08	-	-
Al_2O_3	n.d.	n.d.	0.13	0.11 - 0.16	0.24	0.21 - 0.28	0.16	0.08 – 0.62
SiO_2	31.52	31.24 - 32.07	32.24	31.59 - 32.60	35.70	35.58 - 35.84	32.71	31.65 – 33.74
TiO_2	10.68	10.04 - 11.41	11.59	11.51 - 11.64	11.12	11.03 - 11.23	10.87	10.60 – 11.19
Nb_2O_5	22.72	21.49-23.92	22.55	21.89 - 23.05	21.93	21.72 - 22.22	22.65	21.30 – 24.14
P_2O_5	n.d.	n.d.	0.32	0.26 - 0.38	-	-	0.43	0.21– 0.98
F		-	0.96	0.77-1.17	0.94	-	1.51	0.77 – 1.83
H_2O	15.75[2]		14.67[2]		11.66[2]		12.25	
$-O=F_2$	-		0.40		0.40		0.64	
Всего	100.00		100.00		100.00		100.00	
				apfu				
	Si = 4		Si + Al = 4		Si + Al + Fe = 4		Si + Al + Fe = 4	
Na	3.42		3.52		3.47		3.80	
Ca	0.06		0.07		0.05		0.07	
Sr	0.15		0.07		0.03		0.07	
Mn	0.17		0.19		0.16		0.20	
K	0.06		0.03		-		0.04	
Ba	0.05		-		-		-	
Fe	-		0.01		0.01		0.01	
Al	-		0.02		0.03		0.02	
Si	4.00		3.98		3.96		3.97	
Ti	1.02		1.08		0.93		0.99	
Nb	1.30		1.26		1.10		1.24	
P	-		0.03		-		0.04	
F	-		0.37		0.33		0.58	
H	13.34		12.09		8.64		9.91	

[1] 1-3 – данная работа (1- Hitachi S-3400N; 2 - Cameca MS-46, 3 - JEOL superprobe 733); 4 – Меньшиков и др., 1996.

[2] расчитано до суммы 100%

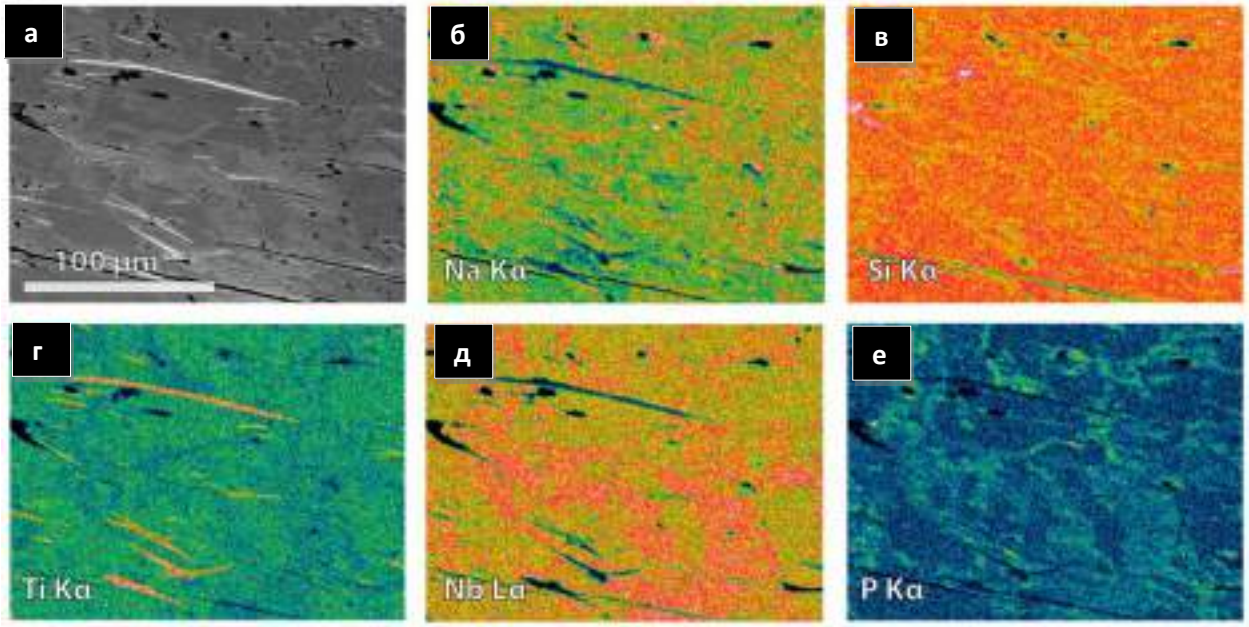


Рис. 22. Изображение кристалла шкатулкалита в обратно-рассеянных электронах (а) и рентгеновские карты распределения элементов для Na *K*α (б), Si *K*α (в), Ti *K*α (г), Nb *L*α (д), P *K*α (е).

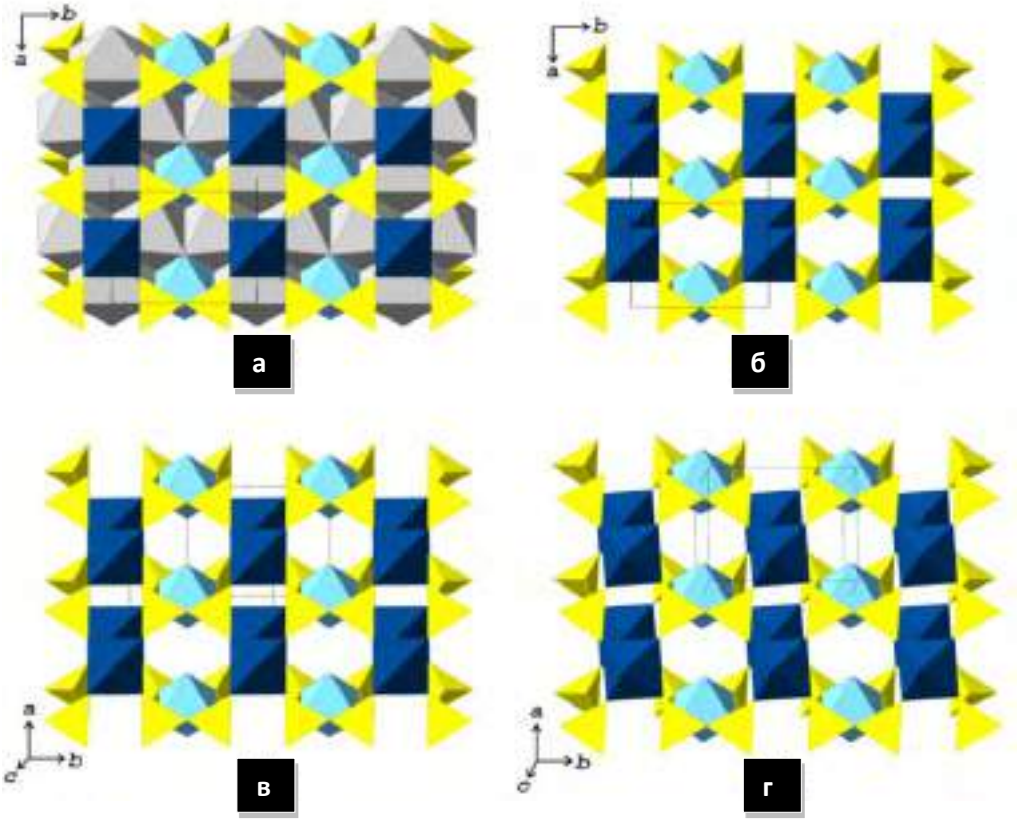


Рис. 23. *HOH* блоки в шкатулкалите (а), и *HOH* блоки в шкатулкалите (б), эпистлите (в) и вуоннемите (г) изображенные для ясности без октаэдров Na. Легенда: Nb, Ti, Na, и Si полиэдры окрашены в синий, голубой, серый и желтые цвета соответственно.

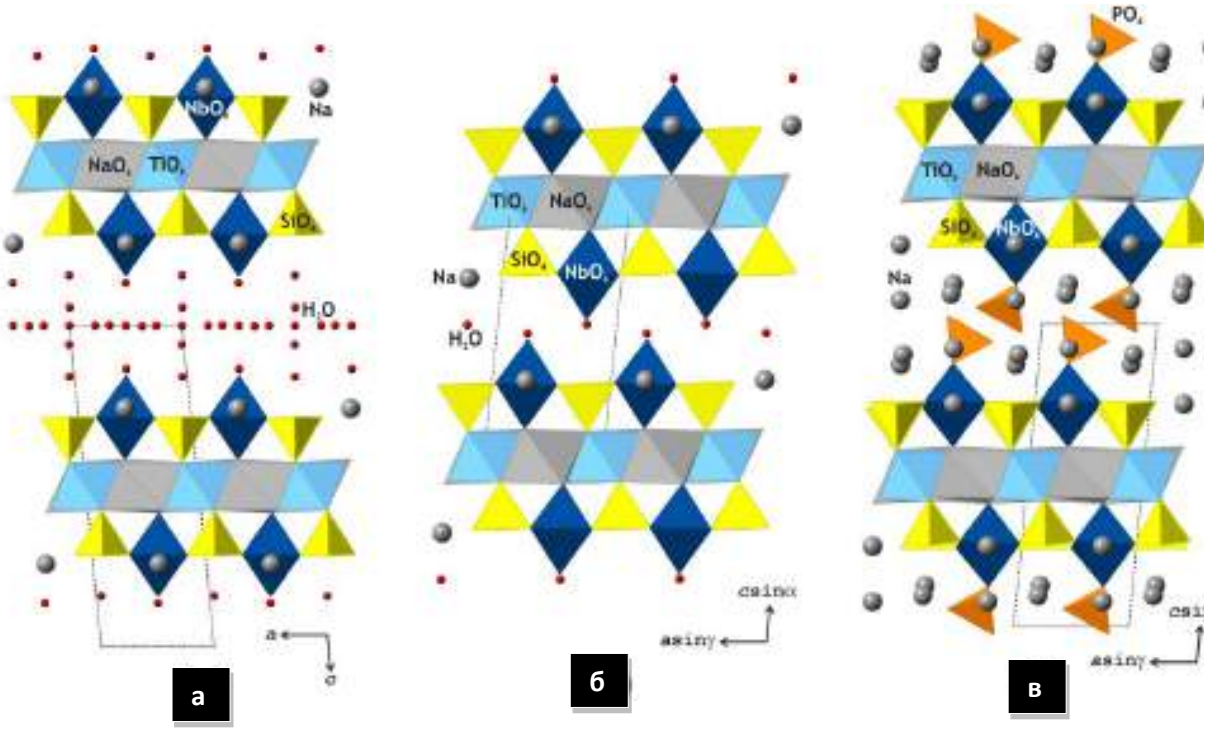


Рис. 24. Кристаллические структуры шкатулкалита (а), эпистллита (б) и вуоннемита (в). Легенда: Nb, Ti, P, Na, и Si полиэдры окрашены в синий, голубой, оранжевый, серый и желтые цвета соответственно. Межслоевые позиции Na и H_2O показаны как серые и красные шарики соответственно.

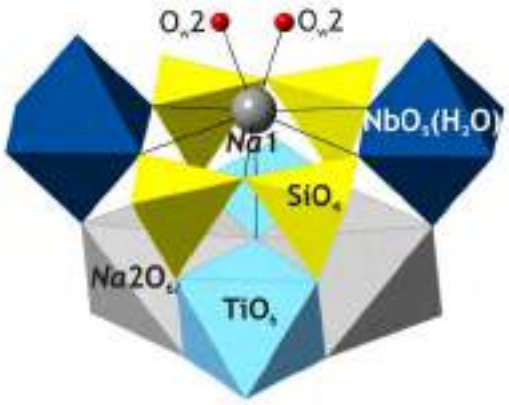


Рис. 25. Координация *Na*1 позиции в кристаллической структуре шкатулкалита.

2.2.Кристаллическая структура ильмайокита

Многие из известных минералов имеют синтетические аналоги, приготовленные в лабораторных условиях, но существует большое количество минералов, не имеющих искусственных аналогов (Хомяков, 1994). Изучение процессов их образования и формирование в естественных условиях представляют серьезную и интересную задачу, как для минералогов, так и для материаловедов, ищущих новые структурные архитектуры с интересными физическими и химическими свойствами. В последнее время был описан ряд очень сложных минералов со структурами, которые никогда не встречались у синтетических материалов. В частности, кристаллические структуры чароита и денисовита основаны на различных видах силикатных нанотрубок (Rozhdestvenskaya et al., 2009; 2010; 2017), тогда как юингит (Olds et al., 2017) и моррисонит (Kampf et al., 2016) содержат новые типы наноразмерных гетерополиэдрических кластеров.

В этой связи одним из объектов наших структурных исследований стал минерал ильмайокит - редкий титаносиликат, найденный в Ловозерской тундре, Кольский полуостров. Точное местонахождение - пегматитовая жила Юбилейная, гора Карнасурт, недалеко от реки Ильмайок и озера Ильма. Илмайокит был обнаружен в виде прозрачных кристаллов желтого цвета и кристаллических корок, растущих на поверхностях пустот в натролите (Буссен и др., 1972). На воздухе они медленно мутнеют и распадаются на отдельные пластинки и волокна. Химическая формула минерала первооткрывателями минерала была определена как следующая: $(Na_{8.8}Ba_{0.5}REE_{0.7})_{\Sigma=10}(Ti_{4.99}(Fe,Al,Nb)_{0.01})_{\Sigma=5}(Si_{13.9}Al_{0.01})_{\Sigma=5}O_{22}(OH)_{44}\cdot nH_2O$ (формула была предложена И.Д. Борнеманом-Старынкевичем). Упоминалась также примесь нахколита $NaHCO_3$, которая значительно увеличивала наблюдаемое количество Na. Ильмайокит содержит большое количество H_2O (24.54 мас.%), которая выделяется при нагревании, теряя до 12.7% при 175 °C, хотя 6.5% все еще остаётся при нагревании до 320 °C. Дегидратация начинается с 60 °C, но не завершается и до 760 °C (Буссен и др., 1972).

Нестабильность кристаллов илмайокита в атмосферных условиях помешала их детальному кристаллографическому изучению. Буссен с соавторами (1972) определили, что минерал, вероятно, является моноклинным с параметрами элементарной ячейки a ~ 23, b ~ 24.4, c ~ 37 Å. Последующее исследование Гойко с соавторами (1974) на свежем материале подтвердило моноклинную симметрию и позволило определить параметры элементарной ячейки как a = 39.80, b = 29.5, c = 29.83 Å, β = 96.63º, V = 34788 Å^3 и возможные пространственные группы $C2/c$ или Cc. Камара с соавторами (Cámara et al., 2010a) исследовали монокристаллы илмайокита, предоставленные Е.И. Семенов в 2004 году. В

результате исследования при комнатной температуре была получена *C*-центрированная моноклинная ячейка a = 35.774(4), b = 27.407(3), c = 31.131(5) Å, β = 95.66(1)°, V = 30374(7) Å^3. Значение R_{int} было очень высоким (~ 32%), и по этим данным невозможно было получить структурную модель. Низкотемпературный сбор данных при 125 K немного улучшил качество данных, но все же оставалось недостаточным для решения структуры. Уточнение подтвердило *C*-центрированную ячейку с параметрами a = 35.32(16), b = 26.93(12), c = 30.68(14) Å, β = 95.84(2)°, V = 29034(403) Å^3. Отдельные группы исследователей предпринимали значительные попытки получить структурную модель для ильмайокита и позднее, но безуспешно. Недавно нам удалось отобрать материал илмайокита из коллекций Минералогического музея РАН им. Ферсмана (Москва, Россия), где он хранится под каталожным номером 86969, который позволил выполнить сбор данных, достаточно хороший для проведения структурных исследований этого необычного минерала. Исследованный образец является голотипным и изначально был отобран из пегматитовой жилы Юбилейная (Карнасурт, Ловозеро, Кольский полуостров) где он является одним из последних первичных минералов (Пеков, 2001).

Химический состав илмайокита был определен с использованием волнодисперсионного спектрометра рентгеноспектрального микроанализатора Cameca SX-100 (факультет геологических наук Университета Манитобы, Канада) в следующем режиме: ускоряющие напряжение 15 кВ, ток 5 нА, размер пучка 15 мкм, время счета на пике и фоне 20 и 10 с соответственно. Обобщенные результаты представлены в таблице 37. Стоит отметить, что минерал весьма неустойчив под пучком и теряет часть Na и воды при анализе. Были использованы следующие стандарты: $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (Ba*L*α; Nb*L*α), $MnNb_2Ta_2O_9$ (Ta*L*α), титанит (Ti*K*α), циркон (Zr*L*α), ThO_2 (Th*M*α), диопсид (Si*K*α; Ca*K*α), андалузит (Al*K*α), $LaPO_4$ (La*L*α), $CePO_4$ (Ce*L*α), $PrPO_4$ (Pr*L*β), $NdPO_4$ (Nd*L*β), $SmPO_4$ (Sm*L*β), $DyPO_4$ (Dy*L*β), YPO_4 (Y*L*α), fayalite (Fe*K*α), спессартин (Mn*K*α), форстерит (Mg*K*α,), ортоклаз (K*K*α), альбит (Na*K*α), поллуцит (Cs*L*α) и F-рибекит (F*K*α).

Анализы показывают потерю Na даже в мягких условиях (5 нА и 15 мкм де-фокусированный пучок). Кроме того, образование трещин на поверхности означает удаление летучих веществ под вакуумом (характерно для микро- и мезопористых гидратированных фаз). Общее количество уменьшается с 90 мас.% до 86%. Фтор отсутствует. Нормированные анализы на основе 218 зарядов с использованием усредненных значений по точкам 1, 2, 3, 4 и 11 (табл. 37) дают следующую эмпирическую формулу минерала: $(Na_{9.55}K_{1.09}Ba_{0.84}Ca_{0.08}Th_{0.08})_{\Sigma 11.64}(REE_{1.99}Y_{0.01})_2(Ti_{11.98}Ta_{0.05}Nb_{0.01}Mn_{0.01}Mg_{0.01}Fe^{2+}_{0.01}Zr_{0.01})_{\Sigma 12.08}[Si_{37.72}Al_{0.03}]O_{109}$, где $REE = Ce_{0.99}La_{0.59}Nd_{0.27}Pr_{0.10}Sm_{0.03}Dy_{0.01}$.

Рентгеноструктурное исследование илмайокита было выполнено с использованием дифрактометра Bruker Kappa APEX DUO (микрофокусная трубка), оснащенного CCD-детектором. Исследование проводилось с помощью монохроматического рентгеновского излучения MoKα (λ = 0,71073 Å), с шагом 0.5 ° по ω и экспозицией 30 с. Данные об интенсивности были скорректированы с использованием программного обеспечения Bruker APEX2 (Bruker-AXS, 2014). Также была введена полуэмпирическая поправка на поглощение, основанная на интенсивностях эквивалентных отражений, с использованием программы SADABS (Sheldrick, 2007). Структура была решена и уточнена в пространственной группе *C*2/*c* до R_1 = 0.081 (wR_2 = 0.233) для 14797 уникальных рефлексов с I ≥ 2σ(I) с использованием пакета программ ShelX (Sheldrick, 2015) в оболочке Olex2 (Dolomanov et al., 2009). Кристаллографические данные, информация о сборе данных и детали уточнения структуры приведены в таблице 38. Параметры элементарной ячейки илмайокита, определенные в нашем исследовании, довольно хорошо соответствуют параметрам ильмайокита определенным при комнатной температуре в предыдущих исследованиях (Cámara et al., 2010a). Наиболее значимое различие наблюдается для параметра *c*, который в нашем случае примерно на 2 Å больше, чем тот, который был определен ранее (Cámara et al., 2010a). Скорее всего, это расхождение связано с различной степенью гидратации двух образцов, что также объясняет более низкое качество дифракционных данных для кристаллов с меньшим параметром *c*.

Кристаллическая структура ильмайокита содержит 236 кристаллографически независимых позиций атомов, в том числе 1 Ba, 2 РЗЭ (редкоземельные элементы с преобладающим компонентом Ce), 12 Ti, 41 Si, 15 Na, 3 K, 84 O, 38 OH и 40 H_2O. Координационные особенности катионов, в том числе координационные числа, средние длины связей и их вариации, а также суммы валентностей связей приведены в таблице 39. Координация катионов Ti^{4+} и Si^{4+} является октаэдрической и тетраэдрической, как это характерно для многих других природных и синтетических титаносиликатов (Krivovichev, 2005). Низкие координационные числа и суммы валентных связей для нескольких щелочных металлов (Na, K) обусловлены их низкой заселенностью (до 0.22). Из 84 позиций O 38 являются мостиковыми между соседними Si, 44 мостиковыми между Si и Ti, 5 связаны с атомами Si, Ti и Ce, 6 связаны с двумя атомами Ti и одним атомом Ce каждый, один связан с двумя Ti и один с одним атомом Si. Из 38 OH-групп 4 связаны с двумя атомами Ti, тогда как остальные 34 принадлежат к концевым (силанольным) группам тетраэдров SiO_4. Суммы валентностей связей для атомов O, OH и H_2O групп (без учета вклада атомов H) находятся в диапазонах 1.73-2.28, 0.89-1.42 и 0-0.58 соответственно. Наиболее значительные отклонения от ожидаемых значений (2.00, 1.20 и 0-0.40 соответственно) наблюдаются для

позиций, связанных с разупорядоченными катионными позициями, которые не могут быть однозначно правильно оценены.

Кристаллическая структура илмайокита основана на титаносиликатном каркасе беспрецедентной сложности, состоящем из SiO_4 и TiO_6 полиэдров. Анализ локальных топологических особенностей тетраэдров SiO_4 показывает, что они принадлежат к десяти различным типам, от групп Q^2 (двухсвязных) до групп Q^5 (здесь Q^n обозначает тетраэдр, который имеет общие кислороды с *n* смежными координационными полиэдрами, при этом учитываются только полиэдры Si и Ti). Тип Q^5 не типичен для каркасных силикатов (Liebau, 1985), но встречается в октаэдрически-тетраэдрических каркасах, таких как у титаносиликатов. В илмайоките он соответствует тетраэдру $Si10O_4$, который имеет три общие кислородные вершины с тремя соседними тетраэдрами и делит оставшуюся вершину с двумя TiO_6 октаэдрами, связанных через общее ребро. Чтобы различать силикатные тетраэдры одного и того же типа, но с разным окружением, используется обозначение типа $Q^n_{mTi+kSi}$, где m + k = n. Например, существует три типа тетраэдров Q^3: Q^3_{Ti+2Si}, Q^3_{3Si}, и Q^3_{2Ti+Si}. Полная локальная топологическая классификация силикатных тетраэдров для илмайокита приведена в таблице 40. Стоит отметить, что все Q^2_{2Si} тетраэдры заселены лишь частично с заселенностью менее 0.5.

Проекции кристаллической структуры ильмайокита вдоль осей *c* и *b* показаны на рисунке 26. Титаносиликатный каркас имеет сложную организацию, которую можно описать следующим образом. Два октаэдра TiO_6 соединяясь через общее ребро образуют димеры $[Ti_2O_{10}]$. Три димера с параллельной ориентацией образуют тригональную призму центрированную Ce^{3+} в девятикратной координации. В свою очередь тройные Ti-димеры соединяются с тетраэдрами SiO_4 с образованием тригонального призматического титаносиликатного кластера, далее ТПТС. Есть два симметрично независимых ТПТС кластера, центрированные атомами Ce1 и Ce2, соответственно (рис. 27а и 27в). Для дальнейшего описания структурной топологии каркаса используется узловое представление (представление в виде графов), где каждый многогранник Ti и Si символизируется узлом соответствующего цвета, а два узла связаны линией, если два соответствующих многогранника имеют общий атом кислорода. Этот подход широко используется для описания сложных топологий, наблюдаемых в тетраэдрических структурах цеолитного типа (Baerlocher et al., 2007; Smith, 2000) и гетерополиэдрических каркасах (Krivovichev, 2005; Krivovichev et al., 2005). Узловое представление двух независимых ТПТС кластеров в илмайоките приведено на рисунках 27б и 27г. Четыре соседних ТПТС кластера связаны через тетраэдры Si9-Si19 и тетраэдр $Si7O_4$ (это единственный тетраэдр Q^4_{4Ti} в кристаллической структуре), образуя четырехчленное

кольцо, показанное на рисунке 28. Кольца расположены в пределах плоскости (010) (рис. 29а) и связаны через частично занятые полиэдры Si39, Si40 и Si41 (Q^2_{2Si} тип) в ленты, параллельные [-101] (рис. 29б). Принципиальная схема, описывающая топологию ленты, приведена на рисунке 30. Ленты в свою очередь организованы в слои, параллельные (010). Рассмотрение слоев вдоль оси *a* (рис. 31а) показывает, что они модулированные с длиной волны модуляции $c\sin\beta$ = 32.91 Å и амплитудой ~$b/2$ = 13.89 Å. Слои связаны через тетраэдры Si14, Si37 и Si31, из которых первые два частично заселены (тип Q^2_{2Si}), а последний заселен полностью (тип Q^3_{2Ti+Si}). Таким образом, наиболее конденсированной единицей в титаносиликтном каркасе является четырехчленное кольцо ТПТС кластеров, тогда как связывание колец происходит через тетраэдры Si14, Si31, Si37, Si38, Si39, Si40 и Si41, из которых только Si31 является полностью заселенным, тогда как остальные заселены менее чем наполовину. Катионы Na^+, K^+, Ba^{2+} и молекулы H_2O находятся в полостях каркаса и имеют различную заселенность и координационное окружение (табл. 39).

Общая кристаллохимическая формула, определенная из уточнения кристаллической структуры илмайокита имеет следующий вид: $Na_{11.24}K_{1.10}Ba_{0.90}Ce_2Ti_{12}Si_{37.52}O_{94}(OH)_{30.38}\cdot(H_2O)_{29.06}$, с хорошим соответствие между суммами положительных (+218,22) и отрицательных (-218,38) зарядов.

Определенная из уточнения кристаллической структуры формула минерала достаточно хорошо согласуется с результатами электронно-микрозондового анализа, особенно с учетом сложности, связанной с дегидратацией и миграцией Na под пучком. Эмпирическая формула ильмайокита имеет следующий вид: $(Na_{9.55}K_{1.09}Ba_{0.84}Ca_{0.08}Th_{0.08})_{\Sigma 11.64}(REE_{1.99}Y_{0.01})_2(Ti_{11.96}Ta_{0.05}Nb_{0.01}Mn_{0.01}Mg_{0.01}Fe^{2+}_{0.01}Zr_{0.01})_{\Sigma 12.06}[Si_{37.68}Al_{0.03}]O_{94}(OH)_{30.}\cdot(H_2O)_{14.18}$, где $REE = Ce_{0.99}La_{0.59}Nd_{0.27}Pr_{0.10}Sm_{0.03}Dy_{0.01.}$

Принимая во внимание наличие титаносиликатного каркаса и его силикатного суб-каркакса, детальная кристаллохимическая формула ильмайокита также может быть записана как $Na_{11.24}K_{1.10}Ba_{0.90}<Ce_2\{Ti_{12}[Si_{37.52}O_{88}(OH)_{26.38}]O_6(OH)_4\}>\cdot(H_2O)_{29.06}$, где квадратные, фигурные и угловые скобки обозначают силикатную, титаносиликатную и редкоземельно-титаносиликатную подструктуры. Исходя из химических и структурных данных, идеальная кристаллохимическая формула ильмайокита может быть записана как $Na_{11}KBaCe_2Ti_{12}Si_{37.5}O_{94}(OH)_{31}\cdot 29H_2O$. Идеальная формула силикатного суб-каркакса, предполагающая полное заполнение частично заселенных Si и связанных с ними OH-групп и исключающая разупорядочение Si37-Si38 позиций, может быть описана как $[Si_{40}O_{88}(OH)_{32}]^{48-}$ или $[Si_5O_{11}(OH)_4]^{6-}$ с удивительно простым соотношением Si:O равным 1:3.

Как было отмечено ранее (Makovicky, 1997; Ferraris et al. 2004; Hawthorne, 2014; Krivovichev, 2017), кристаллические структуры минералов и неорганических соединений имеют иерархическую организацию. При этом большое количество иерархических уровней структурной организации (иерархическая глубина) отражает высокую степень сложности системы. С этой точки зрения кристаллическая структура илмайокита обладает многоуровневой иерархической системой (рис. 32). Первый (самый низкий) уровень состоит из атомов, сгруппированных в координационные полиэдры (второй уровень). Октаэдры TiO_6 образуют димеры (третий уровень). Димеры вместе с тетраэдрами SiO_4 и центрирующими катионами Ce^{3+} образуют ТПТС кластеры (четвертый уровень). Кластеры связаны через тетраэдры SiO_4, формируя четырехчленные кольца (пятый уровень), которые связаны дополнительно тетраэдрами SiO_4 образуя ленты (шестой уровень). Ленты объединены в трехмерный октаэдрально-тетраэдрический каркас (седьмой уровень), который вместе с катионами щелочных металлов, Ba^{2+} и молекулами H_2O завершает структурную организацию (восьмой уровень). Разделение структуры на восемь уровней отражает ее высокую сложность.

Сложность кристаллической структуры илмайокита может быть оценена и количественно с помощью методики предложенной С.В. Кривовичевым (2012, 2013, 2014). Поскольку положения атомов H не были определены из эксперимента, была применена процедура H-коррекции (Pankova et al. 2018). Результирующие параметры таковы: число атомов в приведенной элементарной ячейке, v, равно 1416, количество информации Шеннона на атом - I_G составляет 8.468 битов, а количество информации Шеннона на элементарную ячейку - $I_{G,total}$ составляет 11990.129 бит. Последнее значение ставит илмайокит на третье место среди самых сложных минералов, известных на сегодня после юингита, $Mg_4Ca_4(UO_2)_{12}(CO_3)_{15}O_2(OH)_6 \cdot 69H_2O$ (23477.507 бит на ячейку; Olds et al., 2017), и моррисонита $Ca_{11}(As^{3+}V^{4+}{}_2V^{5+}{}_{10}As^{5+}{}_6O_{51})_2 \cdot 78H_2O$ (13588.350 бит на ячейку; Kampf et al., 2016). Поскольку как юингит, так и моррисонит содержат наноразмерные кластеры, то ильмайокит является наиболее сложным минералом с каркасной структурой и по своей сложности очень близок к паулингиту-(Ca), $Ca_5(Al_{10}Si_{32}O_{84}) \cdot 34H_2O$ (11590.532 бит на ячейку; Passaglia et al., 2001).

В естественных условиях илмайокит образуется как один из последних минералов гидротермального процесса, который включает в себя несколько стадий и ряд фаз-прекурсоров, предшествующих кристаллизации минерала. Чрезвычайная сложность илмайокита определенно является результатом сочетания ряда факторов, включая: высокую химическую сложность и разделение химических элементов (Na, K, Ba, Ce, Ti, Si) на разные кристаллографические позиции; наличие многоядерных наноразмерных ТПТС

кластеров (диаметр кластера составляет около 1.4 нм); конденсация ТПТС кластеров в более крупные четырехчленные блоки; высокая гидратированность и видимо многие другие факторы. Учитывая относительную простоту и короткое время, которые мы имеем в лабораторных условиях, весьма маловероятно, что подобные структурные архитектуры могут быть получены путем целевого синтеза.

Таблица 37. Химический состав ильмайокита (нормированный на основе O = 109).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	ср. знач.	ср. знач.*	ср. знач. **
SiO2	48.45	50.00	50.73	49.01	51.32	52.05	49.72	52.38	52.00	52.14	49.47	50.66	49.53	49.53
Al2O3	0.02	0.04	0.03	0.06	0.05	0.04	0.02	0.01	0.02	0.04	0.00	0.03	0.03	0.03
TiO2	21.07	20.84	22.05	20.60	21.27	21.69	21.68	22.49	22.67	21.80	20.03	21.47	20.92	20.92
FeO	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.03	0.03	0.00	0.02	0.01	0.01
MnO	0.02	0.00	0.02	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
CaO	0.10	0.08	0.10	0.09	0.08	0.06	0.07	0.10	0.10	0.10	0.12	0.09	0.10	0.10
BaO	2.98	2.89	2.75	2.52	3.22	3.18	3.15	3.41	3.30	3.00	2.89	3.03	2.80	2.80
Na2O~	7.29	5.18	4.93	6.71	2.66	3.27	3.33	1.37	1.37	0.68	8.22	4.09	6.47	6.47
K2O	1.00	1.26	1.12	1.03	1.21	1.07	1.09	0.97	0.89	0.78	1.20	1.06	1.12	1.12
Nb2O5	0.00	0.07	0.08	0.00	0.05	0.07	0.11	0.00	0.00	0.42	0.00	0.08	0.03	0.03
Ta2O5	0.00	0.19	0.37	0.20	0.00	0.05	0.07	0.05	0.17	0.19	0.00	0.13	0.15	0.15
La2O3	1.89	2.29	2.02	2.17	1.76	2.55	1.83	2.34	2.08	2.41	2.08	2.13	2.09	2.09
Ce2O3	3.36	3.36	3.95	3.42	3.87	3.64	3.23	3.74	3.58	3.28	3.69	3.56	3.56	3.56
Pr2O3	0.05	0.55	0.39	0.52	0.54	0.00	0.20	0.33	0.36	0.41	0.22	0.32	0.35	0.35
Nd2O3	0.86	1.11	1.16	0.90	0.69	0.87	0.62	0.74	1.15	0.63	0.88	0.87	0.98	0.98
Sm2O3	0.03	0.19	0.30	0.03	0.16	0.00	0.00	0.25	0.00	0.19	0.01	0.10	0.11	0.11
Dy2O3	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.01	0.03	0.11	0.00	0.00	0.09	0.06	0.06
ZrO2	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.03	0.03	0.00	0.02	0.00	0.06	0.02	0.02	0.02
ThO2	0.56	0.41	0.49	0.48	0.48	0.39	0.46	0.43	0.27	0.54	0.34	0.44	0.46	0.46
Y2O3	0.02	0.02	0.02	0.00	0.06	0.00	0.07	0.00	0.07	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01
F	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.03	0.03	0.00	0.02	0.01	0.01
H2O**														11.50
всего	87.98	88.50	90.56	87.78	87.51	89.50	85.71	88.80	88.22	86.72	89.25	88.25	88.82	100.32
O=F	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
ВСЕГО	87.98	88.50	90.55	87.78	87.51	89.50	85.71	88.77	88.21	86.70	89.25	88.25	88.81	100.31
Si	37.338	38.093	37.765	37.703	38.938	38.742	38.418	38.975	38.861	39.357	37.686	38.350	37.718	37.718
Al	0.018	0.035	0.030	0.059	0.042	0.035	0.014	0.007	0.016	0.038	0.000	0.027	0.028	0.028
Σ T	37.356	38.128	37.795	37.762	38.980	38.777	38.432	38.981	38.877	39.395	37.686	38.377	37.746	37.746
Ti	12.212	11.941	12.346	11.917	12.136	12.140	12.601	12.585	12.742	12.377	11.475	12.224	11.979	11.979
Nb	0.000	0.023	0.026	0.000	0.018	0.023	0.039	0.000	0.000	0.142	0.002	0.027	0.010	0.010
Sn4+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta	0.000	0.058	0.113	0.062	0.000	0.016	0.021	0.014	0.050	0.059	0.000	0.039	0.047	0.047
Fe3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	0.003	0.008	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.044	0.018	0.022	0.000	0.010	0.005	0.005
Mn2+	0.015	0.000	0.013	0.000	0.026	0.011	0.000	0.000	0.000	0.017	0.009	0.008	0.007	0.007
Mg	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
Zr	0.000	0.000	0.000	0.015	0.012	0.012	0.013	0.000	0.008	0.000	0.024	0.008	0.008	0.008
Na	10.900	7.658	7.114	10.007	3.916	4.719	4.996	1.970	1.986	0.995	12.141	6.007	9.549	9.549
La	0.537	0.642	0.555	0.616	0.492	0.701	0.522	0.642	0.573	0.671	0.583	0.594	0.587	0.587
Ce3+	0.948	0.937	1.076	0.964	1.074	0.991	0.915	1.019	0.979	0.907	1.030	0.986	0.992	0.992
Pr	0.013	0.153	0.105	0.146	0.148	0.000	0.055	0.089	0.098	0.112	0.062	0.089	0.096	0.096
Nd	0.238	0.301	0.309	0.248	0.187	0.231	0.171	0.198	0.306	0.170	0.240	0.236	0.268	0.268
Sm	0.007	0.049	0.077	0.007	0.043	0.000	0.000	0.065	0.000	0.048	0.002	0.027	0.029	0.029
Dy	0.069	0.000	0.000	0.000	0.000	0.123	0.003	0.008	0.026	0.000	0.000	0.021	0.014	0.014
Ca	0.082	0.066	0.079	0.076	0.063	0.048	0.061	0.080	0.076	0.077	0.097	0.073	0.080	0.080
Th	0.098	0.071	0.083	0.083	0.083	0.066	0.080	0.073	0.045	0.093	0.059	0.076	0.079	0.079
K	0.981	1.220	1.060	1.007	1.176	1.012	1.074	0.923	0.847	0.752	1.169	1.019	1.088	1.088

Ba	0.899	0.864	0.801	0.759	0.958	0.926	0.954	0.996	0.967	0.887	0.862	0.898	0.837	0.837
Y	0.009	0.008	0.006	0.000	0.025	0.000	0.031	0.000	0.029	0.000	0.000	0.010	0.005	0.005
F	0.000	0.031	0.055	0.000	0.000	0.000	0.000	0.166	0.068	0.081	0.000	0.041	0.018	0.018
OH														58.463

*среднее значение по точкам 1,2,3,4,11; ** среднее значения по точкам 1,2,3,4,11 с расчетным содержанием H_2O (для достижения необходимой суммы по катионам) и нормированное на основе 138.23 O.

Таблица 38. Кристаллические данные и параметры уточнения структуры ильмайокита.

Формула	$Ba_{0.45}H_{44.25}Ce_{1.04}K_{0.55}Na_{5.62}O_{76.74}Si_{18.76}Ti_6$
M_r	2445.37
Сингония, Пр.гр.	Моноклинная, C2/c
a, *b*, *c* (Å)	35.908 (5), 27.784 (3), 33.126 (4)
β (°)	96.494 (3)
V (Å^3)	32836 (7)
Z	16
Излучение	Mo Kα
μ (mm−1)	1.79
Размер кристалла (mm)	0.15 × 0.08 × 0.04
Дифрактометр	Bruker Kappa APEX DUO
Тип поправки на поглощение	multi-scan
Всего рефлексов, независимых рефлексов, наблюдаемых рефлексов с[I > 2σ(I)]	108441, 21527, 14797
R_{int}	0.130
θ_{max} (°)	22.7
$(\sin\theta/\lambda)_{max}$ (Å^{-1})	0.543
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.081, 0.264, 0.97
Независимых рефлексов	21527
Уточняемых параметров	1847
Ограничений	18
	$w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1738P)^2 + 608.3564P]$ где $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$
$\Delta\rho_{max}$, $\Delta\rho_{min}$ (e Å^{-3})	1.89, −2.80

Таблица 39. Координационные числа (КЧ), средние длины связей и их пределы, а также суммы валентностей связей (СВС).

Атом	КЧ	Длина связи		СВС*
		ср. знач	пределы	
Ba	10	2.899	2.818-2.968	1.91
K	6, 7	2.816	2.403-3.308	1.03-1.27
Na	3, 5, 6, 7, 8	2.555	1.999-3.022	0.42-1.10
Ce	9	2.543	2.481-2.626	3.00
Ti	6	1.955	1.853-2.105	3.99-4.17
Si	4	1.621	1.512-1.671	3.87-4.27

* параметры валентностей связей согласно Gagne & Hawthorne (2015)

Таблица 40. Топологические типы Si-тетраэдров в кристаллической структуре ильмайокита.

Общий тип	Конкретный тип	Si позиция
Q^2	Q^2_{Si+Ti}	3, 21
	Q^2_{2Si}	17*, 37*, 38*, 39*, 40*, 41*
	Q^2_{2Ti}	36
Q^3	Q^3_{2Si+Ti}	2, 8, 9, 14, 19, 29, 33, 35
	Q^3_{3Si}	5, 13, 24, 25
	Q^3_{2Ti+Si}	20, 31
Q^4	$Q^4_{2Ti+2Si}$	1, 4, 6, 12, 15, 16, 18, 22, 23, 26, 27, 28, 32, 34
	Q^4_{4Ti}	7
	Q^4_{3Si+Ti}	11, 30
Q^5	$Q^5_{3Si+2Ti}$	10

* частично заселенные позиции

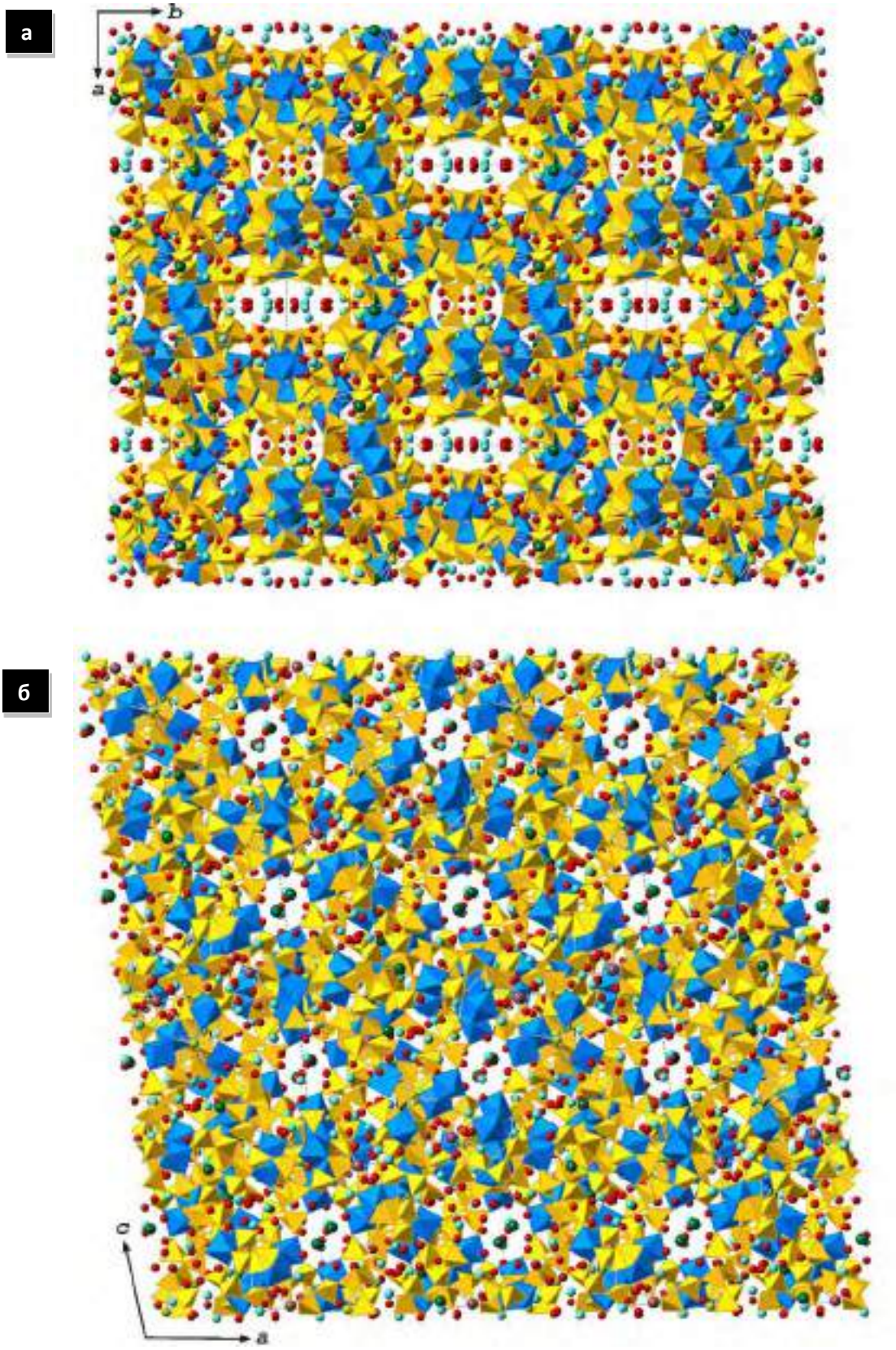


Рис. 26. Кристаллическая структура ильмайокита: проекция вдоль осей *c* (а) и *b* (б). Легенда: Si тетраэдры = желтые, Ti октаэдры = синие; H_2O молекулы, Na, K, Ba, и Ce показаны как красные, голубые, зеленые, коричневые и оранжевые шарики соответственно.

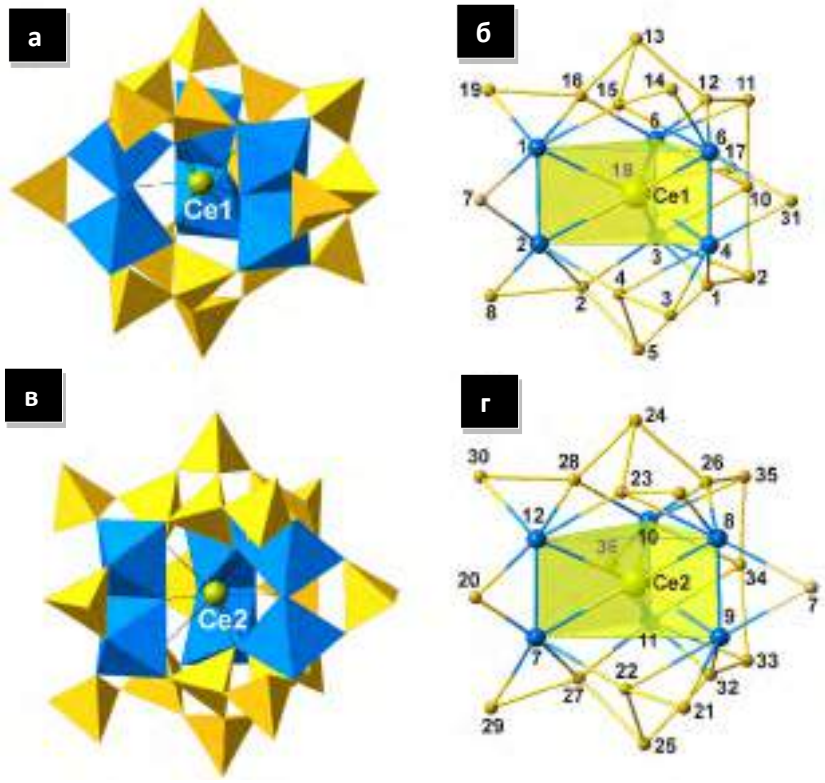


Рис. 27. Тригонально-призматический титаносиликатный (ТПТС) кластер в структуре ильмайокита: в полиэдрической форме (а, в) и в виде графов (б, г). Цифры обозначают нумерацию Si и Ti атомов согласно уточнению. Желтым цветом выделена тригональная призма центрированная Ce. Легенда: см. рис. 26.

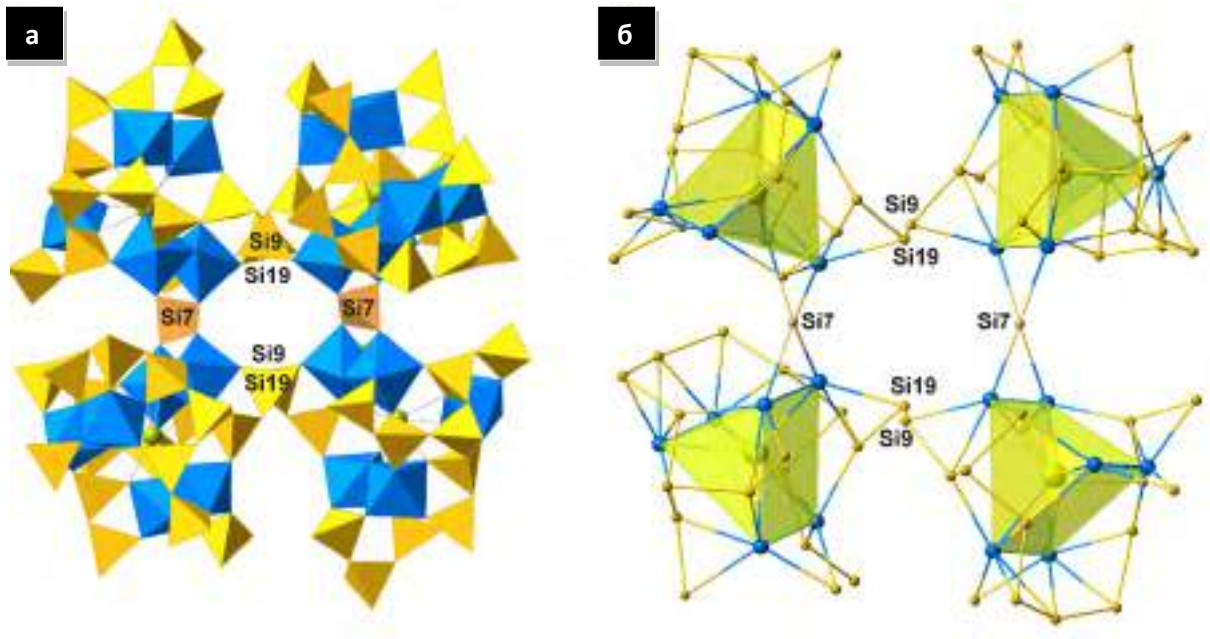


Рис. 28. Четырехчленное кольцо ТПТС кластеров в полиэдрической форме (а) и в виде графа (б). Легенда: см. рис. 26 и 27.

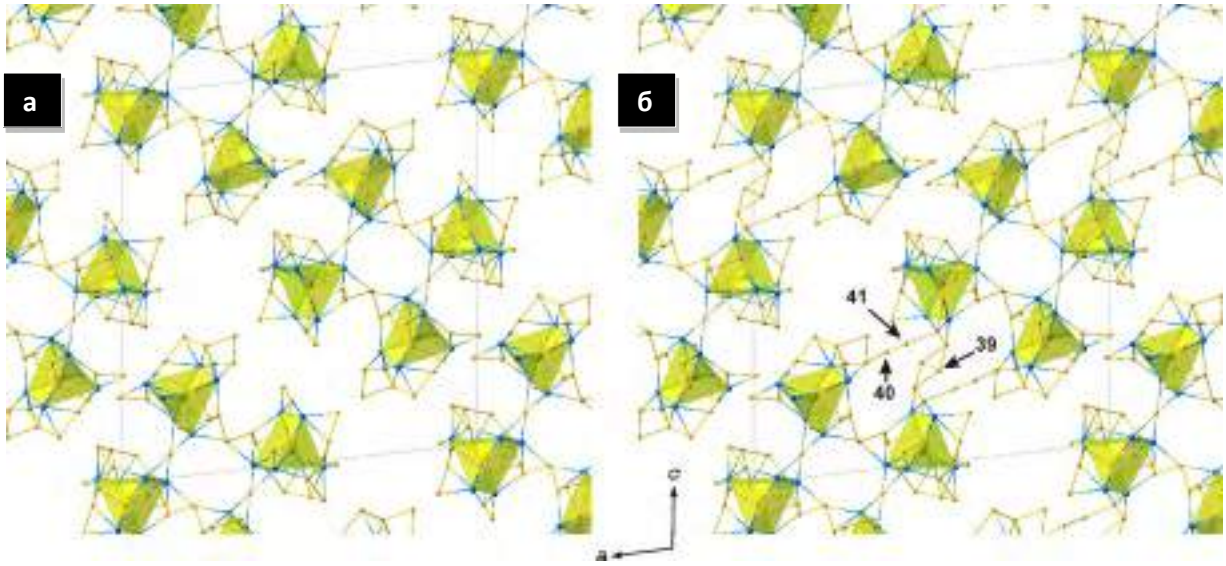


Рис 29. Укладка четырехчленных колец ТПТС кластеров в слое (010) (а) и их связь в ленты через дополнительные тетраэдры Si39, Si40 и Si41 (б).

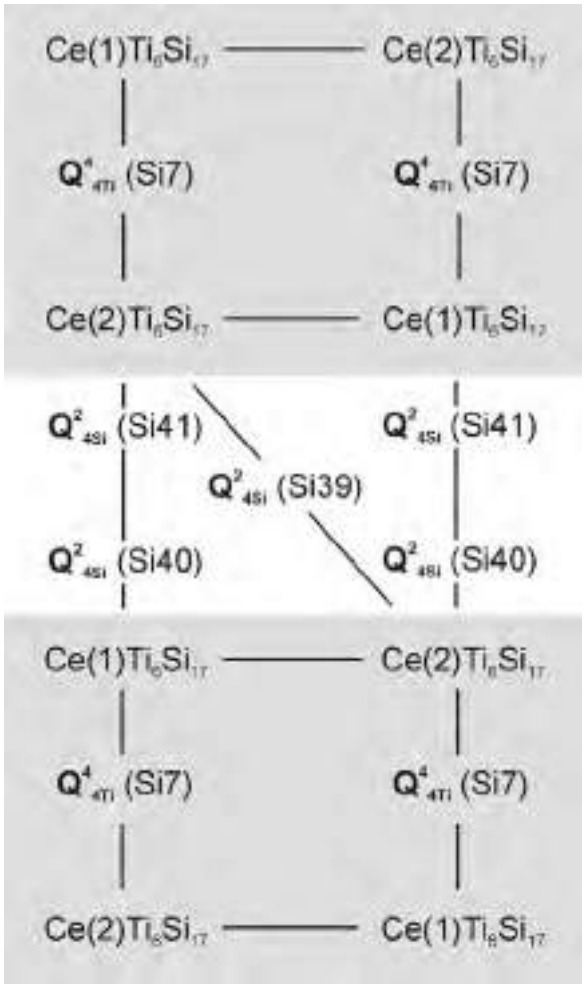


Рис. 30. Схематическое представление топологии лент образованных ТПТС ($CeTi_6Si_{17}$) кластерами в ильмайоките (четырехчленные кольца выделены серым цветом).

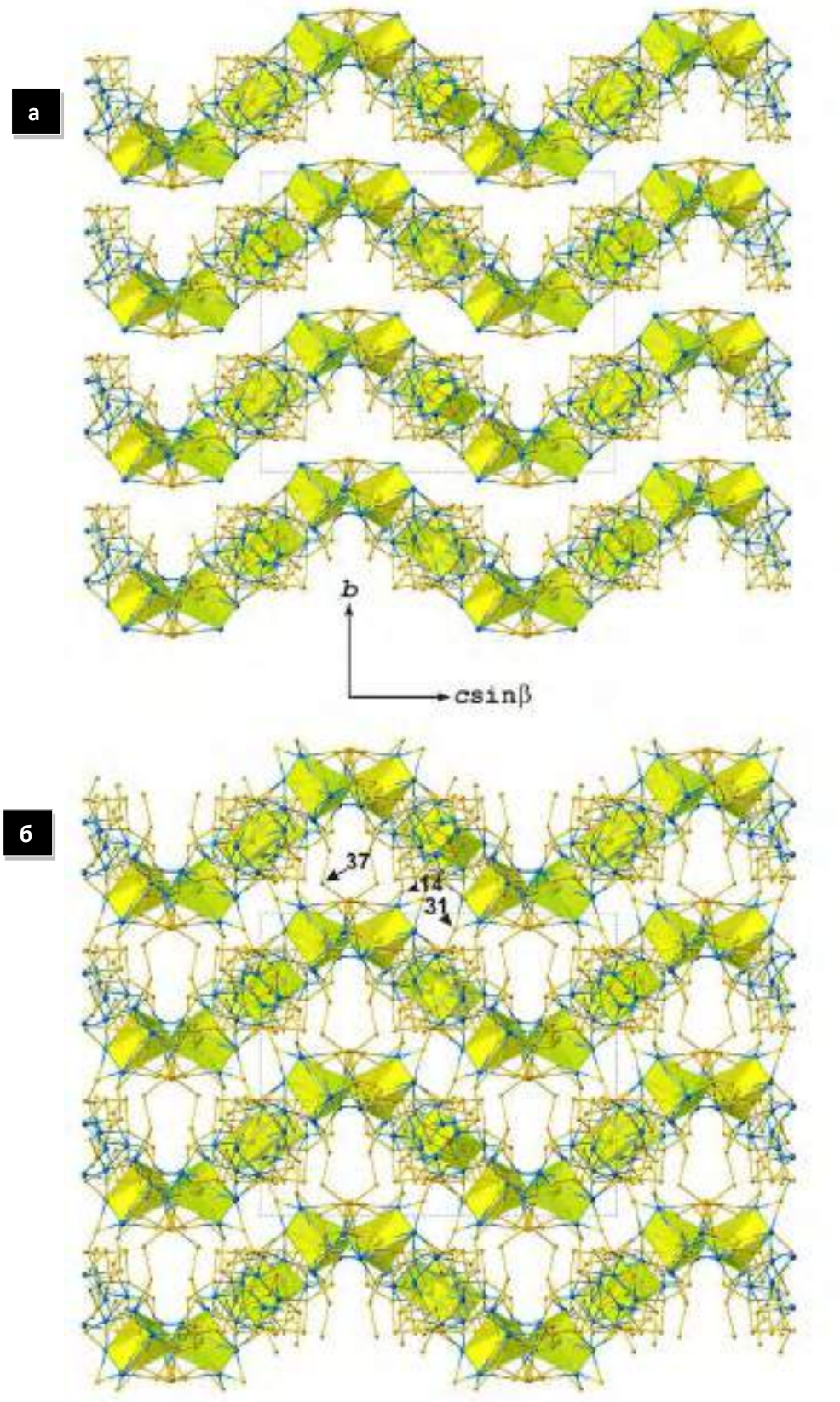


Рис. 31. Организация лент образованных ТПТС кластерами в слой (а) и их связь в 3D каркас через тетраэдры Si14, Si31 и Si37 (б).

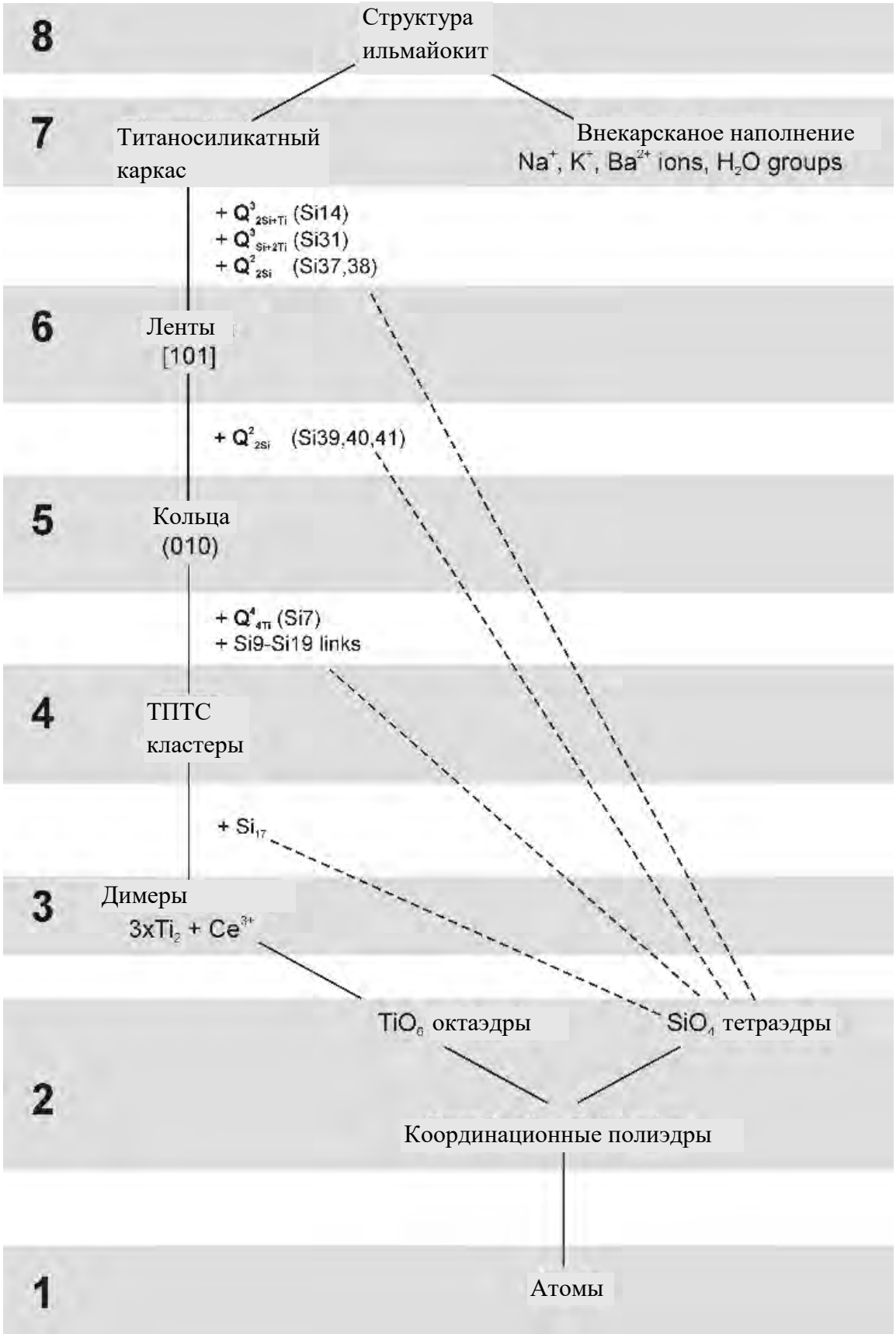


Рис. 32. Иерархическая организация кристаллической структуры ильмайокита.

Глава 3. Влияние упорядочения катионов на симметрию структур минералов

3.1. Катионное упорядочение в минералах группы лабунцовита

В рамках исследования катионного упорядочения в титаносиликатах нами было изучено катионное упорядочение и особенности дифракции минералов группы лабунцовита (Золотарев и Кривовичев, 2005; Золотарев и Кривовичев, 2006; Золотарев и др., 2006; Золотарев и Кривовичев, 2008). Некоторые минералы группы характеризуются 2-мерным катионным упорядочением в *C*-*D* позициях (приводящим к удвоению параметра *c*) и образованием сверхструктуры, что фиксируется наличием дополнительных слабых рефлексов на дифракционной картине. В тоже время анализ особенностей диффузионного рассеяния этих рефлексов позволяет судить о степени *C*-*D* упорядочения.

Впервые лабунцовит был найден и описан в 1925 г. А.Н. Лабунцовым в пределах Хибинскиого щелочного массива Кольского полуострова (Лабунцов, 1926). Первые исследование показали, что кристаллы минерала близки к кристаллам эльпидита, но содержание Ti существенно выше, чем Zr. Первое детальное изучение минералов группы лабунцовита было проведено в 1955 г. (Семенов, Бурова, 1955). В 1970-х – 1980-х годах были опубликованы первые структурно-минералогические работы (Шлюкова и др., 1965; Капустин и Семенов, 1964; Булах и Евдокимов, 1973). Начиная с середины девяностых и по сегодняшний день, было опубликовано большое количество статей, посвященных изучению минералов группы лабунцовита (Расцветаева 1998, 2002; Horvath et. al., 1998; Пеков и др., 1999; Chukanov et. al., 1999; Хомяков и др., 1999; Ferraris et. al., 2000; Niedermayer et. al., 2002; Чуканов и др. 2003). Минералы группы лабунцовита широко распространены в гидротермалитах многих щелочных массивов мира (Чуканов и др., 2003). В настоящее время к семейству лабунцовита относят большое число природных и синтетических соединений. Свойства таких соединений, содержащих в структуре достаточно обширные полости и каналы, интересны с технологической точки зрения: использование синтетических лабунцовитоподобных фаз в качестве сорбентов (Rocha et. al., 1996a; Rocha et. al., 1996b; Bortun et.al., 1999; Пеков и др., 2002).

Минералы группы лабунцовита относятся к природным микропористым каркасным титаносиликатам сложного состава с общей формулой $A_4B_4C_4D_2M_8(Si_4O_{12})_4(OH,O)_8 \cdot nH2O$, где *A* = Na; *B* = K, Na; *C* = K, Ba; *D* = Mn, Fe, Mg, Zn; *M* = Ti, Nb (Чуканов и др., 2003). В основе структуры минералов группы лабунцовита лежит каркас смешанного типа, в котором бесконечные цепочки вершинносвязанных октаэдров титана или ниобия в двух

направлениях скреплены между собой кольцами [Si_4O_{12}]. Каркас содержит цеолитоподобные полости и каналы, заполненные щелочными и щелочноземельными катионами и молекулами воды, или в различной степени вакантные. В структуре моноклинных представителей группы цепочки (Ti,Nb)-октаэдров «гофрированы» в плоскости (001) и волнообразно изогнуты в плоскости (010), в местах сближения они сшиваются дополнительными октаэдрами (*D*-позиция) (рис. 33а).

Все известные минералы группы лабунцовита можно разделить на две подгруппы по их симметрии: моноклинные и ромбические. При этом структуры достаточно большого количества минеральных видов группы лабунцовита основаны на однотипном тетраэдро-октаэдрическом каркасе. Симметрия идеального каркаса для минералов группы лабунцовита описывается пространственной группой *Cmmm* (рис. 34). Однако в настоящее время не известен ни один представитель этой группы, где такая симметрия была бы реализована. На рисунке 35 изображены соотношения между структурными типами минералов группы лабунцовита. Ромбические члены (подгруппа ненадкевичита) имеют группу *Pbam*, которая является подгруппой *Cmmm*. Переход от *Cmmm* к *Pbam* происходит без изменения ячейки, но с потерей ряда элементов симметрии (Золотарев и Кривовичев 2006). Причиной потери ряда элементов симметрии является искажение октаэдрической координации титана, вызванное электронными эффектами, которые связаны с наличием у Ti *d*-оболочки (Kunz and Brown 1995). Моноклинные представители (подгруппы лабунцовита, леммлейнита, кузьменкоита, вуориярвита, гутковаита) имеют пространственные группы *C*2/*m* и *Cm*. В данном случае также симметрия понижается по сравнению с идеальной симметрией *Cmmm* (Золотарев и Кривовичев 2006). Главной причиной понижения симметрии моноклинных минералов группы лабунцовита является появление в их структурах дополнительных *D*-октаэдров (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg, Zn)O_6, связывающих цепочки октаэдров титана (Чуканов и др., 2003). Следует отметить, что большинство моноклинных представителей группы описываются в рамках пространственной группы *C*2/*m*. Кроме того, существуют моноклинные минералы группы лабунцовита с удвоенным параметром *c* и с двумя возможными пространственными группами *C*2/*m* или *I*2/*m* – это так называемые «упорядоченные лабунцовиты» (Milton et al., 1958; Головастиков 1976; Armbruster et al., 2004; Organova et al., 2008, Золотарев и др., 2006). Упорядочение связано с явлением альтернативного изоморфизма в позициях *C*-*D*. Небольшие двухвалентные катионы (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg, Zn**)** входят в октаэдрическую позицию *D* в виде комплекса с водой, при этом молекулы воды находятся в позиции *C*. Это возможно только если позиция *C* вакантна. Одновременное вхождение K, Ba в позицию *C* и Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg, Zn в *D* привело бы к слишком короткому расстоянию K(Ba) – R^{2+}, что затруднено

из-за действия силы кулоновского отталкивания, и приводит к явлению альтернативного изоморфизма (Чуканов и др., 2003; Золотарев и др., 2006). По всей видимости, катионное *C-D* упорядочение в минералах группы лабунцовита обусловлено термодинамическим режимом их образования. Так, например, в 1958 году Мильтоном (Milton et al., 1958) был описан минерал группы лабунцовита с удвоенной ячейкой и пространственной группой *I*2/*m*, который в современной классификации имеет название паралабунцовит-Mg, в низкотемпературных содоносных отложениях формации Грин Ривер (Трона Майн, Вайоминг, США) (Milton et al., 1958). Очевидно, что, подобно пироксенам и везувианам, катионное упорядочение в лабунцовитах является типоморфным признаком и может быть использовано при реконструкции P-T условий гидротермального минералообразования.

Ранее нами впервые был структурно описан минерал из группы лабунцовита, где наблюдается подобное катионное *C-D* упорядочение (Золотарев и др., 2006). Реконструкция сечений h0l обратного дифракционного пространства (рис. 36) для этого минерала обнаруживает присутствие четких брэгговских рефлексов, удваивающих параметр *c* по сравнению с «обычными» моноклинными лабунцовитами и правила погасания, однозначно указывающие на пространственную группу *I*2/*m*. Все исследованные ранее представители минералов группы лабунцовита отличаются разупорядоченным расположением катионов в позициях *C* и *D*, тогда как структура исследованного минерала представляет собой первый пример катионного *C-D* упорядочения. Упорядочение сопровождается расщеплением позиций *C* и *D* на различающиеся по заселенности позиции *C*1 и *C*2, и *D*1 и *D*2 (пары *C*1-*D*1 и *C*2-*D*2 являются взаимоисключающими; только одна из двух позиций может быть занята катионами). Следует отметить, что в описанном нами ранее случае (Золотарев и др., 2006) упорядочение имеет все же неполный характер, на что указывают диффузные «хвосты», сопровождающие удваивающие параметр *c* брэгговские рефлексы (рис. 36 а-в).

Модель катионного упорядочения в лабунцовитах может быть построена на основе анализа как упорядоченных образцов (Золотарев и др., 2006), так и диффузных особенностей дифракционной картины. На рисунках 36б-в показаны два одинаковых сечения 001 кристаллов лабунцовита с разной степенью катионного упорядочения. В обоих случаях образование сверхструктур картируется присутствием брэгговских рефлексов (в неупорядоченном лабунцовите это сечение было бы попросту пустым). Однако, в первом случае (рис. 36б) диффузное рассеяние практически отсутствует, тогда как во втором (рис. 36в) четко видно раздвоение максимумов и наличие диагональных полос, связывающих соседние брэгговские максимумы. Таким образом, диффузная картина имеет четко выраженный двумерный характер, что указывает на одномерный характер разупорядочения в прямом пространстве. Для интерпретации этих особенностей можно предложить

следующую модель. Структура лабунцовита разделяется на блоки размерами ~ 7*7*6 Å^3. Ячейка неупорядоченного лабунцовита содержит 4 таких блока, причем *C-D* катионы находятся только в двух из них, расположенных по диагонали *ab* ячейки (*C-D* блоки). Два остальных блока останутся пустыми по отношению к *C-D* катионам. Распространяя ячейку трансляциями *a* и *b*, получим один слой структуры, который будет напоминать шахматную доску (Кривовичев и др., 2008, рис. 3Зa-в). Рост структуры в направлении оси *c* будет определяться наложением таких слоев, причем *C-D* блоки будут располагаться над *C-D* блоками, а пустые блоки – над пустыми. Полная структура, таким образом, будет представлять собой шахматное чередование колонок *C-D* блоков и колонок пустых блоков. Полностью упорядоченный лабунцовит (подгруппа паралабунцовита, ячейка *I*2/*m* с удвоенным параметром *c*) будет иметь чередование *CDCD* вдоль оси *c*. При этом в плоскости *ab* каждый *C*-блок будет по диагонали граничить с четырьмя смежными *D*-блоками и наоборот. Степень корреляции между блоками *C* и *D* определяет образование сверхструктур и появление диффузного рассеяния, в то время как полностью упорядоченные минералы не показывают диффузного рассеяния в плоскости *ab* (рис. 3Зг). Если же корреляции блоков нет, то структура полностью разупорядочена. Однако существует третий вариант - упорядоченный лабунцовит с типичным диффузным рассеянием (Armbruster et al., 2004). В этом случае чередование *CDCD* вдоль оси *c* также существуют, но в пределах плоскости *ab* каждый *C* блок будет по диагонали граничить с четырьмя смежными *C* блоками, а не *D* (рис. 3Зд), и в этом случае мы имеем дело с частично упорядоченным минералом. В таких структурах корреляция между блоками *C-D* уменьшается, что приводит к диффузному рассеянию в плоскости *ab*. В этом случае минерал с удвоенным параметром *c*, описывается в рамках пространственной группы *C*2/*m* и относится к подгруппе органоваита.

Предложенная «плиточная» модель позволяет объяснить не только три типа упорядочения, но и особенности диффузного рассеяния. 1. Обе упорядоченные модели подразумевают полное *C-D* упорядочение внутри колонок, параллельных [001]. Диффузное рассеяние распределено исключительно в плоскости (001). 2. При сильных диагональных корреляциях диффузное рассеяние слабо или отсутствует, при слабых – выражается в виде наличия диффузных полос, образующих своего рода решетку (рис. 36в). Расположение этих полос в обратном пространстве соответствует диагональному соседству *C-D* блоков в плоскости (001) в прямом пространстве. При сильной корреляции каждый *C* блок стремится быть окруженным *D* блоками и наоборот, при слабой – корреляция блоков нарушается. Степень нарушения выражается в интенсивности диффузного рассеяния.

Как было неоднократно показано, титаносиликатные каркасы в минералах характеризуются значительной гибкостью. При росте кристалла вхождение *C* катиона в полость структуры должно сопровождаться достаточно чувствительным искажением каркаса, в связи с чем в соседний *C*-*D* блок предпочтительным будет вхождение *D* катиона. Наиболее энергетически выгодной равновесной структурой будет полностью упорядоченная сверхструктура с *I*-ячейкой, отвечающая полностью равномерному распределению внекаркасных катионов. Очевидно, что для ее образования должны иметь место «мягкие» условия, близкие к равновесным – такие, при которых тепловые колебания каркаса не подавляют локальных искажений, связанных с *C*-*D* изоморфизмом. Это возможно только в условиях пониженных температур роста.

В 2008 году Международной комиссией по новым минералам и названиям был утвержден новый минерал из группы лабунцовита – буроваит-Ca – единственный Ti представитель Ca-доминантных (в октаэдрической позиции *D*) минералов этой группе, в исследовании структуры которого автор принял непосредственное участие (Азарова и др., 2009).

Кроме того, на основе обобщение ранее полученных кристаллохимических данных нами была разработана упрощенная номенклатурная схема для минералов группы лабунцовита. На сегодняшний день в рамках группы лабунцовита сложилась довольно сложная ситуация с отнесением того или иного образца к конкретному минеральному виду, что связано со сложностью химического состава и наличия разных, определяющих для названия минерального вида, кристаллохимических позиции, которые могут быть заселены атомами одного сорта. В этой связи, была разработана упрощенная номенклатурная схема минералов группы лабунцовита, согласно который можно отнести тот или иной образец моноклинных представителей групп лабунцовита к одной из 4-х подгрупп, опираясь на его химический состав и принципиальное понимание кристаллохимических позиций минералов группы лабунцовита, не прибегая к детальному изучению структуры (Золотарев, 2007).

Согласно принципам систематики и номенклатуры группы лабунцовита, утвержденным Комиссией по новым минералам и их названиям (Chukanov et al., 2002), в настоящие время группа включает восемь подгрупп – одну ромбическую (подгруппа ненадкевичита) и семь моноклинных (подгруппы лабунцовита, леммлейнита, паралабунцовита, кузьменкоита, органоваита, вуориярвита, гутковаита). Для наименования минеральных видов, относящихся к моноклинным подгруппам, принята система, аналогичная номенклатуре редкоземельных минералов и цеолитов, которая основана на комбинировании корневого названия и видового модификатора. В качестве последнего

используется химический символ катиона, доминирующий в ключевой структурной позиции (Chukanov et al., 2002).

При этом минеральные виды получают разные корневые названия, если выполняется по крайне мере одно из следующих условий: 1) они относятся к разным структурным типам; 2) различаются типом катиона, доминирующего в позициях *A*, *B* или *M*; 3) различаются типом альтернативной позиции (*C* или *D*), суммарная заселенность которой катионами составляет более 50 % от ее полной заселенности.

На рисунке 37 представлена предлагаемая нами упрощенная номенклатурная схема. Первым шагом в этой схеме является определение заселенности позиции *D*: если заселенность > 1, тогда мы имеем дело с *D*-заселенными минералами, если < 1 – с *D*-вакантными. Вторым шагом является определение преобладающего катиона в позиции *M*: Ti, либо Nb. Таким образом, получается всего четыре моноклинных представителя: лабунцовит, леммлейнит, органоваит, вуориярвит. К корневым названиям добавляется видовые модификаторы: 1) первым видовым модификатором добавляется суммарно доминирующий катион в позициях *A*, *B*, и *C* - суффикс *A'*; 2) вторым видовым модификатором - доминирующий катион в позиции *D* для *D*-заселенных минералов. В результате сочетания этих операций появляется четыре подгруппы моноклинных лабунцовитов, в основании каждой подгруппы лежат четыре базовых минерала: лабунцовит-*A'D*, органоваит- *A'D,* леммлейнит-*A'*, вуориярвит-*A'*. Стоит отметить, что ромбические представители группы лабунцовита не имеют дополнительные *D* позиции, следовательно, рассматривается только позиция *M*; соответственно выделяются Ti-доминантный минерал - коробицинит, и Nb-доминантный ненадкевичит.

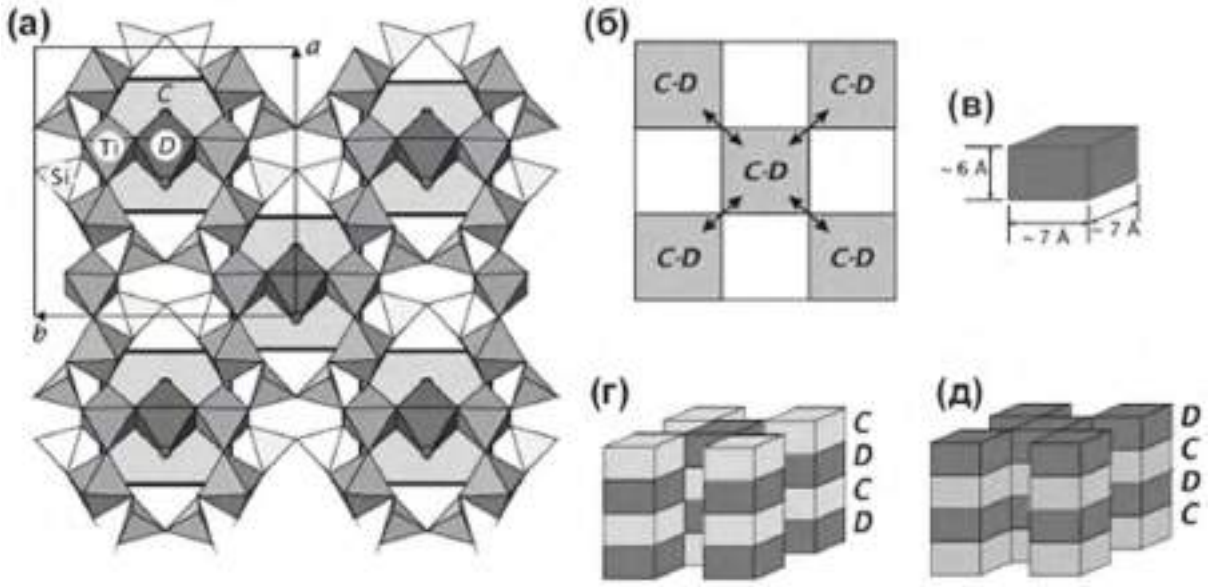


Рис. 33. Кристаллическая структура лабунцовита в проекции на (001) и ее разделение на *C-D* блоки (а); чередование *C-D* блоков в слое (стрелки указывают направления корреляций) (б); размеры отдельного блока (в); максимальное упорядочение распределения блоков (г); частично упорядочение распределения блоков (д).

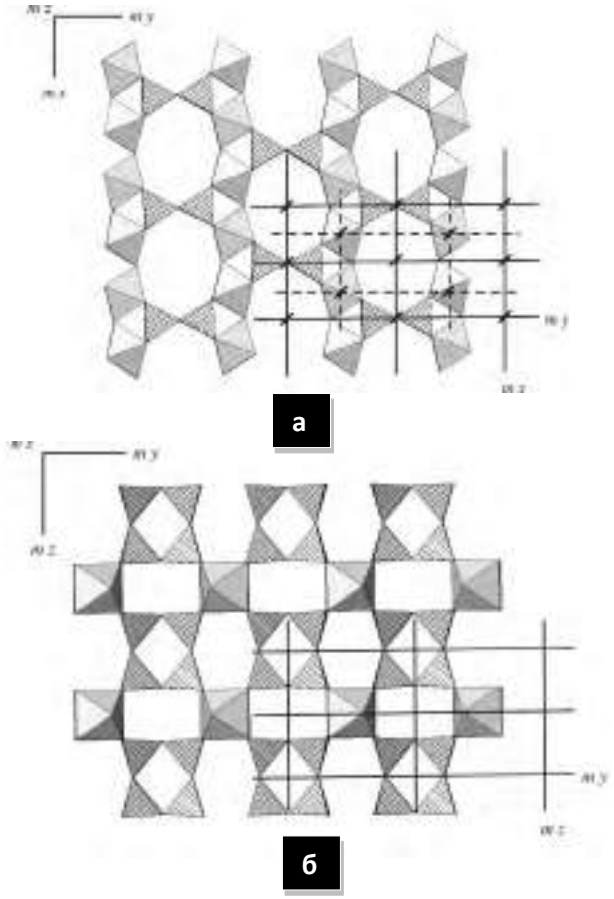


Рис. 34. Идеальный октаэдро-тетраэдрический каркас минералов группы лабунцовита (пр. гр. *Cmmm*): а – проекция на плоскость (001); б – проекция на плоскость (100).

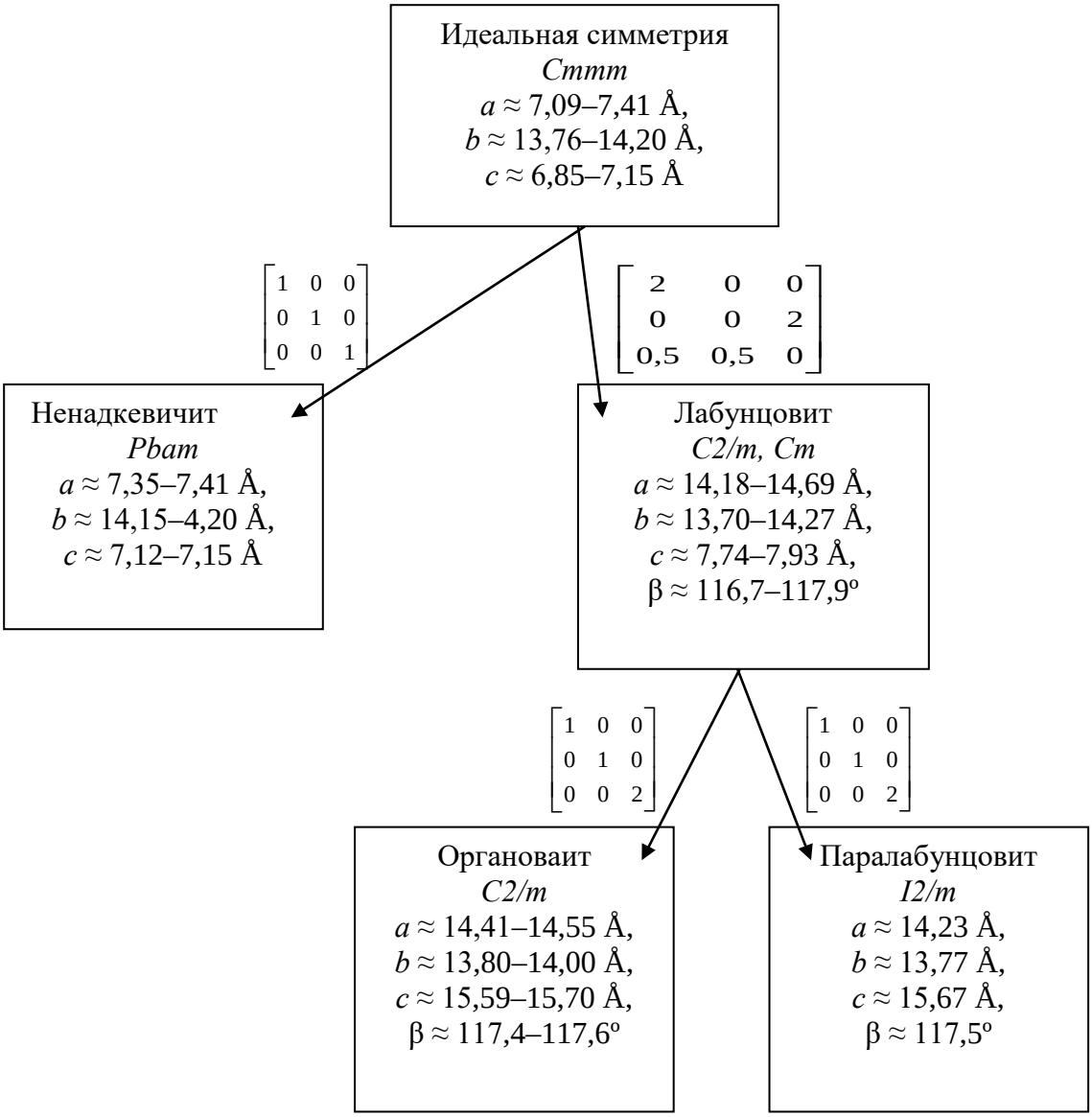


Рис. 35. Симметрия минералов группы лабунцовита.

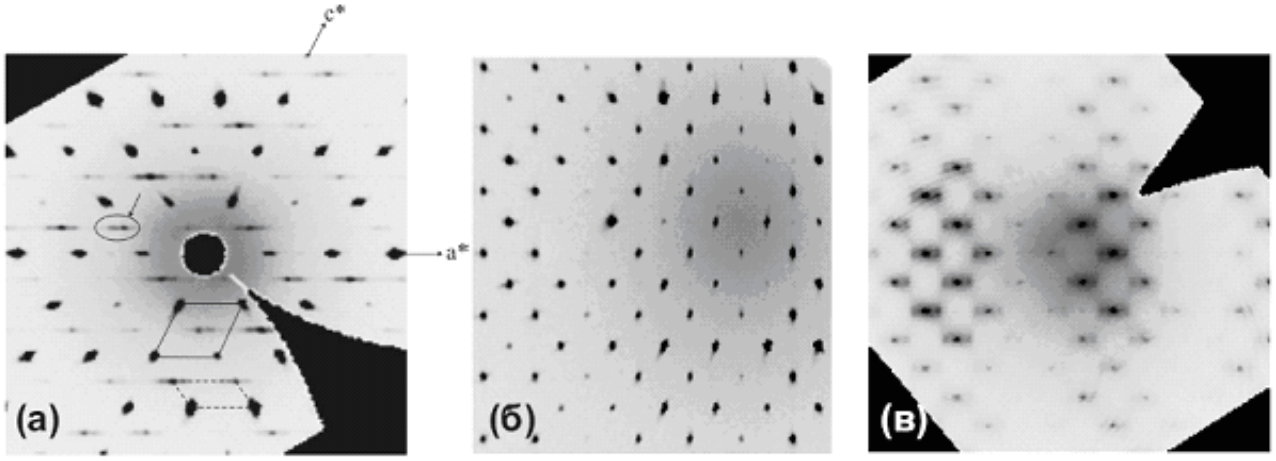
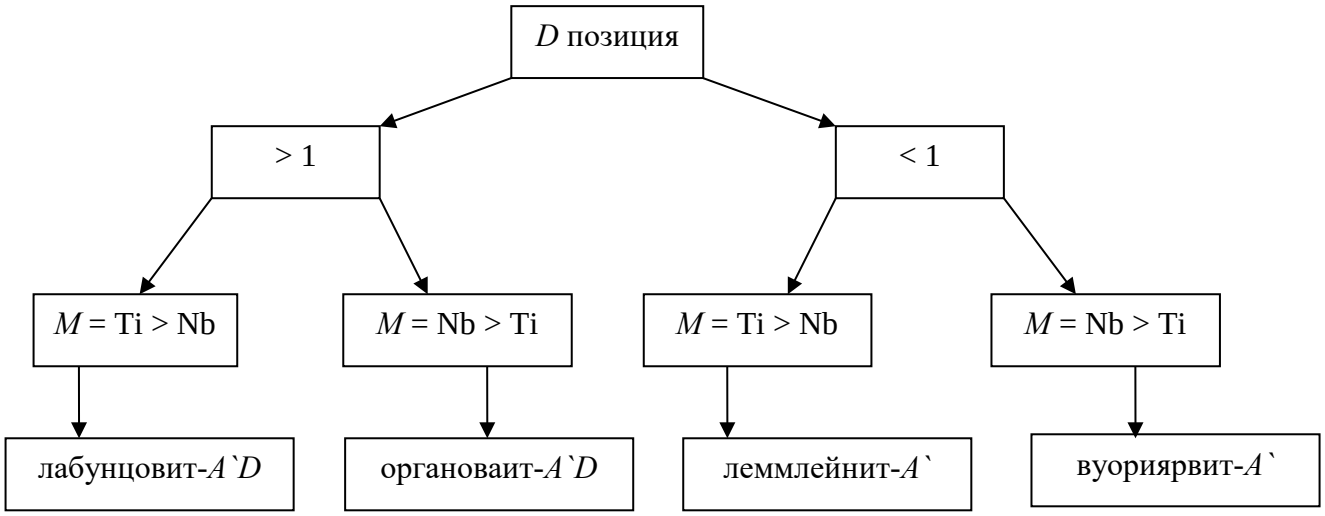


Рис. 36. Реконструированные сечения обратного пространства высокоупорядоченных представителей группы лабунцовита: (а) сечение (010) - стрелкой показаны рефлексы сверхструктуры; (б) и (в) сечения (001), полученные от разных кристаллов, с ярко выраженным отсутствием (б) и присутствием (в) диффузного рассеяния.

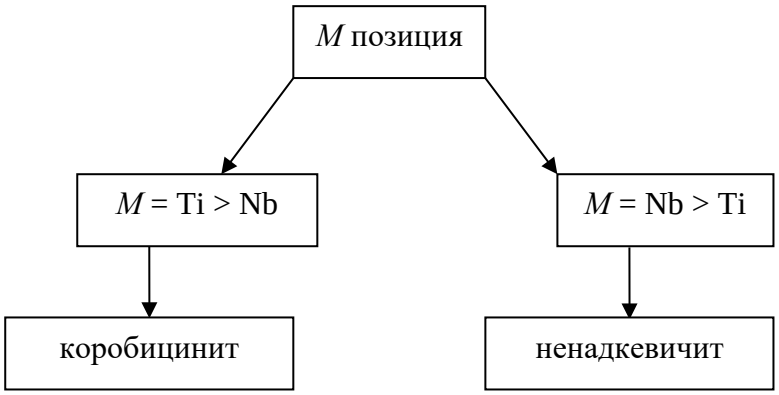
Моноклинные члены группы



D = (Mn, Mg, Fe, Zn)

A` = (*A*+*B*+*C*) = (Na, K, Ba, Ca, Sr)

Ромбические члены группы



D и *C* позиций нет

Рис. 37. Упрощенная номенклатурная схема для минералов группы лабунцовита.

3.2. Номенклатура группы ловозерита

Минералы группы ловозерита – акцессорные минералы нефелиновых сиенитов, впервые обнаруженные и детально описанные в 40-60-х годах прошлого века в Ловозерском, Хибинском и Илимауссакском массивах (Герасимовский, 1939; Семенов и Разина, 1962; Капустин и др., 1973; Dano and Sorensen, 1959). В 1960 году впервые была изучена кристаллическая структура ловозерита (Илюхин и Белов, 1960), ставшего в последствии первым представителем целого одноименного семейства минералов – силикатов титана и циркония. В группе ловозерита по симметрии выделяют тригональные, ромбические и моноклинные минералы. Общая кристаллохимическая формула имеет вид: $A_3B_3C_2M[Si_6O_{18}]$, где A = Na, H_2O; B = Na, H_2O; C = Mn, Ca, Na; M = Ti, Zr, Fe^{3+}. Каркас кристаллических структур минералов группы ловозерита составляют шестичленные кремнекислородные кольца Si_6O_{18} (рис. 38), связанные через общие вершины с изолированными M-октаэдрами, которые объединены через общие грани с C-октаэдрами. В пустотах каркаса расположены атомы натрия и молекулы воды – позиции A и B (рис. 39; Илюхин и Белов, 1960; Черницова и др., 1975; Fischer and Tillmanns, 1983). Первый кристаллохимический обзор структур минералов группы ловозерита был сделан Черницовой с соавторами (1975), которые предложили элегантный и общий подход к их визуализации. Так структуры минералов этой группы могут быть описаны как производные от двойного 4-членного кольца (4-MR) силикатных тетраэдров. Идеальное двойное 4-MR кольцо имеет кубическую симметрию *m3m* с центром инверсии в центре кольца (рис. 40). Исключение двух тетраэдров, связанных центром инверсии, приводит к шестичленному кольцу (6-MR) в конформации кресла (рис. 38). Это кольцо обладает осью вращения третьего порядка, проходящей через его центр. Все структуры минералов группы ловозерита могут рассматриваться с точки зрения псевдокубических модулей с центром в средней точке 6-MR кольца. При этом катионы M, A и B будут расположены на границах модулей, а катионы C будут находиться внутри модуля и приблизительно замещать «отсутствующие» тетраэдры SiO_4. Псевдокубический модуль имеет среднее ребро 7.5 Å и ромбоэдрическую симметрию *-3m*. В структурах минералов группы ловозерита псевдокубические модули по-разному укладываются в разные структуры (Zolotarev et al., 2008; Кривовичев, 2015).

Следует отметить, что на сегодняшний день сложилась неоднозначная ситуация с выбором пространственных групп симметрии для тригональных членов группы ловозерита. Так, разные исследователи предлагали различные пространственные группы: от $P\bar{3}$ (Ямнова и др., 2003), до $R\bar{3}m$ (Воронков и др., 1979) (табл. 41). По данным нашего

уточнения структур тригональных членов группы разного состава, как правило, наиболее адекватной пространственной группой является группа *R*-3*m*, что подтверждается хорошими значениями параметров уточнения (Zolotarev et al., 2008).

На основе полученных ранее детальных экспериментальных данных химических составов и уточнению кристаллических структур создана номенклатура минералов группы ловозерита (Pekov et al., 2009). Предложены правила соотнесения «ловозеритов» к тому или иному минеральному виду, на основе широко применяемого правила «50%» так же, как правила расчета эмпирических формул минералов. В рамках новой номенклатуры предлагается выделить три разных подгруппы в группе ловозерита:

1) подгруппа цирсиналита-ловозерита, включающая комбеит, капустинит, казаковит, литвинскит, ловозерит, тисиналит и цирсиналит;

2) подгруппа коашвита, в которую входит коашвит;

3) подгруппа имандрита, включающая имандрит.

Включение двух минералов в название подгруппы цирсиналита-ловозерита отражает существование двух видов членов этой подгруппы с разной степенью заселенности катионных позиций в каналах структуры атомами Na:

а) насыщенные катионами (капустинит, казаковит и цирсиналит с идеальным количеством Na = 6 *apfu* (на основе Si_6) и комбеит с 5 apfu ($Na_{3.5}Ca_{1.5}\square$));

б) катион-дефицитные (литвинскит, ловозерит и тисиналит с идеальным количеством Na = 3 *apfu*) (табл. 41).

Представителей этих трех подгрупп можно легко различить по порошковым рентгенограммам и оптическим свойствам (Хомяков, 1990, 1995). Эти характеристики являются важным диагностическим инструментом в случае, когда определение химического состава кажется недостаточным для отнесения минерала к одной из этих трех подгрупп (например, для промежуточных членов ряда твердых растворов казаковит-коашвит).

Общая формула минералов группы ловозерита $A_3B_3C_2MSi_6O_{12}O_{6-x}(OH)_x \cdot nH_2O$, $0 \le x \le 6$, n = 0–1. При этом видообразующими позициями для минералов группы ловозерита являются:

M: четырех-, трех- или двухвалентные катионы Zr, Ti, Fe^{3+}, Ca; (Zr-, Ti- и Fe-доминирующие минералы могут образовывать непрерывные серии твердых растворов, Pekov, 2005);

C: в минералах, где M^{4+} и M^{3+}: двухвалентные катионы Ca, Mn^{2+} + вакансия (□); в комбеите где M^{2+}: Ca ≈ Na;

A: Na (для комбеита: Na ≈ Ca);

B: Na, □.

Катион-насыщенные члены группы ловозерита.

Для ловозеритовых фаз у которых все катионные позиции полностью заселены, с четырехвалентным катионом в октаэдрической позиции *M*, только одновалентные катионы могут входить в позиции *A*, *B* и *C* из-за ограничений заряда: $A^{+}{}_{3}B^{+}{}_{3}C^{+}{}_{2}M^{4+}Si_6O_{18}$. Примером такого соединения является $Na_8Sn^{4+}Si_6O_{18}$ (Заякина и др., 1980; Сафронов и др., 1980). Если низковалентные катионы занимают октаэдрическую позицию *M*, в этом случае двухвалентные катионы могут входить в позицию *C*, даже когда все позиции полностью заняты. Такие синтетические ловозерито-подобные соединения также существуют: $Na_6Cd_3Si_6O_{18}$ (Симонов и др., 1967), $Na_5(Mn,Na)_3MnSi_6O_{18}$ (Отрощенко и др., 1973), $Na_6Mn_3Si_6O_{18}$ (Пущаровский и др., 1976) , $Na_6Ca_3Si_6O_{18}$ (Ohsato et al., 1985) и $Na_5(Na,Ca)_2(Nd,Ca)_2Si_6O_{18}$ (Тамазян и Малиновский, 1989).

При этом все минералы группы ловозерита характеризуются структурами с наличием вакансий в позициях *B* и/или *C* (обе позиции могут быть вакантными на 100%), а иногда даже в позиции *A* (частично), т.е. (*A*+*B*+*C*+*M*) < 9 apfu во всех исследованных природных образцах. Если позиция *M* занята четырехвалентным катионом (Zr, Ti), а позиции *A* и *B* полностью заняты Na (6 apfu), то возможна не более чем 50%-ая заселенность позиции *C* двухвалентными катионами (Ca, Mn^{2+}) исходя из следующих факторов: (1) общее ограничение заряда и (2) локальных стерических ограничения из-за отталкивания катионов в кластерах образованных октаэдрами *M* и *C*, где катионы *M* и *C* расположены на относительно небольшом расстоянии ~ 3,2 Å (рис. 41) (Пятенко и др., 1999).

Все структурные данные полученные для минералов группы ловозерита с M^{4+} (Воронков и др., 1979; Пудовкина и др., 1980; Малиновский и др., 1993; Ямнова и др., 2001а, 2001б, 2003, 2004; Zolotarev et al., 2008) подтверждают эти выводы. Избыток двухвалентных катионов (более 1 apfu) в *C*-позиции может присутствовать только в случае замещения четырехвалентного катиона трехвалентным катионом в *M*-позиции (коашвит: Черницова и др., 1980b) или при наличии Na в позиции *C* (например, для безводных минералов можно предположить гипотетический конечный член $Na_6Na_2M^{4+}Si_6O_{18}$). В отличие от позиции *C*, позиции *A* и *B* в таких катион-насыщенных минералах группы ловозерита полностью или почти полностью (90–100%) заняты Na (Воронков и др., 1979; Черницова и др., 1980a, b; Пудовкина и др., 1980; Ямнова и др., 2004; Zolotarev et al., 2008). Таким образом, формулы конечных членов насыщенных катионами минералов с видообразующими катионами M^{4+} и C^{2+} следующие: казаковит - $Na_6MnTiSi_6O_{18}$, коашвит - $Na_6CaTiSi_6O_{18}$ и цирсиналит - $Na_6CaZrSi_6O_{18}$. Формула конечного члена капустинита, катион-насыщенного минерала с Zr в позиции *M* и вакансией в позиции *C*, имеет следующий вид: $Na_6ZrSi_6O_{16}(OH)_2$. Если

позиция *M* занята трехвалентным катионом (Fe^{3+}), а позиции *A* и *B* полностью заняты Na (6 apfu), то в позиции *C* может находиться максимум 1.5 apfu двухвалентных катиона. Таким образом, идеальная формула имандрита имеет вид: $Na_6Ca_{1.5}Fe^{3+}Si_6O_{18}$. В комбеите позиция *M* заселена двухвалентным катионом Ca, позиции *C* и *A* заняты Ca и Na совместно, а степень заполнения позиции *B* Na приблизительно равна 2/3. Исследованные образцы двух структурных модификаций комбеита слегка различаются по соотношению Na:Ca в позиции *A*: Ca> Na в модификации с пространственной группой *R*-3*m*, тогда как Na> Ca в модификации с $P3_121$ (Fischer и Tillmanns, 1983; 1987).

Катион-дефицитные члены группы ловозерита (подгруппа цирсиналита-ловозерита).

Помимо обсуждаемых выше минералов, в которых *A* и *B* позиции полностью или почти полностью заселены катионами, в подгруппу цирсиналита-ловозерита входят катион-дефицитные представители (содержанием Na вдвое меньше), а именно ловозерит, литвинскит и тисиналит (табл. 41). В этих минералах баланс заряда контролируется $O^{2-} \leftrightarrow (OH)^-$ замещением. Отметим, однако, что во всех известных синтетических соединениях ловозеритового типа сумма катионов *A* и *B* равна 6 apfu (т.е. *A* и *B* полностью заняты), за исключением $Na_4Ca_4Si_6O_{18}$ (Ohsato et al., 1986), который содержит 5 apfu (Na + Ca), из-за вакансий в позиции *B*. Не существует синтетических фаз ловозеритового типа с дефицитом катионов в позициях *A* и *B*. Черницова с соавторами (1975) и Пятенко с соавторами (1999) указывали на сильное нарушение локального баланса заряда на вершинах Si тетраэдров, если они заняты O^{2-} в структурах ловозеритового типа, которое может быть сбалансировано через $O^{2-} \leftrightarrow (OH)^-$ замещение. При этом для стабилизации структуры минимально необходимо две OH-групп на кремнекислородное кольцо. Отсутствие или недостаточное количество OH-групп является основной причиной нестабильности катион-насыщенных членов группы в атмосферных условиях (то есть в присутствии воды). Процесс их быстрого изменения - гидратация с потерей некоторого количества Na происходит по следующей обобщенной схеме: $Na^+ + O^{2-} \rightarrow (\square,H_2O)^0 + (OH)^-$. Цеолитоподобный характер структуры и протонирование вершин Si-тетраэдров обуславливает легкое превращение катион-насыщенных членов группы ловозерита (подгруппа цирсиналита-ловозерита) в катион-дефицитные. При этом симметрия каркасной части структуры обычно остается неизменной, тогда как симметрия полной структуры может измениться. В последнем случае снижение симметрии обычно приводит к неравномерному распределению остаточного Na, вакансий и молекул воды между структурными позициями. По всей видимости катион-дефицитные члены группы ловозерита не являются первичными фазами. Все катион-дефицитные минералы группы ловозеритова являются только вторичными

фазами, образованными за счет первичных катион-насыщенных форм (Хомяков 1990, 1995). Они образуются в результате частичной потери Na из первичных катион-насыщенных минералов в сочетании с $O^{2-} \leftrightarrow (OH)^{-}$ замещением. В природе это превращение происходит в низкотемпературных гидротермальных или гипергенных системах. Все структурные исследования ловозерита, литвинскита и тисиналита (Илюхин, Белов, 1960; Малиновский и др., 1993; Ямнова и др., 2001а, б, 2003; Zolotarev et al., 2008) показывают, что позиции *B* в этих минералах вакантны (или содержат несколько молекул H_2O), тогда как позиции *A* полностью или значительно (> 50%) заняты Na. Действительно, позиции *B*, расположенные в широких цеолитных каналах (рис. 40), наиболее благоприятны для выщелачивания катионов. Составы катионной части каркаса, т.е. содержание катионов Si и *M* и *C*, остаются неизменными или изменяются очень незначительно: минералы с дефицитом катионов наследуют их от своих «насыщенных» предшественников. Таким образом, ловозерит, литвинскит и тизиналит были определены как *B*-вакантные аналоги цирсиналита, капустинита и казаковита соответственно.

Схема расчета эмпирических формул.

Принимая во внимание кристаллохимические особенности минералов группы ловозерита, рассмотренные выше, оптимальная и полная схема расчета их эмпирических формул только по химическим данным (включая электронно-микрозондовые данные, без определения валентностей железа и содержания воды) выглядит следующим образом:

1) расчет основан на Si + Al = 6 apfu;

2) Zr, Ti, Nb и Hf следует поместить в позицию *M*; если их сумма <1.00 apfu, то следует добавить Fe^{3+}; если сумма все еще <1.00 apfu, то следует добавить Mg, Mn^{2+} и, в конечном счете Ca;

3) оставшиеся Ca, Mn, Mg и Fe должны быть помещены в позицию *C* (если валентность Fe неизвестна, тогда следует рассматривать Fe в позиции *C* как Fe^{2+});

4) Na, K, Sr, Y и Ln должны быть помещены в позицию *A*; максимальное количество катионов в этой позиции составляет 3.00 *apfu*;

5) оставшаяся часть Na должна быть помещена в позицию *B*;

6) далее следует рассчитать общий положительный заряд и отрегулировать соотношение O/OH (для получения баланса заряда);

7) если содержание воды было определено, то добавьте остаток (после вычета количества, используемого для расчета количества OH групп) в формулу в виде молекул H_2O.

Определение минерального вида для минералов группы ловозерита основано на пяти критериях. Границы между видами внутри каждой подгруппы устанавливаются в

соответствии с хорошо известным правилом «доминирующей составляющей», называемым «правилом 50%» в бинарных системах (Nickel, 1992).

Пять критериев следующие (все значения приведены для формулы на основе Si = 6 apfu и рассчитаны, как показано выше):

1) *тип структуры, определяемый расположением катионов псевдокубических модулей:* цирсиналит-ловозерит, коашвит, имандрит или, гипотетический другой тип (в случае обнаружения минерала, химически идентичного ранее известным видам, но принадлежащий к другому структурному типу, его следует рассматривать как отдельный вид);

2) преобладающий катион в позиции *M*;

3) преобладающий катион в позиции *A* (во всех известных на сегодняшний день минералах группы ловозерита это Na, кроме комбеита, где Na ≈ Ca;

4) преобладающий катион (Na) или вакансия (□) в позиции *B*: если позиция *B* занята Na < 50%, то минерал считается представителем катион-дефицитной подгруппы; границы в рядах цирсиналит – ловозерит, капустинит – литвинскит и казаковит – тисиналит устанавливаются как $Na_{1.5}\square_{1.5}$ для позиции *B*, что совпадает с общим количеством $(Na+K...)^{A+B}$ = 4.5 *apfu*;

5) преобладающий катион в позиции *C*; в случае преобладающего четырехвалентного катиона (Zr, Ti) в позиции *M* и двухвалентного катиона в позиции *C*, последняя считается катион-доминантной, если сумма катионов *C* составляет > 0.5 apfu и, соответственно, преобладающий катион в позиции *C* (Ca или Mn) считается видообразующим. Если сумма катионов *C* < 0.5 apfu, то минерал считается вакантно-доминантным (границы цирсиналит-капустинит и ловозерит-литвинскит определяются как $(Ca+Mn...)^{C}$ = 0.5 *apfu*).

Идеализированные формулы для конечных членов минералов группы ловозерита приведены в таблице 41 вместе с обобщенными формулами и пределами по составу с учетом совокупности достоверных эмпирических данных. В таблице 42 показано распределение видообразующих катионов по структурным позициям для конечных членов группы ловозерита.

Таблица 41. Минеральные виды группы ловозерита.

Минерал Идеализированная формула конечного члена Формула Первое минералогическое описание (ссылка)	Кристаллографические данные Сингония, пр. гр.	Параметры элементарной ячейки (*a*, *b*, *c*, Å; β,°)	ссылки
подгруппа цирсиналита-ловозерита			
катион- заполненные члены (заселена позиция B)			
Цирсиналит $Na_6CaZrSi_6O_{18}$ $Na_{5-6}(Ca,Mn)_{0.5-1}(Zr,Ti,Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x$; $0 \le x \le 2$ Капустин и др., 1974а	Тригональная, *R*-3*c* Тригональная, *R*-3*m*	*a* 10.29, *c* 26.31 *a* 10.32, *c* 13.16	(Пудовкина и др. 1980) Zolotarev et al., 2008
Капустинит $Na_6ZrSi_6O_{16}(OH)_2$ $Na_{5-6}(Mn,Ca)_{0-0.5}(Zr,Ti,Nb,Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x$, $1 \le x \le 3$ Пеков и др., 2003	Моноклинная, *C*2/*m* Тригональная, *R*-3*m*	*a* 10.69, *b* 10.31, *c* 7.41, β 92.4 *a* 10.31, *c* 13.13	Ямнова и др., 2008 Zolotarev et al., 2008
Казаковит $Na_6Mn^{2+}TiSi_6O_{18}$ $Na_{5-6}(Mn,Ca)_{0.5-1}(Ti,Zr,Nb,Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x$; $0 \le x \le 2$ Хомяков и др., 1974	Тригональная, *R*-3*m* Тригональная, *R*-3*m*	*a* 10.17, *c* 13.05 *a* 10.16, *c* 13.04	Воронков и др., 1979 Zolotarev et al., 2008
Комбеит $Na_{4.5}Ca_{3.5}Si_6O_{17.5}(OH)_{0.5}$ $Na_{4-5}Ca_{3-4}Si_6O_{18-x}(OH)_x$; $0 \le x \le 1$ Sahama and Hytönen, 1957	Тригональная, *R*-3*m* Тригональная, $P3_121$	*a* 10.43, *c* 13.15 *a* 10.46, *c* 13.18	Fisher and Tillmanns, 1987
катион-вакантные члены (позиция B вакантна)			
Ловозерит $Na_3CaZrSi_6O_{15}(OH)_3$ $Na_{3-y}(Ca,Mn)_{0.5-1}(Zr,Ti,Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x \cdot 0–1H_2O$; $3 \le x \le 5.5$; $y \le 1.5$ Герасимовский 1939	Моноклинная, *C*2 Тригональная *R*-3*m*, *R*3*m*, *R*32 Тригональная, *R*3 Тригональная, *R*-3*m*	*a* 10.48, *b* 10.20, *c* 7.33, β 92.5 *a* 10.18, *c* 13.10 *a* 10.18, *c* 13.13 *a* 10.10–10.18, *c* 13.04–13.17	Илюхин и Белов, 1960 Капустин 1973 Ямнова и др., 2001а Zolotarev et al., 2008
Литвинскит $Na_3ZrSi_6O_{13}(OH)_5$ $Na_{3-y}(Mn,Ca)_{0-0.5}(Zr,Ti,Nb,Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x \cdot 0–0.5H_2O$; $4 \le x \le 6$; $y \le 1$ Пеков и др., 2000	Тригональная, *R*-3*m* Моноклинная, *Cm* Тригональная, *R*-3*m*	*a* 10.34, *c* 13.15 *a* 10.59, *b* 10.22, *c* 7.36, β 92.9 *a* 10.21, *c* 13.18	Malinovskii 1993 Ямнова и др., 2001б Zolotarev et al., 2008
Тисиналит $Na_3Mn^{2+}TiSi_6O_{15}(OH)_3$ $Na_{3-y}(Mn,Ca)_{0.5-1}(Ti,Zr,Nb,Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x$; $3 \le x \le 5$; $y \le 1$ Капустин и др., 1980	Тригональная, *P*-3 Тригональная, *R*-3*m*	*a* 10.04, *c* 12.88 *a* 10.02–10.06, *c* 12.89–13.09	Ямнова и др., 2003 Zolotarev et al., 2008
подгруппа коашвита			
Коашвит $Na_6CaTiSi_6O_{18}$ $Na_{5-6}(Ca,Mn,Fe)_{0.5-1.2}(Ti,Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x \cdot 0–0.5H_2O$; $0 \le x \le 2$ Капустин и др., 1974б	Ромбическая, *Pmnb* Ромбическая, *Pmnb*	*a* 10.18, *b* 20.89, *c* 7.34 *a* 10.23, *b* 21.01, *c* 7.36	Черницова и др., 1980б Zolotarev et al., 2008
подгруппа имандрита			
Имандрит $Na_6Ca_{1.5}Fe^{3+}Si_6O_{18}$ $Na_{5-6}(Ca,Mn)_{1-1.5}(Fe^{3+},Ti)Si_6O_{18-x}(OH)_x$; $0 \le x \le 2$ Хомяков и др., 1979	Ромбическая, *Pnnm* Ромбическая, *Pnnm*	*a* 10.55, *b* 7.43, *c* 10.33 *a* 10.51, *b* 7.42, *c* 10.30	Черницова и др., 1980а Zolotarev et al., 2008

Таблица 42. Структурные формулы конечных членов минералов группы ловозерита.

Минерал	Структурные позиции						
	A	*B*	*C*	*M*	Si	O	(O,OH)
Цирсиналит	Na_3	Na_3	Ca□	Zr	Si_6	O_{12}	O_6
Капустинит	Na_3	Na_3	$□_2$	Zr	Si_6	O_{12}	$O_4(OH)_2$
Казаковит	Na_3	Na_3	Mn^{2+}□	Ti	Si_6	O_{12}	O_6
Комбеит	$Na_{1.5}Ca_{1.5}$	Na_2□	CaNa	Ca	Si_6	O_{12}	$O_{5.5}(OH)_{0.5}$
Ловозерит	Na_3	$□_3$	Ca□	Zr	Si_6	O_{12}	$O_3(OH)_3$
Литвинскит	Na_3	$□_3$	$□_2$	Zr	Si_6	O_{12}	$(OH)_5O$
Тисиналит	Na_3	$□_3$	Mn^{2+}□	Ti	Si_6	O_{12}	$O_3(OH)_3$
Коашвит	Na_3	Na_3	Ca□	Ti	Si_6	O_{12}	O_6
Имандрит	Na_3	Na_3	$Ca_{1.5}□_{0.5}$	Fe^{3+}	Si_6	O_{12}	O_6

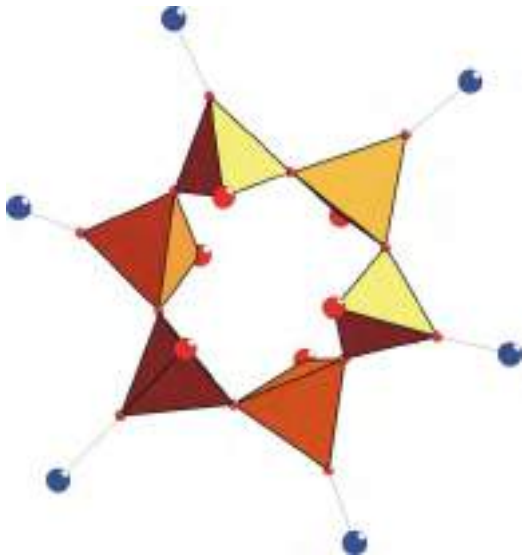


Рис. 38. Ловозеритовое кольцо [$Si_6O_{12}(O,OH)_6$]; маленькие красные шарики - O мостиковые атомы Si-O-Si и Si-O-*M*, большие красные шарики - (O,OH) вершины Si тетраэдров, синие шарики - *M* катионы.

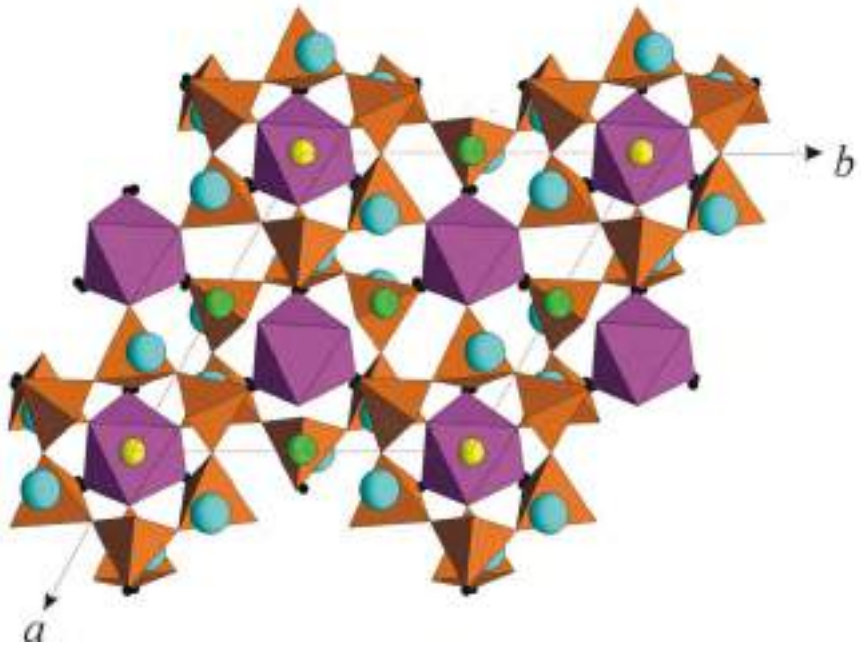


Рис. 39. Кристаллическая структура ловозерита, проекция на плоскость *xy* (Yamnova *et al.*, 2001a): Si тетраэдры (коричневые), *M* октаэдры (фиолетовые), *C* (желтые шарики), *A* (зеленые шарики) и *B* (синие шарики).

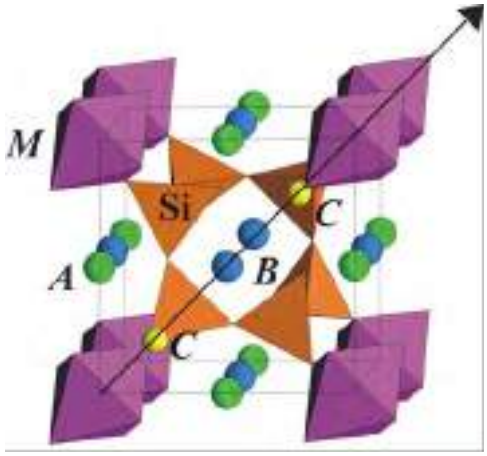


Рис. 40. Псевдокубический (a' ≈ 7.5 Å) модуль в ловозеритовой структуре.

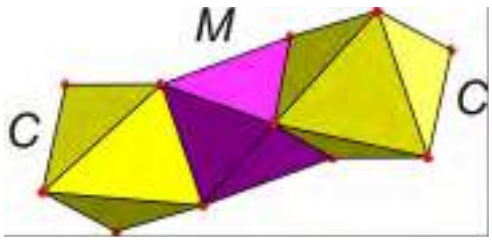


Рис. 41. Октаэдрический кластер MC_2 в ловозеритовой структуре.

3.3. Кристаллохимические особенности нептунита, $KNa_2Li(Fe,Mg,Mn)_2Ti_2Si_8O_{24}$

Нептунит $KNa_2Li(Fe,Mg,Mn)_2Ti_2Si_8O_{24}$, относительно редкий минерал, впервые был описан в 1893 году в породах Южной Гренландии (Flink, 1983). Позднее минерал был обнаружен в ассоциации с бенитоитом и джоакинитом-(Ce) в натролитовых жилах Сан-Бенито, Калифорнии (Ford, 1909; Bradley, 1909; Laird and Albee, 1972); в породах щелочных массивов Кольского п-ва (Fersman, 1926; Борисов и др., 1965); в фенитах Сил-Лейк, Лабрадор, Канада (Heinrich and Quon, 1963); в кварцевых сиенитах Карлингфорд, Ирландия (Nockolds, 1950); в щелочном массиве Дара-и-Пиоз, Таджикистан (Дусматов и Кабанова, 1967). В группу нептунита, помимо, собственно, Fe-доминантного нептунита, входят еще два близких минерала – магнезионептунит (Mg-доминантный член) и манганнептунит (Mn-доминантный член), а также ванадиевая разновидность манганнептунита – ватацумит. Все минеральные разновидности этой группы имеют почти одинаковые физические свойства (Задов и др., 2011). В целом проявления нептунита встречаются в щелочных, ненасыщенных кремнеземом породах, такими как фойяит-пегматиты (Гренландия, Кольский п-ов) или контактовые метасоматиты (Калифорния, Лабрадор) (Kunz et. al., 1991), а также в породах с кварцем (щелочные граниты) – Хан Богдо, Дара-и-Пиоз, Карлингфорд.

Кристаллическая структура нептунита впервые была расшифрована в 1965-1966 годах практически одновременно для двух образцов из разных месторождений: Ловозеро, Кольский п-в (Борисов и др., 1965) и Сан-Бенито, Калифорния (Cannillo et. al., 1966). Первые структурные работы базировались на данных, полученных фотометодом, и требовали в дальнейшем уточнения, однако основной структурный мотив нептунита был достоверно определен. Нептунит был описан как центросимметричный моноклинный минерал с пространственной группой *C*2/*c* (R =11%, Cannillo et. al., 1966). В ходе исследований было отмечено, что нептунит проявляет пьезоэлектрические свойства, что невозможно для центросимметричных кристаллов (Cannillo et. al., 1966), в связи с чем Канилло с соавторами (1966) предположили для нептунита нецентросимметричную группу *Cc*, однако, ввиду недостатка данных, не смогли уточнить структуру в данной группе. Более того, авторы предположили, что возможная ацентричность нептунита связана с упорядочение катионов в цепочках октаэдров. Детальное исследование Калифорнийского нептунита методами нейтроно- и рентгеноструктурного анализов при различных температурах, и методом Мессбауэровской спектроскопии показали, что минерал ацентричный, описывается группой *Cc*, что, как и предполагалось ранее связано с упорядочение Fe и Ti по октаэдрическим позициям (Kunz et. al., 1991). Манганнептунит (Золотарев и др, 2007), и его ванадиевая разновидность ватацумит (Matsubara et. al., 2003)

также были описаны в рамках нецентросимметричной группы *Cc*. Так в частности нами был структурно исследован образец манганнептунита:, *a* = 16.4821(6), *b* = 12.5195(4), *c* = 10.0292(3) Å, β = 115.474(1)°, *V* = 1868.31 Å^3. Структура была решена прямыми методами и уточнена нами до R_1 = 0.0307 (wR_2 = 0.0901) для 4892 рефлексов с $|F_{hkl}| \geq 4\sigma|F_{hkl}|$ в пространственной группы *Cc*. Нами также была уточнена структура манганнептунита и в рамках центросимметричной пространственной группы *C*2/*c* до R_1 = 0.0710 (wR_2 = 0.3164) для 3647 рефлексов с $|F_{hkl}| \geq 4\sigma|F_{hkl}|$. Из этого сравнения отчетливо видно, что более адекватной моделью для описания структуры манганнептунита является нецентросимметричная модель, что связано с упорядочением Ti и (Fe, Mn, Mg) в структуре.

Магнезионептунит (Задов и др., 2011), напротив, был уточнен в рамках центросимметричной группы *C*2/*c*, с неупорядоченным характером распределения Ti, Mg и Fe по октаэдрическим позициям, что связано с высокотемпературными условиями образования минерала (Каримова и др., 2012).

Одним из объектов нашего исследования явился нептунита из пород Хан-Богдинского массива щелочных гранитов, Южная Монголия (Владыкин и др., 1981; Vladykin, 2013). Нептунит встречен в пегматите расслоенной гранит-пегматитовой дайки, мощностью 16 м и протяженностью 800м. Пегматит сложен кварцем, микроклином, альбитом, арфведсонитом, эгирином и редкометальными минералами – эльпидитом (до 20% в породе) и распавшимся неизвестным желтым титаносиликатом (Владыкин и др., 2006). Нептунит замещает желтый титаносиликат и образует выделения красно-коричневого цвета, размером до 10х3 мм или мелкие зерна до 1 мм.

Монокристальная съемка отобранного образца нептунита проводилась на дифрактометре Agilent Technologies «Xcalibur» оснащенного плоским детектором отраженных рентгеновских лучей типа CCD, с использованием монохроматического MoKα излучения (λ = 0.71073 Å). Параметры элементарной ячейки определены и уточнены методом наименьших квадратов на основе 10499 рефлексов с 2θ в пределах 5.276 до 59.994°. Структура решена прямыми методами и уточнена до R_1 = 0.0254 (wR_2 = 0.0566) для 4889 независимых рефлексов с |Fo| ≥ 4σF в группе *Cc* и до R_1 = 0.0475 (wR_2 = 0.1063) для 2575 независимых рефлексов с |Fo| ≥ 4σF в группе *C*2/*c* с использованием программы SHELX (Sheldrick, 2008) встроенной в комплекс OLEX2 (Dolomanov et al., 2009). Поправка на поглощение введена в программном комплексе CrysAlisPro эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме шкалирования SCALE3 ABSPACK. Основные кристаллографические данные и параметры уточнения представлены в таблице 43. Окончательная модель включает в себя координаты и анизотропные тепловые параметры для всех атомов (табл. 44 и 45). Межатомные расстояния (Å) нептунита

представлены в таблице 46. В таблицах 44, 45, 46 представлены данные для уточнения в группе *Cc*, подобные данные для пространственной группы *C*2/*c* в данной работе не представлены.

Инфракрасный (ИК) спектр нептунита был получен на ИК Фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 при комнатной температуре в диапазоне 400 – 4000 $см^{-1}$ (рис. 42). Обработка данных выполнена при помощи пакета программ OPUS (Bruker, 2004). На полученном ИК спектре нептунита отчетливо видны сильные полосы: 1130, 985, 954, 864, 829, 750, 682, 649, 557, 493 $см^{-1}$, широкое плечо 1020 $см^{-1}$ и слабые полосы 904 и 424 $см^{-1}$. Наблюдаемая сильная полоса поглощения 493 $см^{-1}$ отвечает колебаниям M – O в FeO_6 и TiO_6 октаэдрах. Две полосы асимметричных валентных ν_3 (в области 990 - 920 $см^{-1}$) и асимметричных деформационных ν_4 (в области 660-570 $см^{-1}$) соответствуют колебаниям SiO_4 тетраэдров с симметрией C_2. Согласно Лазареву (1968), наиболее высокочастотная полоса ~ 1130 $см^{-1}$ и плечо 1020 $см^{-1}$ отнесены к колебаниям ν_{as} связи Si - O - Si, к колебаниям ν_s Si - O - Si отнесена полоса 649 $см^{-1}$. Слабые полосы на склоне низкочастотной полосы ν_3 колебаний ~ 904 $см^{-1}$ соответствуют валентным симметричным ν_1 колебаниям SiO_4 тетраэдров. Следует отметить, что спектральная картина для центросимметричного и нецентросимметричного нептунита теоретически должна различаться. Понижение симметрии согласно теоретико-групповому анализу должно приводить к расщеплению полос асимметричных валентных ν_3 (в области 990 - 920 $см^{-1}$) и асимметричных деформационных ν_4 (в области 620-570 $см^{-1}$) колебаний SiO_4 тетраэдров. Для MO_6 октаэдров аналогичное расщепление полос поглощение должно проходить в интервале 420-500 $см^{-1}$. При сравнении реальных ИК-спектров манганнептунита (Chukanov, 2014) и нептунита для манганнептунита наблюдается предсказанное теоретико-групповым анализом расщепление полос (рис. 43). При этом наиболее существенное расщепление наблюдается в области колебаний MO_6 октаэдров. Также расщепление полос фиксируется для области асимметричных валентных и асимметричных деформационных колебаний SiO_4 тетраэдров. ИК-спектр Хан-Богдинского нептунита также проявляет расщепление, что отчетливо видно на примере высокочастотной полосы ~ 1130 $см^{-1}$. Тем не менее, полученные данные по ИК спектроскопии не позволяют однозначно судить о наличии или отсутствии центра симметрии для нептунита.

Порошковая съемка образца нептунита была проведена на порошковом дифрактометре Rigaku Ultima IV при следующих условиях: 40кВ, 30мА, излучение CuKα диапазон углов 2Θ 5-65°, скорость съёмки – 2°/мин, шаг 0.02° (табл. 47).

Данные химического анализа исследуемого образца нептунита были предоставлены Институтом геохимии им. А.П. Виноградова (Н.В. Владыкин) и представлены в таблице 48.

Исходя из анализа истории вопроса уточнения структуры нептунита и его разновидностей в двух пространственных группах, отличающихся между собой наличием центра инверсии структура нептунита нами была последовательно уточнена в центросимметричной группе *C*2/c и нецентросимметричной группе *Cc*. Из сравнительного анализа параметров уточнения (табл. 43) можно сделать вывод, что более предпочтительной группой для описания нептунита является нецентросимметричная группа *Cc.* Проверка cif-файла (http://checkcif.iucr.org) уточнения в группе *Cc* фиксирует возможное наличие центра инверсии (реального или псевдо), при этом проверка возможности повышения симметрии специализированной программой PLATON (Speak, 2009) оставляет без повышения группу *Cc*, фиксируя наличия псевдо-центросимметричности. Подобные данные уточнения хорошо согласуются с данными уточнения структуры калифорнийского нептунита (Kunz et. al., 1991). Стоит также отметить, что все атомы уточнены в анизотропном приближении и параметры уточнения не вызывают сомнений в правильности выбора пространственной группы *Cc*. Значения параметра Флэка (характеристика для нецентросимметричных групп) также находится в пределах допустимых значений 0.114(12).

Основу структуры нептунита составляет кремнекислородный каркас, состоящий из цепочек пироксенового типа вершинносвязанных тетраэдров SiO_4, вытянутых вдоль направлений [110] и [-110], пересекающихся под углами 80 и 100º и связанных друг с другом вдоль направления [001]. Кремнекислородный каркас переплетается в нептуните с подобным каркасом, состоящим из цепочек реберносвязанных октаэдров TiO_6 и FeO_6 аналогично вытянутых вдоль направлений [110] и [-110] и связанных друг с другом вдоль [001] общими вершинами, а также Li-октаэдрами (рис. 44а-г). В структуре присутствуют также внекаркасные катионы Na и K (позиций Na1, Na2 и K1). В целом структурный мотив всех минералов группы нептунита однотипен и подробно описан в предыдущих публикациях (Борисов и др., 1965; Cannillo et. al., 1966; Каримова и др., 2012).

Причиной понижения симметрии у ацентричных представителей группы нептунита является упорядоченность катионов в октаэдрических цепочках, в то время как в центросимметричных структурах распределение катионов по октаэдрам разупорядочено.

В центросимметричном представлении структура нептунита является разупорядоченной: в ней имеют место две смешанные Ti-Fe октаэдрические позиции, с заселенностью Ti и Fe в каждой примерно на 50%. Чередование неэквивалентных октаэдрических позиций в реберносвязанных цепочках происходит попарно: -(Ti,Fe)2-(Ti,Fe)2-(Ti,Fe)1-(Ti,Fe)1-(Ti,Fe)2-(Ti,Fe)2- или в общем виде -M2-M2-M1-M1-M2-M2- (рис

45а). Октаэдры Ti-Fe имеют относительно правильную форму, с примерно одинаковыми длинами связями Ti,Fe-O (<Ti,Fe1- O> 2.075 Å, <Ti, Fe2-O> 2.068 Å).

В упорядоченном варианте структурной модели нептунита имеются 4 неэквивалентные октаэдрические позиции (две Ti и две Fe) в пределах реберносвязанных цепочек (колонок) с чередованием через один октаэдр: -Fe1-Ti1-Fe2-Ti2-Fe1-Ti1- (рис. 45б). При этом октаэдры Ti сильно искажены, что обусловлено смещением атомов Ti из центров октаэдров (Kunz et. al., 1991). Длина одной связи Ti-O составляет около 1.75 Å, второй - около 2.20 Å, а четыре оставшиеся связи имеют длину около 2.0 Å (рис. 45а). Октаэдры Fe имеют более правильную форму, со средним значением длины связями <Fe-O> 2.13-2.14 Å (рис. 45а), что указывает на упорядочение Ti и Fe по октаэдрическим позициям и согласуется с ранее опубликованными данными (Kunz et. al., 1991).

В таблице 49 представлены некоторые кристаллохимические характеристики исследованного нами образца нептунита в сравнении с данными для нептунита из месторождения Сан-Бенито: параметры элементарных ячеек, геометрические характеристики октаэдрической позиции (средняя длина связи в октаэдре, объем октаэдра и степень искажения октаэдра). Видно, что степень искажения октаэдров Ti (рассчитанная по длинам связи центральный атом – лиганд) в 1.5-1.6 раз больше чем для октаэдров Fe. Данные для образцов нептунита из Калифорнии и Монголии очень схожи, единственным отличием является заселенность Fe-доминантной октаэдрической позиции. Так для Хан-Богдинского нептунита эти позиции практически полностью заселены Fe, с небольшим количеством Mn и практически полным отсутствием Mg, что согласуется с данными химического анализа (табл. 48). Суммировав структурные данные и данные химического анализа, заселенность позиций Fe можно представить в следующей форме: $Fe_{0.86}Mn_{0.10}Mg_{0.04}$ для Fe1 и $Fe_{0.94}Mn_{0.05}Mg_{0.01}$ для Fe2.

По данным химического анализа была рассчитана эмпирическая формула Хан-Богдинского нептунита (на 24 кислорода):

$(K_{0.86}Cs_{0.02}Zn_{0.02}Ca_{0.01})_{\Sigma 0.91}Na_{1.90}Li_{0.82}(Fe^{2+}_{1.54}Fe^{3+}_{0.22}Mn_{0.16}Mg_{0.04})_{\Sigma 1.96}Ti_{2.1}(Si_{7.76}Al_{0.25})O_{24}$.

Кристаллохимическая формула на основе структурных исследований хорошо согласуется с эмпирической формулой и имеет следующий вид:

$K_{0.97}Na_{1.90}(Li_{0.94}Na_{0.06})_{\Sigma 1.00}(Fe_{1.80}Mn_{0.15}Mg_{0.05})_{\Sigma 2.00}Ti_2Si_8O_{22}(O,OH)_2$. В таблице 50 представлены данные расчета локального баланса валентностей. Видно, что не участвующие в координации Si атомы O4 и O4a являются валентно ненасыщенными, что может свидетельствовать о незначительном замещении этих атомов OH-группами (Kunz et. al., 1991, Каримова и др., 2012). Идеализированная формула минерала имеет вид $KNa_2LiFe_2Ti_2Si_8O_{24}$.

Катионы Li находится в практически правильной октаэдрической координации со средней длиной связи <Li-O> = 2.106 Å. Октаэдры Li через общие ребра связывают пересекающиеся Ti-Fe октаэдрические колонки (рис. 44 в,г). Катионы Na занимают две неэквивалентные внекаркасные позиции: Na1 и Na2. В позиции Na1 катионы находятся в 7-ой координации со средней длиной связью <Na1-O> = 2.563 Å, в тоже время координационное число позиции Na2 равно 6 со средней длиной связью <Na2-O> = 2.516 Å. Еще одну внекаркасную позицию занимают атомы K в десятерной координации со средней длиной связи <K-O> = 2.966 Å.

Таким образом, исследованный нептунит из пород Хан-Богдинского массива щелочных гранитов Южной Монголии по кристаллохимическому показателю близок к нептуниту из месторождения Сан-Бенито (Калифорния). Минерал является практически полностью Fe разновидностью и адекватно описывается в рамках нецентросимметричной группы *Cc*, причиной чего является упорядочение Ti и Fe по октаэдрическим позициям (Золотарев и др., 2016). Пегматит, в котором найден нептунит по данным термобарогеохимии кристаллизовался из магматического расплава при температуре 750-800 ^{o}C. По всей видимости, сам нептунит кристаллизовался как вторичный при более низкой температуре за счет неизвестного первичного титаносиликата.

Таблица 43. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры нептунита.

Сингония	Моноклинная	
Параметры элементарной ячейки		
a, Å	16.4542(7)	
b, Å	12.5115(4)	
c, Å	9.9980(4)	
β, °	115.542(5)	
V, Å^3	1857.10(15)	
Z	4	
ρ_{calc} (мг/мм^3)	3.24	
Коэффициент поглощения (мм$^{-1}$)	3.23	
Диапазон значений 2Θ°	от 5.276 до 59.994	
Диапазон значений h, k, l	$-23 \le h \le 23$, $-17 \le k \le 17$, $-14 \le l \le 14$	
Всего рефлексов	10449	
Пространственная группа	*C2/c*	*Cc*
F(000)	1774.0	1766.0
Всего независимых рефлексов	2713 [R_{int} = 0.0290, R_{sigma} =0.0261]	5313 [R_{int} = 0.0230, R_{sigma} = 0.0368]
Данные/фиксированные параметры/уточняемые параметры	2713/0/184	5313/0/362
S	1.441	1.046
R1 [I>=2σ (I)], wR2 [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.0475, wR_2 = 0.1063	R_1 = 0.0254, wR_2 = 0.0566
R1, wR2 (по всем данным)	R_1 = 0.0497, wR_2 = 0.1070	R_1 = 0.0290, wR_2 = 0.0607
Максимальный и минимальный пики на разностной карте электронной плотности, е Å^{-3}	0.86, -0.98	0.42/-0.47
Параметр Флэка		0.114(12)

Таблица 44. Координаты и эквивалентные тепловые параметры атомов в структуре нептунита.

Атом	***x***	***y***	***z***	U(eq), Å^2*10^3
Na1	0.2662(2)	0.1970(3)	0.3118(4)	19.2(7)
Na2	-0.2616(2)	-0.1988(3)	-0.3031(4)	16.9(7)
K1	0.0032(16)	0.4206.7(9)	0.2505(3)	22.9(2)
Li1	0.5040(9)	0.4355(5)	0.2550(17)	9.8(16)
Ti1	0.34302(7)	0.32365(10)	0.10252(12)	5.8(2)
Fe1	-0.33724(6)	-0.31583(9)	-0.09597(10)	8.8(2)
Ti2	0.08861(8)	0.05416(10)	0.11292(13)	5.7(2)
Fe2	-0.08729(6)	-0.06090(9)	-0.1114(1)	8.0(2)
Si1	0.14691(12)	0.40723(14)	0.0623(2)	5.0(4)
Si1A	-0.14324(12)	-0.40523(15)	-0.0590(2)	5.5(4)
Si2	0.52524(12)	0.22598(15)	-0.08493(19)	5.3(4)
Si2A	-0.52166(12)	-0.22862(15)	-0.0848(2)	5.1(4)
Si3	0.27078(11)	0.02623(15)	0.6096(2)	5.4(3)
Si3A	0.22992(12)	0.47578(15)	0.3914(2)	5.2(3)
Si4	0.39532(12)	0.35043(15)	0.57984(19)	5.6(3)
Si4A	0.10643(12)	0.14816(15)	0.41653(19)	5.1(3)
O1	0.4578(3)	0.4504(4)	0.5730(6)	6.2(10)
O1A	0.0512(3)	0.0444(4)	0.4292(6)	8.1(11)
O2	0.4571(4)	0.3243(4)	0.0732(6)	6.3(10)
O2A	-0.4562(3)	-0.3291(4)	-0.0660(6)	8.3(10)
O3	0.1094(4)	0.1667(4)	0.2608(6)	9.8(11)
O3A	-0.1094(4)	-0.1696(4)	-0.2660(6)	10.0(11)
O4	0.3714(3)	0.4312(4)	0.2249(5)	10.4(10)
O4A	-0.3746(3)	-0.4487(4)	-0.2571(5)	11.6(10)
O5	0.2073(3)	0.0741(4)	0.0969(6)	8.6(10)
O5A	-0.2078(3)	-0.0796(4)	-0.0894(6)	7.4(10)

O6	0.2135(3)	0.1344(4)	0.5399(6)	7.9(9)
O6A	0.2904(3)	0.3683(4)	0.4532(6)	9.8(10)
O7	0.2148(3)	0.3089(4)	0.0790(6)	6.2(9)
O7A	-0.2026(3)	-0.3036(4)	-0.0660(6)	8.7(10)
O8	0.3343(3)	0.0061(3)	0.5234(5)	8.4(9)
O8A	0.1683(3)	0.4900(3)	0.4808(5)	7.9(9)
O9	0.1596(3)	0.4508(4)	0.2236(5)	9(1)
O9A	-0.1590(3)	-0.4486(4)	-0.2212(5)	9.3(10)
O10	0.3968(3)	0.2120(4)	0.2526(6)	9.3(10)
O10A	-0.3939(3)	-0.2088(4)	-0.2558(6)	9.9(10)
O11	0.4644(3)	0.1170(4)	0.0257(6)	8.4(10)
O11A	-0.4596(3)	-0.1202(4)	-0.0250(5)	8.5(10)
O12	0.4274(3)	0.2408(3)	0.5262(5)	6.3(9)
O12A	0.0699(3)	0.2548(4)	0.4675(6)	8.8(9)

Таблица 45. Межатомные расстояния (Å) в структуре нептунита.

Na1-O3	2.435(7)	Ti1-O2	2.022(5)	Si1-O7	1.621(5)
Na1-O5	2.475(6)	Ti1-O4	1.742(5)	Si1-O8A	1.639(5)
Na1-O6	2.876(6)	Ti1-O5A	2.112(5)	Si1-O9	1.629(5)
Na1-O6A	2.502(6)	Ti1-O7	2.028(5)	Si1-O11A	1.623(5)
Na1-O7	2.529(6)	Ti1-O7A	2.202(5)	<Si1-O>	1.628
Na1-O10	2.469(6)	Ti1-O10	1.960(5)		
Na1-O12	2.651(6)	<Ti1-O>	2.011	Si1A-O7A	1.586(5)
<Na1-O>	2.563			Si1A-O8	1.634(5)
		Fe1-O2A	2.111(6)	Si1A-O9A	1.621(6)
Na2-O3A	2.395(6)	Fe1-O4A	2.209(5)	Si1A-O11	1.624(5)
Na2-O5A	2.437(6)	Fe1-O5	2.221(5)	<Si1A-O>	
Na2-O6	2.536(6)	Fe1-O7	2.222(5)		
Na2-O7A	2.509(6)	Fe1-O7A	2.110(5)	Si2-O2	1.633(5)
Na2-O10A	2.423(6)	Fe1-O10A	1.983(5)	Si2-O10A	1.589(5)
Na2-O12A	2.793(6)	Fe1-O2A	2.111(6)	Si2-O11	1.643(5)
<Na2-O>	2.516	<Fe1-O>	2.143	Si2-O12	1.650(6)
				<Si2-O>	1.6287
K1-O8	2.847(5)	Ti2-O1	2.013(5)		
K1-O8A	2.865(5)	Ti2-O1A	2.073(5)	Si2A-O2A	1.613(5)
K1-O9	2.773(5)	Ti2-O2A	2.177(5)	Si2A-O10	1.615(5)
K1-O9A	2.777(6)	Ti2-O3	1.962(5)	Si2A-O11A	1.647(5)
K1-O11	3.208(5)	Ti2-O4A	1.766(5)	Si2A-O12	1.661(5)
K1-O11	3.090(6)	Ti2-O5	2.043(6)	<Si2A-O>	1.634
K1-O11A	3.230(5)	<Ti2-O>	2.006		
K1-O11A	3.138(6)			Si3-O5	1.602(5)
K1-O12	2.869(5)	Fe2-O1	2.164(5)	Si3-O6	1.624(5)
K1-O12A	2.861(5)	Fe2-O1A	2.146(5)	Si3-O8	1.636(5)
<K1-O>	2.966	Fe2-O2	2.200(5)	Si3-O9A	1.616(5)
		Fe2-O3A	1.971(5)	<Si3-O>	1.620
Li1-O1	2.176(13)	Fe2-O4	2.194(5)		
Li1-O1A	2.081(14)	Fe2-O5A	2.100(5)	Si3A-O5A	1.615(5)
Li1-O2	2.151(13)	<Fe2-O>	2.129	Si3A-O6A	1.629(5)
Li1-O2A	2.096(13)			Si3A-O8A	1.625(5)
Li1-O4	2.070(15)	Si4-O1	1.639(5)	Si3A-O9	1.605(5)
Li1-O4A	2.059(15)	Si4-O3A	1.597(6)	<Si3A-O>	1.618
<Li1-O>	2.106	Si4-O6A	1.657(5)		
		Si4-O12	1.640(5)	Si4A-O1A	1.620(5)
		<Si4-O>	1.634	Si4A-O3	1.596(6)
				Si4A-O6	1.668(5)
				Si4A-O12A	1.632(5)
				<Si4A-O>	1.629

Таблица 46. Анизотропные тепловые параметры для атомов в структуре нептунита ($Å^2×10^3$).

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na1	17.4(16)	21.5(15)	19.6(17)	-7.7(14)	9.0(14)	-8.4(13)
Na2	13.2(15)	23.3(15)	17.5(17)	-4.6(13)	9.6(13)	-4.3(13)
K1	12.0(4)	38.8(6)	17.5(4)	0.1(11)	5.9(3)	-0.1(10)
Li1	10(3)	12(3)	9(3)	4(5)	5(2)	5(5)
Na1	10(3)	12(3)	9(3)	4(5)	5(2)	5(5)
Ti1	4.6(5)	7.1(5)	5.7(6)	1.0(4)	2.2(5)	1.0(4)
Fe1	6.9(4)	11.0(4)	8.9(5)	2.2(4)	3.9(4)	0.6(3)
Ti2	4.3(5)	8.3(5)	5.4(6)	-3.1(4)	3.0(5)	-0.6(4)
Fe2	6.7(4)	9.9(4)	7.6(5)	-1.0(4)	3.3(4)	-0.9(3)
Si1	4.4(8)	5.3(7)	5.0(9)	-0.6(6)	1.8(7)	-0.1(6)
Si1A	4.9(8)	6.8(8)	5.6(9)	-0.1(7)	3.0(7)	-0.5(6)
Si2	4.7(9)	6.0(8)	4.2(9)	-0.1(6)	1.0(7)	0.1(6)
Si2A	4.4(8)	5.2(8)	6.6(9)	-0.2(6)	3.4(7)	-0.9(6)
Si3	4.7(8)	6.2(7)	4.7(9)	-0.3(6)	1.6(7)	0.3(7)
Si3A	5.0(8)	5.6(8)	5.7(9)	-0.5(6)	2.8(7)	-0.3(7)
Si4	5.7(8)	6.4(7)	5.6(9)	-0.3(6)	3.4(7)	0.6(6)
Si4A	4.5(8)	5.4(7)	5.4(9)	0.7(6)	2.2(7)	-1.0(7)
O1	7(2)	5(2)	9(2)	-1.0(16)	5.2(18)	-1.6(15)
O1A	6(2)	10(2)	7(2)	2.8(17)	0.5(18)	0.1(16)
O2	9(2)	7(2)	6(2)	2.0(17)	5.8(19)	-0.3(17)
O2A	5(2)	6(2)	10(3)	-1.0(17)	0(2)	2.9(17)
O3	12(2)	7(2)	11(3)	-0.8(17)	5(2)	-1.0(18)
O3A	12(2)	12(2)	9(3)	-1.4(17)	7(2)	-1.8(18)
O4	11(2)	8(2)	14(2)	0.9(16)	6.9(17)	-1.4(16)
O4A	6.8(19)	14(2)	14(2)	3.0(17)	4.8(16)	1.9(16)
O5	8(2)	8(2)	8(3)	-0.3(18)	2(2)	0.9(18)
O5A	6(2)	6(2)	10(3)	1.6(18)	4(2)	3.1(17)
O6	5(2)	4.8(19)	12(2)	-2.8(17)	2.6(18)	1.3(17)
O6A	8(2)	9(2)	11(2)	1.7(18)	2.5(19)	-0.2(17)
O7	4.7(19)	6.9(19)	10(2)	-1.6(16)	5.4(17)	-0.3(15)
O7A	8(2)	7(2)	10(2)	1.6(18)	2.4(18)	3.1(16)
O8	7(2)	8(2)	11(3)	-2.1(18)	5.3(19)	0.2(17)
O8A	10(2)	7.3(19)	11(3)	-1.4(18)	9(2)	-2.2(17)
O9	6(2)	15(2)	5(2)	-1.2(17)	1(2)	-1.2(18)
O9A	11(2)	10(2)	6(2)	-2.2(17)	2(2)	1.1(18)
O10	7(2)	9(2)	9(2)	1.2(18)	1(2)	1.7(18)
O10A	9(2)	12(2)	6(2)	0.1(19)	0.4(19)	-1.4(19)
O11	8(2)	6(2)	10(3)	1.2(17)	3(2)	1.2(17)
O11A	4(2)	9(2)	10(3)	-2.2(18)	0.8(19)	-1.4(17)
O12	7(2)	4.4(19)	10(2)	-2.5(16)	6.2(18)	1.0(16)
O12A	11(2)	9(2)	10(2)	2.4(17)	7.8(18)	0.6(18)

Таблица 47. Данные порошковой рентгенографии нептунита.

	2Θ° эксп.	d(Å) эксп.	d(Å) выч.	hkl	Относительная интенсивность
1	9.160(3)	9.647(3)	9.567	110	100
2	11.37(3)	7.773(17)	7.721	11-1	4
3	18.47(3)	4.799(7)	4.816	22-1	4
4	19.63(4)	4.519(9)	4.510	002	3
5	23.07(3)	3.852(4)	3.838	13-1	3
6	25.202(8)	3.5308(11)	3.519	131	8
7	26.871(17)	3.315(2)	3.310	33-1	4
8	27.8770(16)	3.19778(18)	3.189	13-2	67
9	28.765(14)	3.1010(15)	3.092	51-2	2
10	29.36(2)	3.039(2)	3.031	33-2	2

11	30.26(2)	2.952(2)	2.940	22-3	3
12	30.884(9)	2.8929(8)	2.889	510	2
13	32.638(19)	2.7413(16)	2.734	51-3	1
14	35.900(4)	2.4994(3)	2.494	62-2	4
15	36.34(4)	2.470(3)	2.467	511	1
16	37.502(12)	2.3962(7)	2.392	440	5
17	41.56(4)	2.171(2)	2.168	043	1
18	47.24(5)	1.9223(17)	1.919	26-2	1

Таблица 48. Химический состав нептунита*.

Оксиды	Вес. %	Элемент	Количество атомов на формулу (на 24O)
K_2O	4.36	K	0.86
Na_2O	6.33	Na	1.90
Fe_2O_3	3.72	Fe^{3+}	0.22
FeO	11.94	Fe^{2+}	1.54
Al_2O_3	2.80	Al	0.25
TiO_2	18.11	Ti	2.10
Li_2O	1.32	Li	0.82
MgO	0.15	Mg	0.04
CaO	0.08	Ca	0.01
ZnO	0.17	Zn	0.02
Cs_2O	0.30	Cs	0.02
MnO	1.23	Mn	0.16
SiO_2	50.22	Si	7.76
Сумма	100.55	O	24.00

* данные химического анализа из микронавески (Институт геохимии, аналитик В.К. Халтуева). Содержание Li определено методом атомной абсорбции.

Таблица 49. Некоторые кристаллохимические характеристики нептунита.

Месторождение	Сан-Бенито, Калифорния	Хан-Богдо, Монголия
Идеализированная формула	$KNa_2Li(Fe,Mg,Mn)_2Ti_2Si_8O_{24}$	$KNa_2LiFe_2Ti_2Si_8O_{24}$
Пр. гр.	*Cc*	*Cc*
Параметры ячейки		
a, Å	16.427(2)	16.4542(7)
b, Å	12.478(2)	12.5115(4)
c, Å	9.975(1)	9.9980(4)
β, º	115.56(1)	115.542(5)
V, Å^3	1844.5(1)	1857.10(15)
Z	4	4
Ti1	Ti	Ti
Fe1	$Fe_{0.78}Mg_{0.22}$	$Fe_{0.86}Mn_{0.10}Mg_{0.04}$
Ti2	Ti	Ti
Fe2	$Fe_{0.85}Mg_{0.15}$	$Fe_{0.94}Mn_{0.05}Mg_{0.01}$
Ti1-O	1.705(4)-2.209(4)	1.742(6)-2.201(6)
<Ti1-O>	2.001	2.011
объем октаэдра, Å^3	10.4758	10.6656
D*	0.05856	0.05307
Fe1-O	1.984(4)-2.210(4)	1.983(6)-2.221(6)
<Fe1-O>	2.132	2.143
объем октаэдра, Å^3	12.6941	12.8819
D	0.03766	0.03485
Ti2-O	1.726(4)-2.198(4)	1.766(6)-2.177(6)
<Ti2-O>	1.998	2.006
объем октаэдра, Å^3	10.4105	10.5706
D	0.05243	0.04713
Fe2-O	1.969(5)-2.202(4)	1.972(6)-2.200(6)
<Fe2-O>	2.127	2.129
объем октаэдра, Å^3	12.6081	12.6212
D	0.02826	0.02923
ссылка	Kunz et. al., 1991	данная работа

* D – индекс искажения полиэдра (по длинам связи): $$D = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{|l_i - lav|}{l_{av}}$$

где l_i – расстояние от центрального атома до i-го лиганда, l_{av} – средняя длина связи

Таблица 50. Локальный баланс валентностей нептунита (параметры валентностей связей взяты согласно Brese and O'Keeffe, 1991).

Атом	Si1	Si2	Si3	Si4	Si1a	Si2a	Si3a	Si4a	Ti1	Ti2	Fe1	Fe2	Li1	K1	Na1	Na2	Σ
O1				0.96						0.59		0.31	0.15				2.01
O1a								1.01		0.50		0.33	0.19				2.03
O2		0.97							0.57			0.28	0.16				1.98
O2a						1.03				0.38	0.36		0.18				1.95
O3								1.08		0.67					0.18		1.93
O3a				1.07								0.53				0.20	1.80
O4									1.22			0.29	0.19				1.70
O4a										1.14	0.28		0.20				1.62
O5			1.06							0.54	0.27				0.16		2.03
O5a							1.03		0.45			0.37				0.18	2.03
O6			1.00					0.89							0.05	0.14	2.08
O6a				0.91			0.99								0.15		2.05
O7	1.01								0.56		0.27				0.14		1.98
O7a					1.11				0.35		0.36					0.15	1.97
O8			0.97		0.97									0.14			2.08
O8a	0.96						1.00							0.14			2.10
O9	0.99						1.05							0.18			2.22
O9a			1.02		1.01									0.17			2.20
O10						1.03			0.68						0.16		1.87
O10a		1.10									0.51					0.19	1.81
O11		0.95			1.00									0.05 0.07			2.07
O11a	1.00					0.94								0.06 0.05			2.05
O12				0.96		0.90								0.13	0.10		1.99
O12a		0.93						0.98						0.14		0.07	2.12
Σ	3.98	3.95	4.05	3.90	4.09	3.90	4.07	3.9	3.83	3.83	2.05	2.11	1.07	1.13	0.94	0.93	

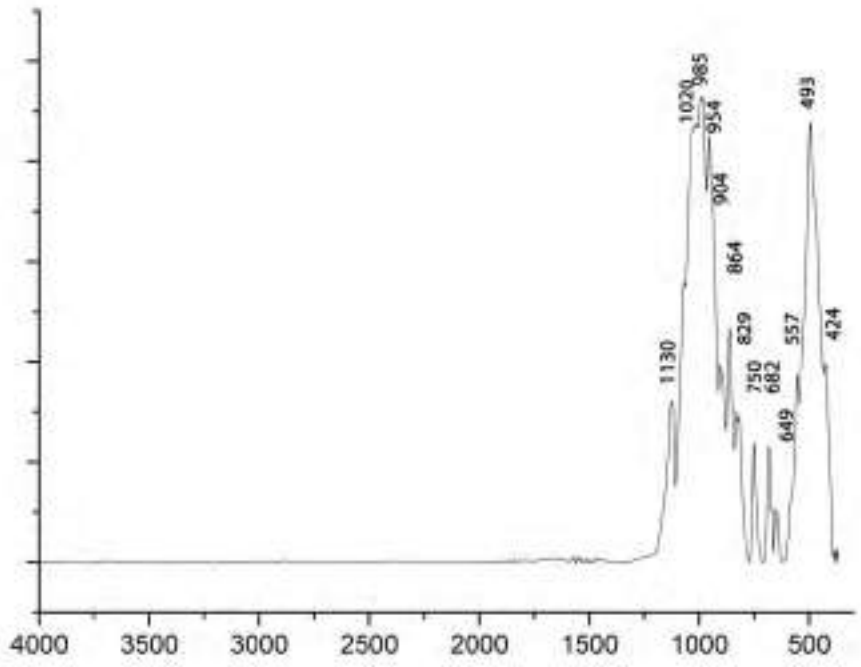


Рис. 42. Инфракрасный спектр нептунита

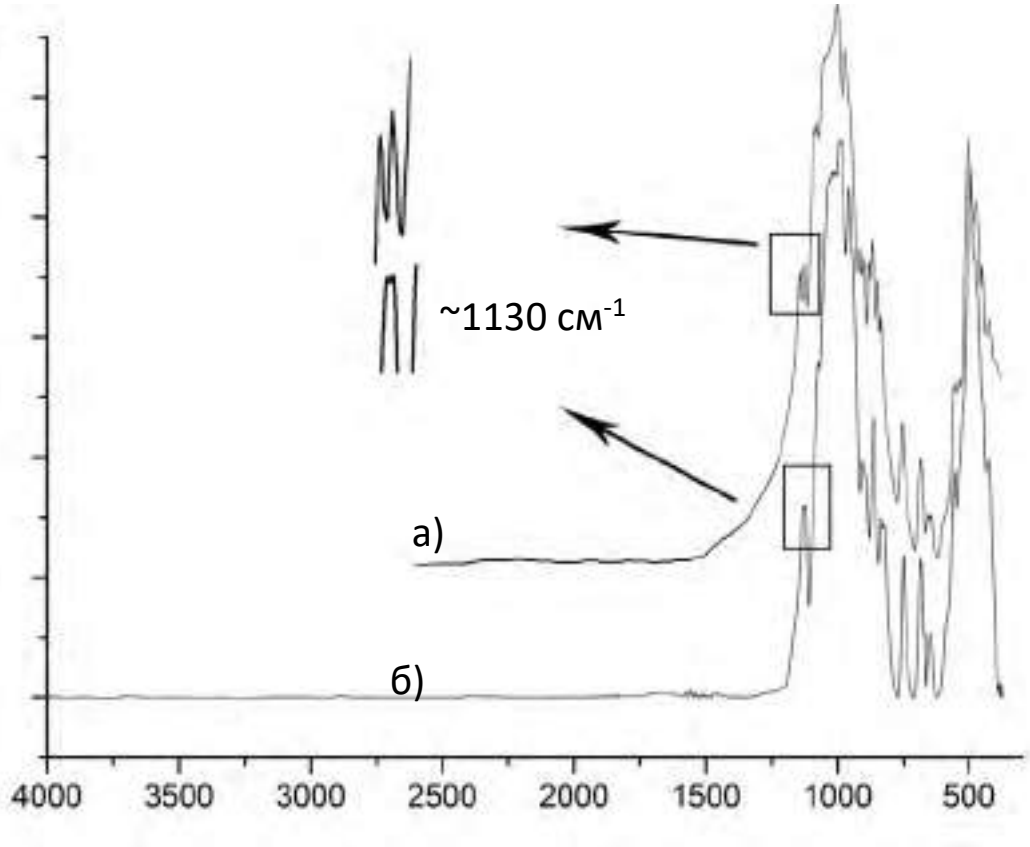


Рис. 43. Сравнение инфракрасных спектров: (а) манганнептунита (Chukanov, 2014); (б) нептунита (настоящая работа).

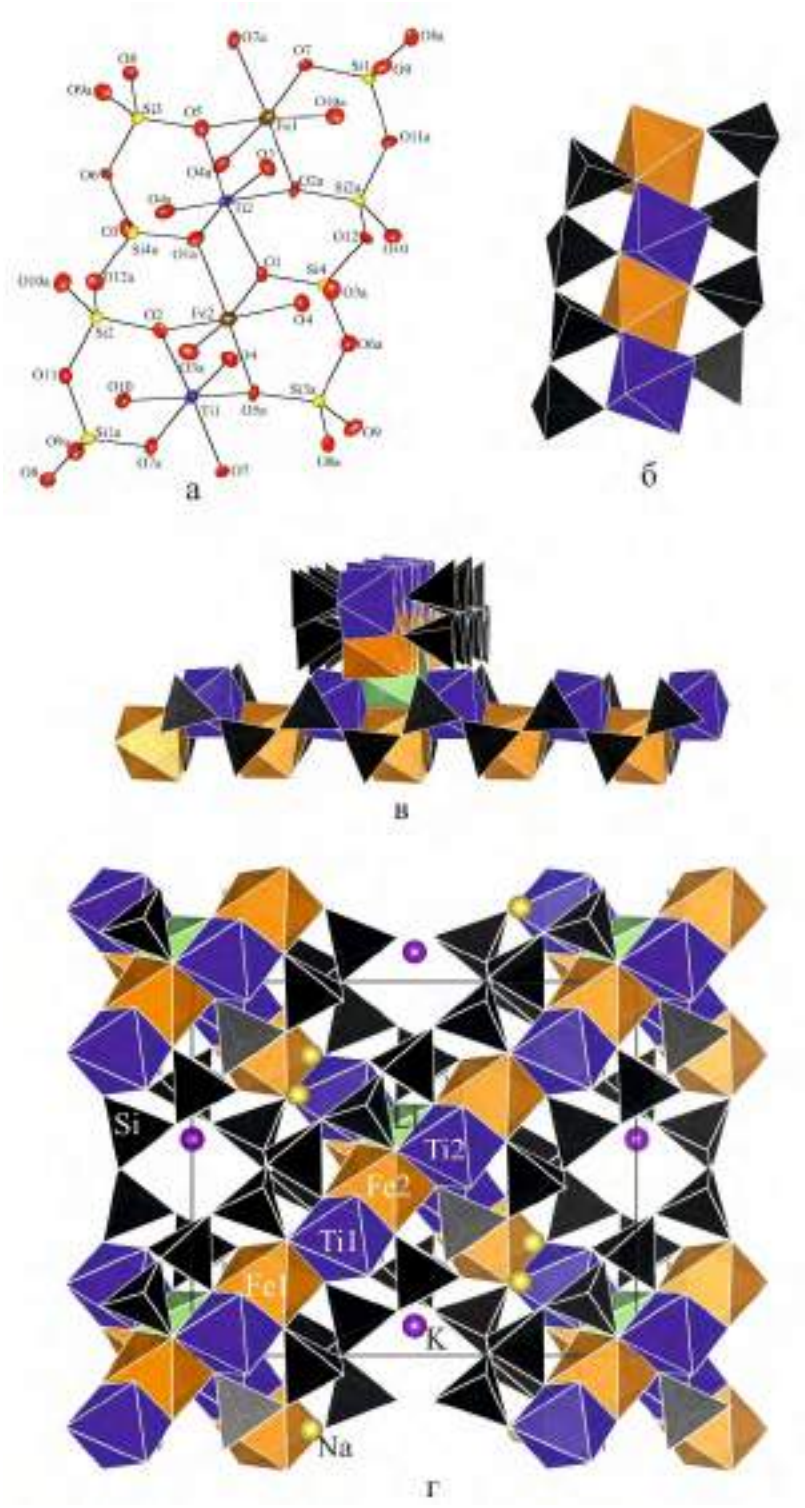


Рис. 44. Структурные фрагменты нептунита: SiO_4 цепочки пироксенового типа соединенные с октаэдрической цепочкой в атомарном представлении (а) и полиэдрическом представлении (б); (в) – пересекающиеся SiO_4 цепочки пироксенового типа и октаэдрические цепочки ; (г) – проекция структуры перпендикулярно оси *c*. Эллипсоиды тепловых колебаний атомов изображены на уровне вероятности 80%.

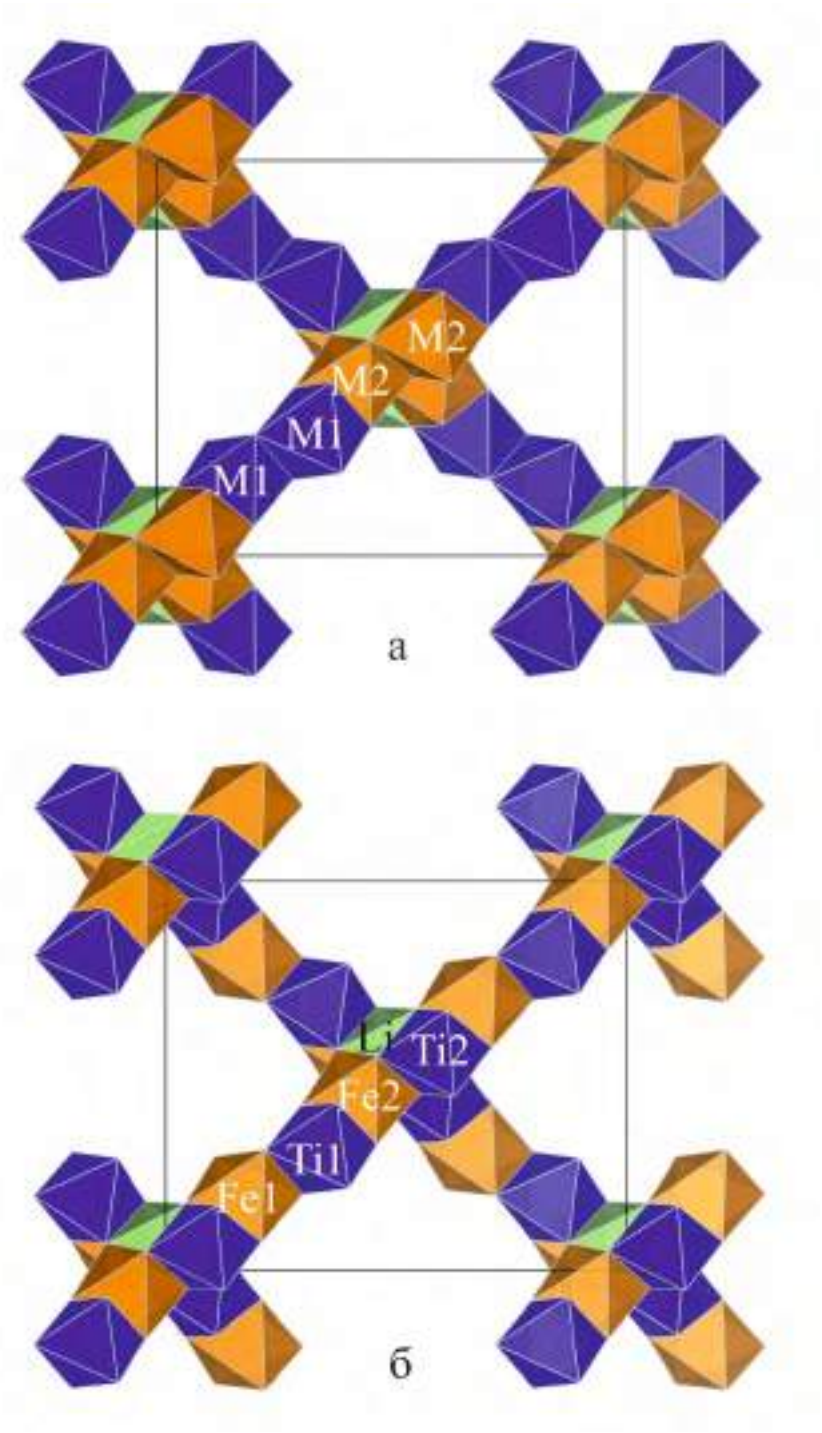


Рис. 45. Октаэдрические цепочки вытянутые вдоль направлений [100] и [-110]: а – последовательность чередования октаэдров -(Ti,Fe)2-(Ti,Fe)2--(Ti,Fe)1-(Ti,Fe)1-(Ti,Fe)2-(Ti,Fe)2- в группе *C*2/*c*; б – последовательность чередования октаэдров -Fe1-Ti1-Fe2-Ti2-Fe1-Ti2- в группе *Cc.*

3.4. Кристаллохимические особенности батисита, $Na_2BaTi_2(Si_4O_{12})O_2$

Батисит, $Na_2BaTi_2(Si_4O_{12})O_2$ (Кравченко и др., 1960), цепочечный титаносиликат структурно и химически связанный с нунканбахитом, $KNaBaTi_2(Si_4O_{12})O_2$ (Uvarova et al., 2010) и щербаковитом, $K_2NaTi_2(Si_4O_{12})O(OH)$ (Еськова и Казакова, 1954; Uvarova et al., 2003; Кривовичев и др., 2004). Синтетические аналоги этих минералов представляют интерес благодаря их нелинейно-оптическим свойствам (Bloembergen and Pershan, 1962; Williams, 1984; Gopalakrishnan et al., 1999; Lunkenheimer et al., 2014). В целом титаносиликаты Ba обладают важными оптическими и фотолюминесцентными свойствами, что привело к недавним исследованиям кристаллической структуры и стабильности $BaTiSi_2O_7$ (Viani et al., 2015), который довольно близок к фресноиту $Ba_2TiSi_2O_7O$.

Общая формула минералов группы щербаковита имеет вид $A1A2A3M_2\varphi_2[T_4O_{12}]$, где $A1$ = Ba or K; $A2$ = Na or K; $A3$ = Na; M = Ti, Nb, Fe^{3+}, Zr; T = Si; φ = O, OH, F (Uvarova et al., 2003). Основу их кристаллических структур составляют цепочки вершинносвязанных октаэдров MO_6 и цепочки тетраэдров SiO_4, которые вытянуты вдоль оси a и связаны друг с другом дополнительными атомами O (рис. 46).

Период повторяемости силикатных цепочек составляет четыре тетраэдра с формулой $[Si_4O_{10}]^{8-}$ и, следовательно, могут быть идентифицированы как *vierer* (четверные) цепочки согласно Либау (1985) или собственно «батиситовые цепочки» (Никитин и Белов, 1962; Uvarova et al., 2010). Титаносиликатный каркас в кристаллических структурах минералов группы щербаковита является пористым и содержит три типа пустот, занятых катионами $A1$, $A2$ и $A3$ (рис. 46) (Uvarova et al., 2003; Кривовичев и др., 2004; Uvarova et al., 2010).

Недавние исследования кристаллической структуры минералов группы щербаковита показали, что они могут как центросимметричными (пр. гр. *Imma* или *Imcm* в нестандартной установке) (Schmahl and Tillmanns, 1987; Uvarova et al., 2003; Кривовичев и др., 2004; Uvarova et al., 2010), так и нецентросимметричными (пр. гр. *Ima*2) (Никитин и Белов, 1962; Расцветаева и др., 1997) (табл. 51). Наличие (или отсутствие) центра инверсии в этих структурах определяется отсутствием (или наличием) полярных конфигураций октаэдрических MO_6 цепочек, состоящих из чередующихся длинных и коротких апикальных связей M-O (Кривовичев и др., 2004). В нецентросимметричной модели векторы коротких связей M-O имеют одинаковую ориентацию, тогда как в центросимметричной модели эти векторы имеют противоположные ориентации, что приводит к наблюдаемому структурному разупорядочению октаэдрических M позиций и связанных с ними позиций мостиковых атомов O (рис. 47). Представляется весьма

вероятным, что минералы этой группы могут существовать как в центросимметричной, так и в нецентросимметричной модификациях, как это было ранее предложено Расцветаевой с соавторами (1997), в зависимости от размера упорядоченных полярных доменов, по аналогии с минералами группы везувиана (Allen and Burnham, 1992; Armbruster and Gnos, 2000). Поэтому симметрия минералов группы щербаковита вполне может быть связана с условиями их формирования в природе (Кривовичев и др., 2004).

Несмотря на то, что структурные и кристаллохимические особенности минералов этой группы были изучены ранее, кристаллическая структура батисита была уточнена только однажды в 1962 г. (Никитин и Белов, 1962), при этом уточнение было далеко от идеального (R_1 = 0.174). В этой связи нашей целью стало уточнение кристаллической структуры батисита и исследование его поведения при нагревании с помощью высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции (Zolotarev et al., 2017).

Образец батисита, использованный в этом исследовании, был взят из коллекции Минералогического музея Санкт-Петербургского государственного университета (2/16977). Образец происходит из Инаглинского месторождения (Алданский щит, Якутия, Россия), голотипного месторождения для этого минерала, где он был найден в эгирин-арфведсонит-микроклинном пегматите в дунитах (Кравченко и др., 1960). Тем не менее, существует вероятность того, что исследуемый образец не является точно таким же образцом батисита, который был исследован ранее Кравченко с соавторами (1960), из-за незначительных различий в их составах (табл. 52).

Химический состав батисита был определен с помощью электронно-зондового микроанализатора Hitachi S-3400N EPMA, оснащенного волнодисперсионным спектрометром INCA 500, работающем при напряжении 20 кВ и токе зонда 10 нА. Анализы проводились при размере пучка 5 мкм и времени счета 30с. Использовались следующие стандарты: кварц (Si), барит (Ba), альбит (Na), гетит (Fe), ортоклаз (K), рутил (Ti), циркон (Zr), металлический Nb (Nb). Никаких элементов, кроме упомянутых выше, обнаружено не было. Усредненные анализы (в среднем по 6-и точкам), а также диапазоны для каждого оксидного компонента представлены в таблице 52. Результаты химического анализа подтверждают, что минерал должен быть идентифицирован как батисит и имеет следующую эмпирическую формулу (рассчитанную на основе Si = 4 apfu):

$(Na_{1.49}Ba_{0.86}K_{0.57})_{\sum 2.92}(Ti_{1.85}Fe^{3+}_{0.07}Zr_{0.03}Nb_{0.02})_{\sum 1.97}(Si_4O_{12})(O_{1.61}OH_{0.39})_{\sum 2.00}$.

В таблице 52 также приведены аналитические данные для голотипного образца батисита (Кравченко и др., 1960), которые немного отличаются от данных, полученных для нашего образца по содержанию Ti, Zr и Fe (Kravchenko et al., 1960; Uvarova et al., 2010).

Монокристальная съемка батисита проводилась на дифрактометре Bruker Duo, оснащенного плоским детектором типа CCD, при следующих условиях съемки: MoKα, U = 45 кВ, I = 0.60мА. Параметры элементарной ячейки были уточнены на основе 5115 уникальных отражений (табл. 53). Интенсивности были скорректированы с использованием программного обеспечения Bruker APEX2 (Bruker-AXS, 2014). Также была применена полуэмпирическая поправка на поглощение, основанная на интенсивностях эквивалентных отражений (SADABS, Sheldrick, 2007). Структура была решена и уточнена с помощью программного пакета ShelX (Sheldrick, 2008; Sheldrick, 2015) инкорпорированного в оболочку Olex2 (Dolomanov et al., 2009). Заселенности катионных позиций рассчитывались по экспериментальным структурным данным с учетом данных химического состава. Всего было изучено четыре разных образца батисита из массива Инагли, при этом уточнения кристаллической структуры для всех образцов были выполнены как в центросимметричной (*Imma*), так и в нецентросимметричной (*Ima2*) пространственных группах. Однако мы не обнаружили никаких признаков предпочтения нецентросимметричной модели. Кристаллографические данные и параметры уточнения минерала представлены в таблице 53. Координаты, заселенности, экспериментальные и расчетные рассеивающие способности атомов, и эквивалентные тепловые параметры атомов представлены в таблице 54. Анизотропные тепловые параметры для всех атомов приведены в таблице 55, а основные межатомные расстояния в таблице 56.

Модель кристаллической структуры батисита, полученной нами, согласуется с результатами предыдущих исследований (Никитин, Белов, 1962; Расцветаева и др., 1997; Uvarova et al., 2003; Кривовичев и др., 2004; Uvarova et al., 2010). Октаэдрическая *M* позиция расщеплена на две позиции, *M1* и *M2*, расположенных друг от друга на расстоянии 0.46 Å. Средние длины связей <*M1*-O> и <*M2*-O> составляют 1.999 и 2.024 Å соответственно. Октаэдры MO_6 сильно искажены из-за электронного эффекта Яна-Теллера второго порядка (Kunz and Brown, 1994): имеется одна короткая (1.830/1.764 Å) и одна длинная (2.226/2.292 Å) апикальные связи *M*-O и четыре средние (1.95-2.05 Å) экваториальные связи (табл. 56). Как было упомянуто выше, Na, Ba и K (позиции *A1-A3*) расположены в трех разных пустотах октаэдрическо-тетраэдрического титаносиликата каркаса (рис. 46). Заселенность катионных позиций представлена в таблице 54. Было обнаружено, что позиция атома кислорода O4, которая является мостиковой между двумя SiO_4 тетраэдрами, также расщеплена на две позиции, O4 и O4A, расположенных на расстоянии 0.60 Å друг от друга.

Термическое поведение батисита было изучено in situ методом высокотемпературной дифракции рентгеновских лучей (HTXRD) в диапазоне температур

25–1000 °C (рис. 48) на воздухе с помощью порошкового рентгеновского дифрактометра Rigaku Ultima IV (излучение CuKα_{1+2}, 40 kV/30 mA, геометрия Брэгга-Брентано, PSD D-Tex Ultra), оснащенного высокотемпературной камерой. Температурный шаг и скорость нагрева составляли 50 °C и 5 °/мин соответственно. Параметры элементарной ячейки при всех температурах были уточнены методом Ритвельда с использованием программного пакета Topas 4.2 (Bruker AXS, 2009). Нейтральные факторы рассеяния были использованы для всех атомов. Фон моделировался с использованием полиномиальной аппроксимации Чебышева 10-го порядка. Профиль пика был описан с использованием подхода уточнения фундаментальных параметров. Параметры элементарной ячейки при различных температурах, уточненных методом Ритвельда, приведены в таблице 57.

Анализ порошковой картины, полученной при комнатной температуре, выявил одну фазу - батисит. Данные были проиндексированы с использованием рассчитанной порошковой рентгенограммы, рассчитанной из структурной модели, полученной нами. Семь наиболее сильных порошковых линий [d in Å (I) *hkl*]: 8.39 (94) *011*, 3.386 (56) *031*, 3.191 (36) *123*, 2.910 (46) *222*, 2.896 (100) *024*, 2.175 (45) *035*, 1.673 (57) *055*. Зависимости параметров элементарной ячейки батисита от температуры приведены на рисунке 49. Уравнения являются полиномами второго порядка и имеют следующий вид:

$$a = 8.0958 + 6.3 \times 10^{-5} \times T + 5.4 \times 10^{-8} \times T^2$$

$$b = 10.465 + 8.5 \times 10^{-5} \times T + 6.0 \times 10^{-9} \times T^2$$

$$c = 13.889 + 1.1 \times 10^{-4} \times T + 7.7 \times 10^{-9} \times T^2$$

$$V = 1176.71 + 27.960 \times 10^{-3} \times T + 9.689 \times 10^{-6} \times T^2$$

Основные значения коэффициентов теплового расширения были определены с помощью аппроксимации температурных зависимостей второго порядка в интервале температур 25–950 °C с использованием программы TEV (Langreiter and Kahlenberg, 2014). Коэффициенты теплового расширения вдоль основных кристаллографических осей приведены в таблице 58. Программа TEV (Langreiter and Kahlenberg, 2014) также использовалась для визуализации фигур коэффициентов теплового расширения (рис. 46г-е). Чтобы исследовать влияние температуры на кристаллическую структуру батисита, его монокристаллы отжигали при 800 °C в течение 4 часов. Однако уточнение структуры отожженных кристаллов не показало каких-либо существенных отклонений от данных уточнения структуры для кристаллов перед отжигом.

ИК-спектры минерала были получены с помощью ИК-спектрометра Bruker Vertex 70 при комнатной температуре. Данные были обработаны с использованием программы OPUS (Bruker, 2004). ИК-спектр (4000-300 см$^{-1}$) для батисита представлен на рисунке 50.

Область спектра 1500-300 см$^{-1}$ аналогична той, что была опубликована ранее для батисита (Chukanov, 2014), где основные полосы поглощения отнесены к симметричным и асимметричные валентным колебаниям (например, Si-O, Si-O-Si, Ti-O). Область 4000-2000 см$^{-1}$ ИК-спектра Чукановым (2014) и другими исследователями ранее описана не была. Наше исследование показывает наличие интенсивной широкой полосы около 3450 см$^{-1}$ и широкого плеча при 3300-2850 см$^{-1}$. Небольшая полоса также была обнаружена около 1650-1600 см$^{-1}$ (рис. 50). В целом ИК-спектр показывает наличие ОН-групп (полоса ниже 3300 см$^{-1}$) и молекул H_2O (полоса при 1600-1650 см$^{-1}$). Молекулы H_2O не являются частью кристаллической структуры и, вероятно, принадлежат к смеси продуктов разложения материала.

Одна из задач этого исследования состояла в том, чтобы определить наиболее подходящую структурную модель для батисита из массива Инагли, то есть показать наличие или отсутствие упорядоченного расположения полярных октаэдрических MO_6 цепочек и, как следствие, наличие или отсутствие центра инверсии. Основная особенность нецентросимметричной структурной модели, описанной Расцветаевой с соавторами (1997) - упорядочение полярных октаэдрических цепочек с осями, состоящими из чередующихся коротких (~ 1.8 Å) и длинных (~ 2.3 Å) связей *M*-O. В центросимметричной модели расположение полярных цепочек неупорядоченно. На рисунке 47 показана неупорядоченная модель MO_6 цепочек (пр. гр. *Imma*) и координация позиций *M1* и *M2*. Для чистоты эксперимента нами было проведено уточнение кристаллической структуры батисита в центросимметричной группе *Imma* и нецентросимметричной *Ima*2. Параметры уточнения для обеих групп были примерно одинаковыми, однако уточнение в пространственной группе *Ima*2 привело к большим значениям стандартных ошибок длин связей и параметров смещения атомов. Значения параметров Флэка (Flack) и Хуфта (Hooft) для нецентросимметричной группы *Ima*2 также были достаточно высокими: 0.41 (6) и 0.40 (6) соответственно. Введение инструкций рацемического двойникования лишь незначительно улучшило качество уточнения. Кроме того, проверка cif-файла *Ima*2 модели с помощью специализированной программы PLATON/ADDSYM (Speak, 2009) и веб-сайта http://checkcif.iucr.org неизменно демонстрировала наличие центра инверсии. Еще одним основанием в поддержку центросимметричной модели является то, что расщепление октаэдрической позиции *M* наблюдалось для обеих пространственных групп, что указывает на то, что это не артефакт утончения кристаллической структуры в центросимметричной группе, а внутреннее свойство структуры. Примечательно, что такое же наблюдение справедливо и для щербаковита (Кривовичев и др., 2004). Как было упомянуто выше, рентгеноструктурное исследование не выявило каких-либо особых различий по сравнению

с предыдущими исследованиями, за исключением более точных значений геометрических параметров (длины связей и углов) и расщепления позиции O4, что заслуживает отдельного внимания. Атом O4 является мостиковым между двумя соседними Si атомами с почти линейным характером связи Si-O-Si (угол Si-O4-Si составляет 174 ° (Schmahl and Tillmanns, 1987)). Поэтому мы полагаем, что расщепление позиции O4 не связано с расщеплением позиции *M* и может быть просто объяснено отклонением угла Si-O-Si от линейного характера связи (Si-O4-Si = 160 °, Si- O4A-Si = 155 °).

Проблема роли OH-групп в минералах группы батисита подробно обсуждалась для нунканбахита (Uvarova et al., 2010) и щербаковита (Uvarova et al., 2003). Стоит отметить, что для нунканбахита присутствие OH-групп было подтверждено аналитическими методами (Uvarova et al., 2010). Для исследованных нами образцов расположение и количество OH-групп очень похоже на то, которое наблюдаются у нунканбахита и щербаковита. Присутствие гидроксильных групп также подтверждается полосой поглощения и плечами около 3600-2850 $см^{-1}$ на ИК-спектре (рис. 50). Количество OH-групп в батисите было рассчитано нами на основе принципа электронейтральности формулы. По аналогии с нунканбахитом и щербаковитом расчет локального баланса валентностей для батисита показывает недостаточное насыщение анионной позиции O6 (1.34 [или 1.45] в.у. (валентных усилий), табл. 54), что указывает на то, что эта позиция частично занята гидроксильными группами. Уварова с соавторами (2003) предположили, что в щербаковите расщепление позиции *M* связано с включением OH-групп в позицию O6 (и, возможно, также в O5). При этом соотношение *M1*:*M2* расщепленных позиции контролируется количеством O и OH в позиции O6. В случае щербаковита соотношение O^{2-}:$(OH)^{-}$ - составляет приблизительно 1:1, что хорошо коррелирует с равными заселенностями расщепленных *M1* и *M2* позиций (Uvarova et al., 2003). В нашем случае соотношение *M1*:*M2* составляет примерно 0.60:0.40 (табл. 54), тогда как соотношение O^{2-}:$(OH)^{-}$ - также составляет приблизительно 0.60:0.40, что хорошо согласуется с моделью, предложенной Уварова с соавторами (2003). Для катионов рассеивающие способности позиций (рассчитанные с учетом данных химического анализа) и суммы валентностей связей (табл. 54) также хорошо согласуются.

Как видно из данных, представленных в таблице 58, тепловое расширение батисита в плоскости *bc* является почти изотропным (рис. 46г), тогда как расширение вдоль оси *a* значительно сильнее. Более того, анизотропия становится еще более выраженной в диапазоне 500-900 ºC, когда коэффициент αa увеличивается (α_a = 19.6 $ºC^{-1}$) по сравнению со значениями для температурных диапазонов 25-100 ºC и 100-500 ºC (14.4 and 8.0 $ºC^{-1}$, соответственно (табл. 58)). Анизотропное тепловое расширение батисита может быть

объяснено анизотропией прочностей связей в титаносиликатном каркасе. Самыми слабыми катион-анионными связями в каркасе являются длинные связи *M*-O октаэдров MO_6 образующихся благодаря эффекту Яна-Теллера второго порядка (Kunz and Brown, 1994). Эти длинные связи *M*-O ориентированы примерно параллельно [100], что объясняет наблюдаемую анизотропию теплового расширения. Расширение вдоль оси *a* также сопровождается растяжением цепочек [Si_4O_{10}], что хорошо согласуется с их гибкостью (Белов, 1961; Liebau, 1985). Более того, было замечено, что температурные колебания катионов Ba^{2+} вызывают растяжение силикатных цепочек, что является причиной необычного теплового расширения силикатов Ba (Liebau, 1982; Gorelova et al., 2016; Шапенков и др., 2017).

При 1000 ºC батисит разлагается с образованием фресноита $Ba_2TiSi_2O_7O$ (рис. 48). Кристаллическая структура последнего (Moore and Louisnathan, 1969) состоит из чередующихся слоев катионов Ba^{2+} и гетерополиэдрических слоев, образованных квадратными пирамидами TiO_5 связанных с Si_2O_7 группами (рис. 51). Интересно, что структура фресноита имеет много сходства со структурой батисита и может быть получена из последнего посредством серии следующих преобразований: (i) цепочки вершинносвязанных октаэдров TiO_6 расщепляются с образованием изолированных пирамид TiO_5; (ii) цепочки вершинносвязанных тетраэдров SiO_4 расщепляются с образованием изолированных Si_2O_7 групп (рис. 51); (iii) Ti-полиэдры и Si-тетраэдры перестраиваются в плоскости *bc* для батисита (плоскость *ab* для фресноита) с образованием пятичленных колец.

Из-за высокой температуры плавления фресноит часто рассматривается как продукт высокотемпературной кристаллизации (Moore and Louisnathan, 1969). Существует две методики синтеза фресноита, известные из литературы: (i) порошковый материал может быть получен путем нагрева смеси $BaCO_3$, TiO_2 и SiO_2 при 1000-1100 °C в присутствии кислорода (Blasse, 1968); (ii) монокристаллы могут быть получены путем нагрева $2BaO:1TiO_2:2SiO_2$ и $1BaO:1TiO_2:1SiO_2$ до температуры 1425 °C с последующим медленным охлаждением (Robbins, 1970). Наши наблюдения образования фресноита из батисита при 1000 ºC хорошо согласуются с данными по его синтезу и косвенно подтверждают его высокотемпературное происхождение в природе. Пятерная координация Ti во фресноите также обсуждалась в качестве доказательства его высокотемпературного образования, так как спектроскопические исследования показали, что в стеклообразных силикатных расплавах Ti принимает координационные числа четыре или пять и может стать шести-координированным при рекристаллизации (Бобович, 1963; Бобович и Петровский, 1963). Стоит отметить, что пятерная координация Ti наблюдалась для многих других

титаносилиатов, таких как лобановит, лампрофиллит и иошимураит (Piilonen et al., 2003), которые, безусловно, не являются высокотемпературными фазами.

Таблица 51. Кристаллографические данные минералов группы батисита.

Минерал	Батисит	Батисит	Нунканбахит		Щербаковит		Нунканбахит
Месторождение	Инагли, Россия	Инагли, Россия	Айфель, Германия	Айфель, Германия	Хибины, Россия		Айфель, Германия и Мурун, Россия
Пр. Гр.	*Imma*	*Ima*2	*Imcm*	*Ima*2	*Imma*	*Imma*	*Imma*
a (Å)	8.0921	10.40	10.499	10.505	8.1538	8.1511	8.0884
b (Å)	10.4751	13.85	13.913	13.895	10.5569	10.5502	10.4970
c (Å)	13.9054	8.10	8.087	8.142	13.9882	13.9784	13.9372
V (Å^3)	1178.70	1166.7	1181.3	1186.5	1204.1	1202.1	1183.3
R_1	0.032	0.174	0.078	0.047	0.032	0.033	0.028
ссылка	данная работа	Никит и Белов, (1962)	Schmahl and Tillmanns, (1987)	Расцветаева и др. (1997)	Uvarova et al. (2003)	Кривовичев и др. (2004)	Uvarova et al. (2010)

Таблица 52. Химический состав батисита.

	wt% Мин.	wt% Мак.	wt% Ср.		a.p.f.u (на основе Si =4)		wt%
данная работа						голотипный образец (Кравченко и др. 1960)	
SiO_2	37.78	42.23	39.46	Si	4.00	SiO_2	39.00
Fe_2O_3	0.84	0.96	0.90	Fe	0.07	Fe_2O_3	1.80
BaO	21.21	22.03	21.64	Ba	0.86	BaO	22.00
Na_2O	7.17	8.11	7.56	Na	1.49	Na_2O	8.40
Nb_2O_5	0.24	0.46	0.36	Nb	0.02	Nb_2O_5	0.36
K_2O	4.30	4.48	4.38	K	0.57	K_2O	2.60
TiO_2	23.63	24.66	24.22	Ti	1.85	TiO_2	22.00
ZrO_2	0.61	0.74	0.66	Zr	0.03	ZrO_2	1.90
H_2O^a			0.58	H	0.39	H_2O^a	0.50
Total			99.76	O	13.98	Al_2O_3	0.90
						CaO	0.27
						SrO	0.03
						MnO	0.09
						Total	99.95

[a] рассчитано на основе электронейтральности формулы, при этом все Fe взято как трехвалентное по аналогии с предыдущими исследованиями (Кравченко и др.1960; Uvarova et al. 2010)

Таблица 53. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры батисита.

Сингония	ромбическая
Пр. гр.	*Imma*
a (Å)	8.0921(5)
b (Å)	10.4751(7)
c (Å)	13.9054(9)
V (Å^3)	1178.70(13)
Z	4
Плотность (g/cm^3)	3.431
Коэффициент поглащения	4.878

Излучение	Mo-*K*α,
Длина волны (Å)	0.71073
θ диапазон (°)	2.43-39.14
h, *k*, *l*	-9→14, -18→13, -23→24
Всего рефлексов	6159
Независимых рефлексов (R_{int})	1797 (0.0384)
Независимых рефлексов $F > 2\sigma(F)$	1449

Весовые коэффициенты *a*, *b**	0.0174, 3.8320
Коэффициент экстинции	0.0080(3)
Независимые рефлексы/ ограничения/ параметры уточнения	1797/0/84
R_1 [$F > 4\sigma(F)$]	0.0315
wR_2 [$F > 4\sigma(F)$]	0.0674
R_1, все данные	0.0430
wR_2, все данные	0.0723
GoF	1.044
ρmax, ρmin, e.Å-3	2.16, -2.16

Таблица 54. Координаты, рассеивающая способность позиций (SSF), заселенность позиций, суммы валентностей связей (BVS) и эквивалентные тепловые параметры атомов (Å^2) батисита.

Атом	SSFexp [e-][a]	*x*	*y*	*z*	заселенность	SSFcalc [e-][a]	BVS [b]	U_{eq}
*A*1	50.27	0	0.25	0.25230(2)	$Ba_{0.85}K_{0.15}$	50.45	1.70 [1.95]	0.01155(8)
*A*2	13.76	0	0.25	0.6798(2)	$Na_{0.65}K_{0.35}$	13.80	0.76	0.0296(7)
*A*3	11.00	0	0.5	0.5	Na	11.00	1.06	0.0259(5)
*M*1	12.88	0.225(1)	0.25	0.4690(1)	$Ti_{0.54}Fe_{0.025}$ $Zr_{0.01}Nb_{0.005}$	13.14	2.30	0.0127(8)
*M*2	9.63	0.282(1)	0.25	0.4712(2)	$Ti_{0.39}Fe_{0.01}$ $Zr_{0.01}Nb_{0.01}$	9.65	1.50	0.0067(6)
Si	14.00	0.3037(8)	0.47314(5)	0.64517(4)	Si		4.14	0.0093(1)
O1	8.00	0.2208(2)	0.3827(1)	0.5669(1)	O		2.10	0.0163(3)
O2	8.00	0.2488(2)	0.6204(1)	0.6377(1)	O		1.97	0.0157(3)
O3	8.00	0.25	0.4173(2)	0.75	O		2.14	0.042(1)
O4	4.60	0.5	0.4611(9)	0.663(1)	$O_{0.60}$	4.80	1.24 [1.31]	0.029(3)
O4a	3.52	0.5	0.4696(8)	0.620(2)	$O_{0.40}$	3.20	0.78	0.025(3)
O5	8.00	0	0.25	0.4553(2)	O		1.74	0.0183(6)

O6	8.00	0.5	0.25	0.4699(3)	O		1.34 [1.45]	0.0211(7)

[a] SSFexp и SSFcalc – экспериментальные и рассчитанные рассеивающие способности позиций

[b] BVS –суммы валентностей связи: параметры взяты в соответствии с Brese and O'Keeffe (1991); и рассчитаны на основе следующих заселённостей позиций: *A*1 = $Ba_{0.85}K_{0.15}$ (для *A*1 КЧ = 9, значения в [ ] даны для КЧ = 12); *A*2 = $Na_{0.65}K_{0.35}$; *A*3 = Na; *M*1 = $Ti_{0.60}$ и *M*2 = $Ti_{0.40}$; O4 = $O_{0.60}$ и O4A = $O_{0.40}$.

Таблица 55. Анизотропные тепловые параметры атомов (Å^2) батисита.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
*A*1	0.0120(1)	0.0109(1)	0.0117(1)	0	0	0
*A*2	0.0206(10)	0.0144(8)	0.0538(12)	0	0	0
*A*3	0.0157(10)	0.0275(10)	0.0344(11)	0.0157(8)	0	0
*M*1	0.025(2)	0.0058(4)	0.0073(4)	0	-0.0003(6)	0
*M*2	0.0085(17)	0.0050(5)	0.0066(4)	0	-0.0006(7)	0
Si	0.0118(3)	0.0066(2)	0.0094(2)	-0.0008(1)	-0.0004(2)	-0.0004(2)
O1	0.0271(9)	0.0099(6)	0.0119(5)	-0.0033(4)	-0.0053(5)	0.0001(5)
O2	0.0276(9)	0.0069(5)	0.0125(5)	0.0008(4)	0.0005(6)	0.0016(5)
O3	0.107(3)	0.0101(9)	0.0096(8)	0	0.0118(13)	0
O4	0.013(2)	0.034(3)	0.039(7)	-0.009(3)	0	0
O4A	0.012(3)	0.037(4)	0.027(7)	0.006(3)	0	0
O5	0.0243(18)	0.0166(13)	0.0140(12)	0	0	0
O6	0.0207(18)	0.0163(14)	0.0264(15)	0	0	0

Таблица 56. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре батисита.

*A*1-O5	2.823(3)	*M*1-O5	1.830(9)
*A*1-O2	2.870(2) × 4	*M*1-O1	1.946(2) × 2
*A*1-O2	2.918(2) × 4	*M*1-O2	2.020(2) × 2
*A*1-O6	3.090(4)	*M*1-O6	2.226(9)
*A*1-O4	3.273(6) × 2	<*M*1-O>	1.999
<*A*1-O>	2.968		
		*M*2-O6	1.764(8)
		*M*2-O1 × 2	1.987(3)
*A*2-O1	2.755(2) × 4	*M*2-O2 × 2	2.051(3)
*A*2-O3	2.849(2) × 4	*M*2-O5	2.292(8)
<*A*2-O>	2.801	<*M*2-O>	2.024
		Si-O1	1.591(2)
*A*3-O1	2.360(2) × 4	Si-O2	1.608(2)
*A*3-O5	2.691(1) × 2	Si-O3	1.630(1)
<*A*3-O>	2.470	Si-O4	1.612(4)
		Si-O4A	1.627(5)
		<Si-O>	1.613

Таблица 57. Параметры элементарной ячейки батисита при разных температурах.

T (°C)	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*V* (Å^3)
50	8.0963(2)	10.4705(2)	13.8942(2)	1177.84(4)
100	8.1017(2)	10.4738(2)	13.9001(2)	1179.50(4)
150	8.1071(2)	10.4774(2)	13.9057(3)	1181.17(4)
200	8.1124(2)	10.4818(2)	13.9123(3)	1183.00(4)
250	8.1171(2)	10.4861(2)	13.9179(2)	1184.64(4)
300	8.1217(2)	10.4904(2)	13.9230(2)	1186.23(4)
350	8.1251(2)	10.4941(2)	13.9279(2)	1187.57(4)
400	8.1299(2)	10.4984(2)	13.9330(2)	1189.20(4)
450	8.1353(2)	10.5032(2)	13.9399(2)	1191.12(4)
500	8.1410(2)	10.5086(2)	13.9457(2)	1193.06(4)
550	8.1468(2)	10.5140(2)	13.9514(2)	1195.01(4)
600	8.1525(2)	10.5193(2)	13.9578(3)	1197.00(4)
650	8.1580(2)	10.5243(2)	13.9636(2)	1198.89(4)
700	8.1645(2)	10.5295(2)	13.9704(2)	1201.01(4)
750	8.1722(2)	10.5339(2)	13.9773(3)	1203.25(4)
800	8.1810(2)	10.5357(2)	13.9824(3)	1205.17(5)
850	8.1899(2)	10.5395(2)	13.9879(3)	1207.40(5)
900	8.1981(2)	10.5452(2)	13.9945(3)	1209.83(4)
950	8.2067(2)	10.5506(2)	13.9987(3)	1212.09(5)

Таблица 58. Основные значения коэффициентов теплового расширения (КТР) батисита ($^oC^{-1}$, × 10^{-6}).

T (°C)	α_a	α_b	α_c	α_V	$\alpha_V = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$
100	8.0	9.2	8.2	25.4	25.4
500	14.4	8.7	8.4	31.5	31.5
900	19.6	9.1	8.8	37.6	37.5

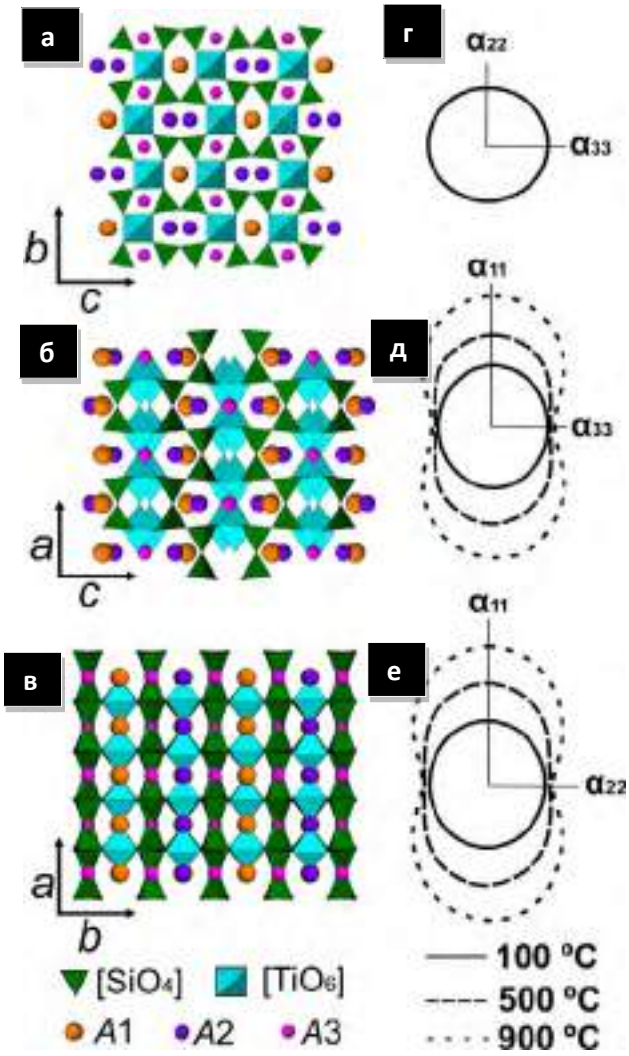


Рис. 46. Проекции структуры батисита вдоль осей *a*, *b* и *c*, соответственно (а), (б), (в); сечения фигур КТР в соответствии с кристаллографической установкой (г), (д), (е).

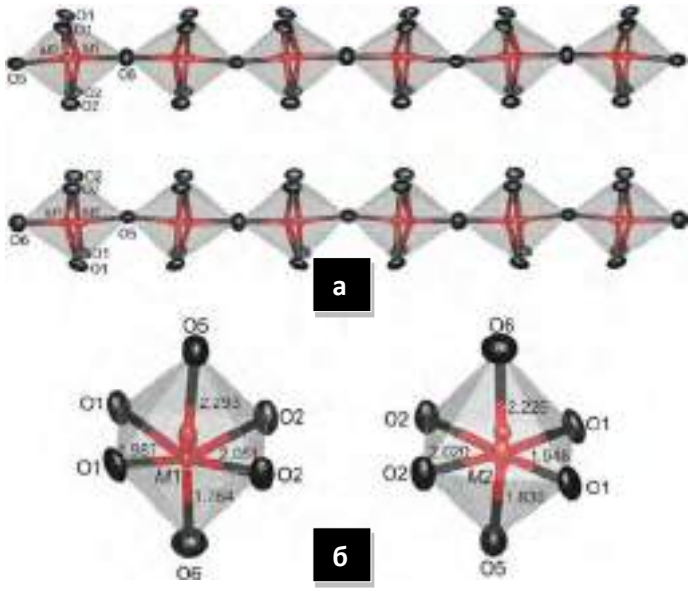


Рис. 47. MO_6 цепочки в структуре батисита: центросимметричная модель (а) ; координация *M*1 и *M*2 позиций с указанием длинны связи *M*-O (Å) (б).

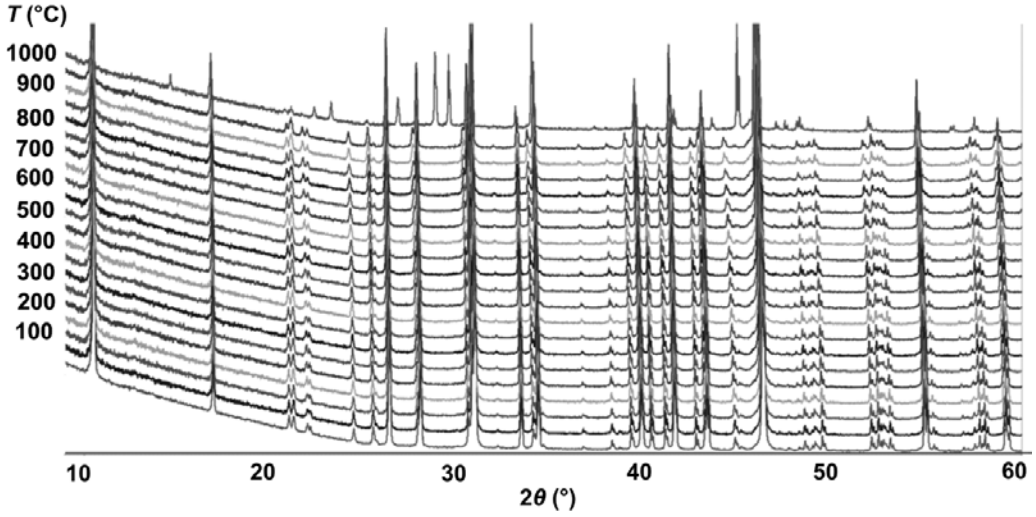


Рис. 48. Порошковые рентгенограммы батисита при разных температурах.

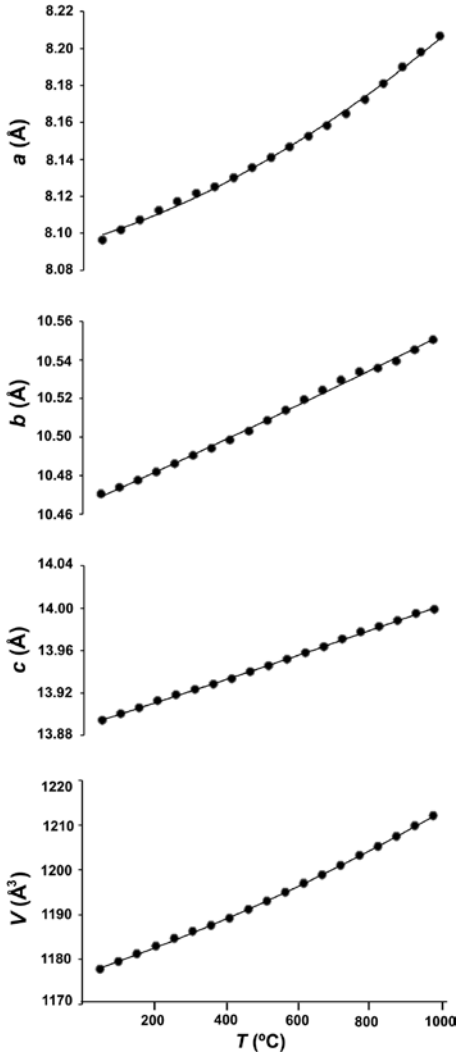


Рис. 49. Изменение параметров элементарной ячейки батисита при нагревании (погрешности в пределах точек).

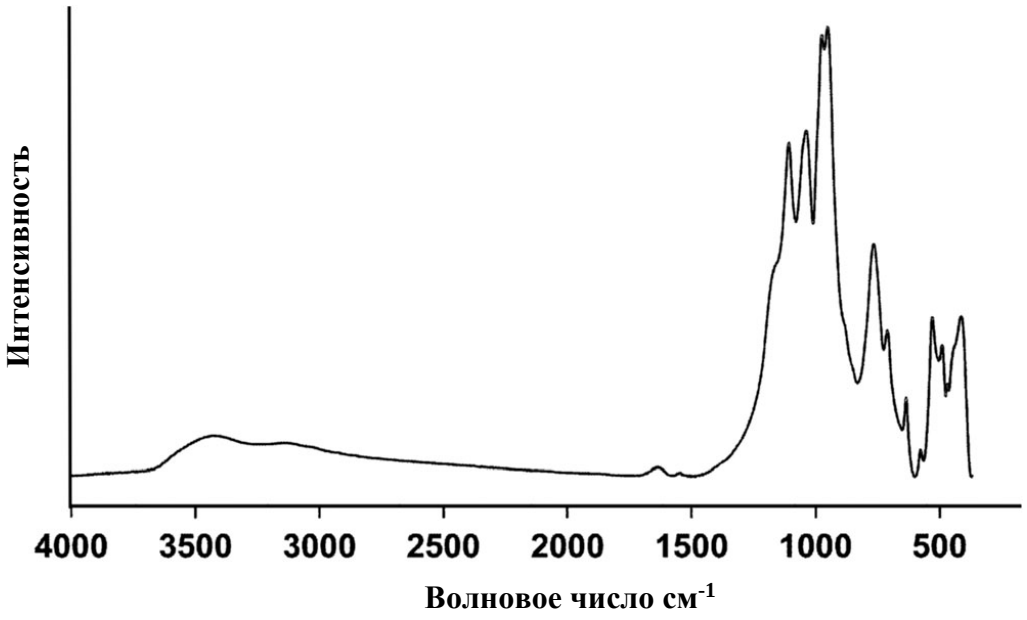


Рис. 50. ИК-спектр батисита.

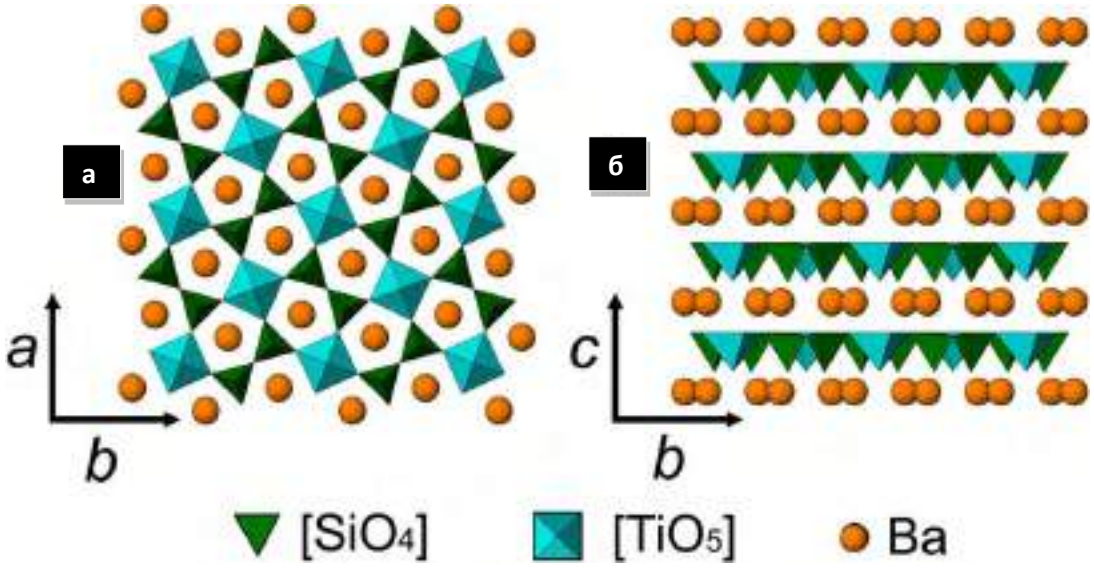


Рис. 51. Кристаллическая структура фресноита: проекции вдоль осей *c* и *a* (а) и (б), соответственно.

Глава 4. Высокотемпературная кристаллохимия слоистых титаносиликатов

4.1. Высокотемпературная кристаллохимия астрофиллита, $K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$

Астрофиллит, $K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$ – архетип одноименной супергруппы (надгруппы) минералов (Sokolova et al., 2017a) известен как «коричневая слюда» с 1844 года (Weibye 1848), когда впервые был обнаружен на острове Ловен (Лаврик, Норвегия) (Piilonen et al., 2003a). Кристаллическая структура астрофиллита состоит из трех структурных блоков: (1) октаэдрический (*O*) слой, сложенный реберносвязанными октаэдрами (в общей формуле ниже позиция *C* = Fe, Mn); (2) гетерополиэдрический (*H*) слой образованный двойными цепочками $[T_4O_{12}]^{8-}$, состоящими из тетраэдров TO_4 (*T* = Si) и октаэдров $D\varphi_6$ (*D* = Ti, φ = O, F); (3) промежуточный блок, представленный щелочными катионами, расположенными в межпакетных позициях *A* и *B*. *H* и *O* слои чередуются вдоль направления [001] с соотношением *H*:*O* = 2:1 и формируют, так называемые, *HOH* блоки (рис. 52). Важной чертой кристаллохимии астрофиллита является то, что все позиции *D* октаэдрически координированы 5O+1F, и за счет этого между *HOH* блоками реализуется связь через общую вершину (а именно, F) (рис. 52) (Sokolova, 2012).

Общая формула минералов супергруппы астрофиллита $A_{2p}B_rC_7D_2(T_4O_{12})_2O_2IX^o_{D2}X^o_{A4}X^P_{Dn}W_{A2}$, где A = K, Cs, Ba, H_2O, Li, Rb, Pb^{2+}, Na или □; B = Na, Ca, Ba, H_2O, □; C = Fe^{2+}, Mn, Na, Mg, Zn, Fe^{3+}, Ca, Zr, Li (катионные позиции *M* 1-4); D = Ti, Nb, Zr, Sn^{4+}, Fe^{3+}, Mg, Al; T = Si; X^o_D = O; X^o_A = OH; X^P_D = F, O, OH; W_A = H_2O или □, I – внекаркасные позиции (между двумя *HOH* блоками) (Sokolova et al., 2017a).

В настоящий момент супергруппа астрофиллита включает 12 минералов, представленных в таблице 59. Например, астрофиллит кристаллизуется в пространственной группе *P*-1, в то время как его Mn-аналог имеет два политипа: триклинный куплетскит-1*A*, изоструктурный астрофиллиту (пространственная группа *P*-1), и моноклинный политип -2*M*, кристаллизующийся в пространственной группе *C*2/*c* (Piilonen et al. 2001) (табл. 59).

Исследование образца астрофиллита из Хибинского щелочного комплекса (Кольский п-ов, Россия), методом высокотемпературной терморентгенографии, показало наличие ранее неизвестного для титаносиликатов фазового перехода (связанного с окислением железа) и образования высокотемпературной (ВТ) модификации астрофиллита в интервале температур 500-775 °C. Это инициировало детальное кристаллохимическое исследование данного перехода и ВТ модификации астрофиллита, которое включало такие

методы как порошковая терморентгенография (25-1000 °C), дифференциальная сканирующая калориметрия и термогравиметрический анализ, микрозондовый анализ (исходных и прокаленных образцов), Мессбауэровскую и инфракрасную спектроскопию (исходных и прокаленных образцов) (Zhitova et al., 2017a).

В целом высокотемпературное окисление железа широко известно для различных групп минералов. Например, для Fe-обогащенных слюд: флогопит (Russell and Guggenheim, 1999; Chon et al., 2006; Ventruti et al., 2008; Zema et al., 2010), иллит (Murad and Wagner, 1996), биотит (Güttler et al., 1989) и вермикулит (Veith and Jackson, 1974); глинистых минералов (Brindley and Lemaitre, 1987); минералов супергруппы турмалина (Korovushkin et al., 1979; Ferrow et al., 1988; Bačik et al., 2011; Filip et al., 2012); магнетита (Lepp, 1957), ставролита (Caucia et al. 1994) и минералов супергруппы амфибола (Oberti et al., 2015; Della Ventura, 2015; Susta et al., 2015). Исследование процесса окисления железа представляет интерес в связи с изменением свойств исходных фаз, происходящим за счет перераспределения заряда в кристаллической структуре. Например, изменение ионообменных свойств прокаленных, т.е. «окисленных», форм слюд и глинистых минералов. Стоит также отметить, что для некоторых минералов окисление происходит в природных условиях без прогрева, а за счет действия бактерий. К таким относятся минералы супергруппы гидроталькита: фужерит, требёрденит и мессбауэрит (Mills et al., 2012; Génin et al., 2013; 2014a; 2014b). Стоит также отдельно отметить, что изучение процессов окисления железа усложнено распространенным разупорядочением катионов при росте температуры и ухудшением кристалличности образцов (Oberti et al., 2015). При этом рентгенодифракционный анализ предоставляет только «непрямую» информацию о процессе депротонирования, позволяя установить сокращение межатомных расстояний *M*-O (*M* – металл, O – кислород) для позиций, подверженных окислению. Таким образом, характеристика высокотемпературных «окисленных» фаз требует использование не только рентгеновской дифракции, но и Мессбауэровской и инфракрасной спектроскопии, дающих информацию о степени окисления железа и процессе депротонирования, соответственно.

В настоящей работе изучены образцы астрофиллита из Хибинского щелочного массива (Кольский п-ов), обозначенные как A25 и A25-2. Данные образцы существенно отличаются химическим составом (который представлен ниже), так образец A25-2 сильнее обогащен Mn, что позволило нам сравнить высокотемпературное поведение астрофиллита с разным содержанием Fe^{2+}. Астрофиллит образует рыжеватые и золотисто-коричневые пластинчатые и звездообразные агрегаты (Yakovenchuk et al., 2005). Для характеристики высокотемпературной (ВТ) модификации астрофиллита, некоторое количество кристаллов астрофиллита (A25) были прокалены в муфельной печи при температуре 700 °C в течение

2 часов, после чего следовало медленно остывание до комнатной температуры (эти образцы обозначены как A700). Образец A700 был использован для микрозондового анализа, Мессбауэровской и инфракрасной спектроскопии. Другая порция кристаллов образца A25 была прокалена в муфельной печи при температуре 600 °C в течение 1 часа, после чего следовало медленно остывание до комнатной температуры (эти образцы обозначены как A600). Вторая стратегия прокалки обоснована необходимостью получения монокристаллов достаточного качества для полноценного структурного рентгенодифракционного исследования. Образец A600 был использован для монокристальной рентгеновской дифракции. Образец A25-2 прокаливался в муфельной печи 1 час 30 минут при температуре 700 °C (далее обозначен как A700-2), после чего следовало медленно остывание до комнатной температуры. Образцы A25-2 и A700-2 были использованы для Мессбауэровской спектроскопии (прокаленный порошок) и микрозондового анализа (прокалка кристаллов).

Химический состав всех образцов был определен с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S3400N, оснащенного анализатором AzTec Energy 350, работающим в режиме энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Условия съемки: U = 20 кВ, I = 1.5 нА, размер пучка 5 μm. Для исследования были использованы следующие стандарты: NaCl (Na), MgO (Mg), Al_2O_3 (Al), SiO_2 (Si), KCl (K), $CaSO_4$ (Ca), Ti (Ti), Mn (Mn), FeS_2 (Fe), SrF_2 (Sr), Zr (Zr), Nb (Nb), BaF_2 (Ba), BaF_2 (F). Проверялись также такие элементы как Ta, Sn, Cs, которые могут присутствовать в составе астрофиллита.

В таблице 60 представлен усредненный химический состав, полученный с 3-6 кристаллов астрофиллита. Химические формулы астрофллита рассчитывались на основании Si+Al = 8 apfu. Основное отличие в химическом составе зерен заключалось в изменении степени окисления Fe (определено по данным Мессбауэровской спектроскопии) и, соответственно, соотношение O:OH. Однако для некоторых образцов было зарегистрировано также уменьшение содержания F после прокаливания и несколько более высокое содержание щелочных катионов (Na и K) в прокаленных образцах, что привело к несколько завышенной общей сумме (103.02 масс.%) этих анализов. Завышение по щелочным катионам, скорее всего, вызвано неровной поверхностью образцов или же разрушением зерен. Однако, сокращение содержания F после прокалки с 0.94 (A25-2) до 0.13 (A700-2) ф.е. (формульных единиц) оказалось характерным для всех изученных зерен. Сокращение содержания F в образце A700-2 указывает на процесс дефторирования, при котором F замещается на O при прокалке.

Высокотемпературная терморентгенография была выполнена для образца A25 на воздухе в температурном интервале 25–1000 °C с использованием порошкового

дифрактометра Rigaku Ultima IV (излучение $CuK\alpha_{1+2}$, 40 кВ/30 мА, геометрия Брэгг-Брентано, детектор PSD D-Tex Ultra), оснащенного высокотемпературной камерой Rigaku HT 1500. Тонкий слой растертого порошка смешивался с гептаном и выкладывался на Pt кювету (20 × 12 × 2 $мм^3$) в качестве суспензии. Кремний использовался в качестве внешнего стандарта. Шаг по температуре и скорость нагрева составляли 25 °C и 4 °/мин, соответственно, время записи рентгенограммы при каждой температуре составляло около 30 минут. Обратимость фазового превращения астрофиллита проверялась путем прокалки образца A25 свыше 500 ºC с последующим его охлаждением до комнатной температуры и повторной записи рентгенограмм с этого минерала через различные временные интервалы от часов до дней и нескольких месяцев.

Параметры элементарной ячейки уточнялись для рентгенограмм, полученных при различных температурах, методом Ритвельда с использованием программы Topas 4.2 (Bruker AXS, 2009). При этом координаты, заселенности и параметры изотропного смещения атомов были зафиксированы. Уточнение параметров элементарной ячейки было выполнено в температурных интервалах 25-475 °C и 525-775 °C. Для рентгенограммы, записанной при температуре 500 ºC, было обнаружено уширение ряда рефлексов, свидетельствующее о существовании астрофиллита и его BT модификации, что не позволило провести уточнение параметров элементарной ячейки в этом температурном интервале. Нейтральные факторы рассеяния были использованы для всех атомов. Фон моделировался полиномом Чебышева 20го порядка. Уточнение методом Ритвельда проводилось с учетом текстурирования образца вдоль направления [001].

Рентгенограммы, полученные в ходе высокотемпературной терморентгенографии, показаны на рисунке 53. На рентгенограмме, полученной при температуре 500 °C, некоторые рефлексы расщепились, при этом новые рефлексы были смещены в высокоугловую область, что свидетельствовало о фазовом превращении. В температурном интервале 550-775 °C остались только рефлексы высокотемпературной (новой) фазы. Данное превращение оказалось необратимым и сопровождалось потемнением зерен в порошковой пробы после 500 °C. Разложение астрофиллита на $FeTiO_3$ и Mg_2SiO_4 было зарегистрировано при температуре свыше 775 °C. Параметры зависимости элементарной ячейки от температуры представлены на рисунке 54, на котором четко прослеживаются две зависимости: одна отвечает астрофиллиту (25-450 °C), а вторая его высокотемпературной модификации (550-775 °C).

Коэффициенты термического расширения рассчитывались, используя уравнения второго порядка для зависимости параметров элементарной ячейки от температуры в температурных интервалах: 25–450 °C для астрофиллита и 600-725 °C для

высокотемпературной модификации астрофиллита, в программе TTT (Belousov and Filatov 2007; Bubnova et al. 2013). Программа TTT также была использована для определения ориентации фигуры коэффициентов термического расширения относительно кристаллографических осей. Фигура коэффициентов термического расширения была визуализирована с помощью программы TEV (Langreiter and Kahlenberg 2014). Коэффициенты термического расширения/сжатия представлены в таблице 61.

Из образцов A25 и A600 были отобраны монокристаллы, которые были изучены с помощью монокристального рентгеновского дифрактометра Bruker SMART APEX (условия съемки, U = 50 кВ, I = 40 мА, излучение Mo$K\alpha$, λ = 0.71073 Å), оснащенного площадным детектором CCD. Данные обрабатывались с помощью программного комплекса Bruker APEX2 (Bruker-AXS, 2014). Кристаллографические данные и параметры уточнения структур образцов астрофиллита представлены в таблице 62. Данные монокристальной рентгеновской дифракции были проиндицированы в стандартной триклинной ячейке. Структурное уточнение проводилось в программе SHELX (Sheldrick 2008). Координаты атомов, параметры изотропного смещения атомов и заселенности позиций представлены в таблице 63, анизотропные параметры атомных смещений даны в таблице 64. Основные межатомные расстояния представлены в таблице 65. Основное различие между обычным и прокаленным астрофиллитом заключается в сокращении параметров элементарной ячейки, характерном для высокотемпературной модификации.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) были выполнены с использованием прибора Netzsch STA 449 F3 в диапазоне температур 30-1000 °C со скоростью нагрева 10 °C мин$^{-1}$, потоке газа 20 мл/мин при нагреве в Ar-O атмосфере. Экзотермический эффект был обнаружен при температуре 584 °C и был отнесен нами к окислению железа. Данный эффект не сопровождался потерей массы (рис. 55).

Мессбауэровские спектры были записаны для образцов A25, A700 и A25-2, A700-2 при комнатных условиях с использованием источника ^{57}Co(Rh). Спектрометр калибровался по α-Fe при комнатных условиях. Порошковая проба, содержащая ~ 4 мг Fe/см^2 была подготовлена путем смешивания образца с сахаром. Спектры анализировались, используя распределение квадрупольного расщепления, описываемого функцией Фойгта. Для учета эффекта абсорбции, зависящего от толщины образца, ширина линии Лоренца (Г) симметричного элементарного дублета распределения квадрупольного расщепления варьировалась во время обработки спектра.

Мессбауэровские спектры астрофиллита и его высокотемпературной модификации (A700, A700-2) представлены на рисунке 56, параметры даны в таблице 66. Для образцов

астрофиллита A25 и A25-2 соотношение Fe^{3+}:Fe^{tot} составило 0.03 и 0.24, соответственно. При этом на спектрах их высокотемпературных модификаций наблюдалось только наличие Fe^{3+}, что свидетельствовало о полном окислении железа $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$.

Инфракрасные спектры были записаны с образцов A25 и A700 с использованием спектрометра Bruker Vertex IR. Исследования проводились при комнатных условиях, техника подготовки образца – таблетки на основе KBr. Инфракрасные (ИК) спектры астрофиллита и его высокотемпературной модификации показаны на рисунке 57. На ИК-спектре астрофиллита прослеживается широкая полоса поглощения в области 3600-3000 $см^{-1}$, относящаяся к колебаниям O-H. Данная полоса практически полностью отсутствует в спектре высокотемпературной модификации астрофиллита, что свидетельствует о депротонировании высокотемпературной модификации.

На основе данных всех исследований можно сделать вывод, что термическое поведение астрофиллита описывается следующими реакциями:

окисление-дегидроксилирование/депротонирование: $Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$

окисление-дефторирование: $Fe^{2+} + F^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$.

Протекание данных реакций при прогреве астрофиллита свыше 500 ºC подтверждается изменением степени валентности железа (Мессбауэровская спектроскопия), дегидроксилованием (инфракрасная спектроскопия), уменьшением содержания F, т.е. дефторированием (сканирующая электронная спектроскопия); а также сокращением параметров элементарной ячейки (рентгенодифракционные методы) и наличием экзотермического эффекта на кривой ДСК.

Термическое поведение астрофиллита характеризуется объемным расширением в интервале 25-475 °C (табл. 61). Термическое расширение астрофиллита анизотропно, максимальное расширение зарегистрировано вдоль направления чередования *HOH* блоков, что ожидаемо для структур со слоистым мотивом. Начиная с температуры 300 °C, зарегистрировано незначительное сокращение вдоль оси *a*, которое было интерпретировано нами как включение шарнирного механизма достаточно широко распространенного в низкосимметричных кристаллических структурах.

Фазовое превращение происходит при температуре 500-550 °C и сопровождается резким сокращением параметров элементарной ячейки. В противоположность термическому поведению астрофиллита, его высокотемпературная модификация показывает сильное сжатие в температурном интервале 600-775 °C. Так коэффициент объемного термического расширения изменяется (α_V) с 7 до -42 $°C^{-1}$ в интервале 600-725 °C (табл. 61). Термическое сокращение высокотемпературной модификации астрофиллита

анизотропно с максимальным сокращением, происходящим вдоль направления чередования HOH блоков.

Для количественной характеристики деформаций кристаллической структуры астрофиллита и его высокотемпературной модификации нами использовались следующие параметры деформации: угол уплощения октаэдра (Ψ) (Donnay et al., 1964), квадратичное удлинение (λ) (Robinson et al., 1971) и индекс искажения (Baur, 1974). Помимо этого, сравнение проводилось для таких кристаллохимических параметров как объем полиэдра, длины связей, угол разворота тетраэдров, смещение центрального атома от геометрического центра полиэдра, высота октаэдрического слоя и межпакетного пространства. Данные параметры широко применяются для кристаллохимической характеристики процесса окисления железа (связанного с дегидроксилированием) происходящего в слюдах (Russell and Guggenheim, 1999; Chon et al., 2006; Ventruti et al., 2008; Zema et al., 2010).

Объем полиэдра, индекс искажения и квадратичное удлинение были рассчитаны в программе Vesta (Baur 1974; Momma and Izumi, 2011) (табл. 67).

Квадратичное удлинение выражается следующей формулой

$$\langle\lambda\rangle = \sum_{i=1}^{n}[\left(\frac{l_i}{l_0}\right)^2/n],$$

где l_0 – расстояние от центра до вершины правильного полиэдра того же объема,

l_i – расстояние от центрального атома до координирующего его атома (i), и n – координационное число центрального атома (Robinson et al., 1971; Hazen et al., 2000). Для идеального полиэдра квадратичное удлинение составляет 1 и увеличивается со степенью искажения.

Индекс искажения рассчитывался как

$$D = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}},$$

где l_i – расстояние между центральным атомом и координирующим его атомом (i), l_{av} – средняя длина связи (Momma and Izumi, 2011).

В дополнении к этому были рассчитаны следующие параметры (рис. 58):

1) высота октаэдра (t_{oct}) и угол уплощения октаэдра (Ψ) для октаэдров *O* слоя; высота октаэдра (t_{oct}) рассчитывалась как разница между средней координатой *z* верхних и нижних атомов кислорода *O* слоя, умноженная на d_{001}; угол уплощения октаэдра (Ψ) рассчитывался по формуле $\cos\Psi = \frac{t_{Oct}}{2d_0}$, d_0 = *M*-O расстояние (табл. 67);
2) несмотря на то, что основные структурные изменения, связанные с окислением железа, происходят в *O* слое, геометрия *H* слоя также испытывает структурные

искажения. Эти изменения характеризовались с помощью таких параметров как углы Si-O-Si (Sokolova, 2012) и геометрия полиэдра $D\varphi_6$ (расстояния *D*-O2 и *D*-X^P_D) (рис. 59);

3) промежуточный блок характеризовался с помощью ряда межатомных расстояний и углов, показанных на рисунке 58 и в таблице 67.

Стоит отметить, что распределение катионов по позициям является непростой задачей для минералов супергруппы астрофиллита в связи с тем, что катионы имеют близкий размер и близкую рассеивающую способность. В дополнении к этому все октаэдры *O*-слоя имеют различный размер из-за стереохимических причин (Sokolova, 2012). Согласно предыдущим структурным уточнениям Mn^{2+} имеет тенденцию к концентрации в позиции *M*(1), в то время как Fe^{2+} занимает позиции *M*(2), *M*(3) и *M*(4). Остальные катионы были отнесены по позициям исходя из их уточненной рассеивающей способности и определенного химического состава: Na^+, Fe^{3+}, Zr были помещены в позицию *M*(1), в то время как Mg - в позиции *M*(2), *M*(3) и *M*(4) (табл. 63).

Согласно данным уточнения кристаллической структуре BT-модификации астрофиллита, сокращение расстояний *M*-O зарегистрировано для 3 из 4 независимых октаэдров *O*-слоя: *M*2, *M*3 и *M*4 (табл. 65) по сравнению с астрофиллитом. В противоположность этому, длина связи <*M*1-O> немного выросла, а геометрия октаэдра *M*1 почти не изменилась (табл. 67). Для октаэдров *M*2-4 было зарегистрировано сокращение объема и длин связей <*M*-O>, при этом степень сокращения возрастала от октаэдра *M*2 к *M*4. Наиболее сильное сокращение было зафиксировано для связей *M*-O4 и *M*-O5 (табл. 65), что хорошо согласуется с кристаллохимическими представлениями, поскольку в исходной структуре атомы O4 и O5 являлись донорами атомов H гидроксильной группы.

Согласно расчету валентных усилий (в.у.) (табл. 68) (Brown, 2009) для атомов O4 и O5 характерно возрастание в.у. с ~ 1.0 (A25) до ~ 1.6 (A700), что согласуется с их дегидроксилированием. Помимо этого, зарегистрировано возрастание валентных усилий для позиции X^P_D (в астрофиллите заселена F) с 1.0 до 1.64 в.у., что подтверждает наши предположения о том, что процесс окисления железа сопровождается не только дегидроксилированием, но и дефторированием (замещением F^- на O^{2-} в позиции X^P_D).

Наиболее неожиданное изменение геометрии кристаллической структуры BT-модификации, по сравнению с исходной, относится к полиэдру $D\varphi_6$ (*D* = Ti), расположенному в *H*-слое (рис. 58). Как правило, октаэдр $D\varphi_6$ искажен в связи с эффектом Яна-Теллера второго порядка (Kunz and Brown, 1994) таким образом, что атом Ti смещен от геометрического центра октаэдра, образуя короткую и длинную апикальные связи Ti-φ.

Такая ситуация наблюдается в исходной кристаллической структуре астрофиллита (A25), где длины связи *D*-O2 и *D*-X^{P}_{D} составляют 1.811 и 2.100 Å, соответственно (табл. 65, 67; рис. 58). При этом в кристаллической структуре высокотемпературной модификации астрофиллита длины связи *D*-O2 и *D*-X^{P}_{D} практически идентичны и составляют 1.952 и 1.982 Å, соответственно (табл. 65, 67; рис. 58). Данный факт также находит отражение в уменьшении индексов искажения октаэдра $D\varphi_6$. Рассеивающая способность позиции X^{P}_{D} уменьшается с 8.9 (A25) до 7.8 $\bar{e}$ (A700) после прокалки. Описанное выше изменение геометрии октаэдра $D\varphi_6$ и уменьшение рассеивающей способности позиции X^{P}_{D} являются свидетельством замещения F^- на O^{2-} в процессе окисления железа. Стоит также отметить, что образец A25 содержит ~ 5 Fe^{2+} ф.е. (табл. 60), при этом в ходе реакции дегидроксилирования $(OH)_4$ могут быть получены заряды только для окисления 4 Fe^{2+} ф.е. Однако, согласно данным Мессбауэровской спектроскопии все железо окислилось в данном образце в процессе прокалки. Окисление пятого атом Fe^{2+} происходило за счет реакции замещения $F^- \rightarrow O^{2-}$.

Как отмечено выше, в межпакетном пространстве расположены позиции *A* и *B*, заселенные щелочными металлами. Предыдущие и наши структурные уточнения зарегистрировали расщепление позиции *A* на позиции *A*a и *A*b (табл. 63), расположенные на расстоянии ≤ 1.0 Å друг от друга (Piilonen et al., 2003a; Cámara et al., 2010b). Позиция *A*b шестикоординирована также как для нафертисита (Cámara et al., 2014a), булгакита и наливкинита (Agakhanov et al., 2016). Однако расщепление позиции *A* не было зарегистрировано для BT-модификации астрофиллита, указывая на перераспределение катионов в межпакетном пространстве. В целом, для данных позиций было зарегистрировано сокращение средних длин связей <*A*-φ> (3.298 → 3.243 Å) и <*B*-φ> (2.615 → 2.584 Å) и объемов полиэдров $A\varphi_{13}$ и $B\varphi_{10}$. Перераспределение катионов, расположенных в межпакетном пространстве, может быть вызвано перераспределением заряда *O*-слоя. В частности, уменьшением отталкивания между катионами H^+ и K^+ (позиция *A*) после дегидроксилирования как это было отмечено для флогопита (Russell and Guggenheim, 1999; Tutti et al., 2000; Ventruti et al., 2008). В нашем случае расстояние между дегидроксилированным атомом кислорода и щелочным катионом действительно сократилось для K-O5 с 4.262 до 4.161 Å, но выросло для K-O4 с 4.275 до 4.402 Å.

Интересно отметить, что термическое окисление железа, происходящее с дегидроксилированием, известно для турмалинов и слюд (Russell and Guggenheim, 1999; Chon et al., 2006; Ventruti et al., 2008; Zema et al., 2010; Korovushkin et al., 1979; Ferrow et al., 1988; Bačik et al., 2011; Filip et al., 2012), в которых высокотемпературная модификация также сохраняет топологию и симметрию исходной структуры. Для многих других

минералов с высоким содержанием Fe^{2+} было обнаружено сокращение параметров элементарной ячейки после прокалки (Caucia et al., 1994; Zema et al., 2010; Filip et al., 2012). Далее мы приводим сравнение объема элементарной ячейки ($Å^3$) исходной и термически окисленной модификаций при комнатной температуре ($V_0 \rightarrow V_{HT}$ ($\frac{V_0 - V_{HT}}{V_0}$)): Fe-обогащенный флогопит 496.4 → 491.1 (0.011) (Zema et al., 2010), Ti-обогащенный флогопит 494.70 → 489.38 (0.011) (Ventruti et al., 2008), шерл 1604.5 → 1588.5 (0.010) (Filip et al., 2012), астрофиллит 655.5 → 633.0 (0.034) (Zhitova et al., 2017a). Эти значения указывают на сильное сокращение параметров элементарной ячейки астрофиллита по сравнению с другими фазами. В настоящей работе и некоторых предыдущих работах (Ventruti et al., 2008) указывается, что процесс термического окисления железа, происходящий с дегидроксилированием, необратим при комнатных условиях. Визуальным признаком термического окисления железа является потемнение материала, которое было зарегистрировано для астрофиллита и других минералов (Murad and Wagner, 1996; Filip et al., 2012). Существенная разница в термическом расширении астрофиллита и его высокотемпературной модификации – свидетельство изменения физических свойств минерала в связи с окисление железа и связанных с ним дефторированием и дегидроксилированием.

Таким образом: [1] астрофиллит окисляется согласно комбинации двух реакций: (1) окисление-дегидроксилирование: $Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$, и (2) окисление-дефторирование: $Fe^{2+} + F^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$. [2] высокотемпературная модификация астрофиллита образуется при температуре ~500 ^oC с сохранением симметрии и топологии исходной структуры.

Таблица 59. Минералы супергруппы астрофиллита (согласно Sokolova et al., 2017a).

Минерал	Химическая формула	Пространственная группа, параметры элементарной ячейки [*a*, *b*, *c* (Å); α, β, γ (°); *V* (Å^3)]				Ссылка на литературный источник
Группа астрофиллита (**HOH** блоки соединены через вершины октаэдров $D\varphi_6$, D = Ti, φ = O, F; C = Fe^{2+})						
Астрофиллит	$K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	*P*-1	5.3866	11.8821	11.6794	Weibye, 1848; Woodrow, 1967; Piilonen et al., 2003a,b
		113.019	94.578	103.120	663.48	
Ниобофиллит	$K_2NaFe^{2+}_7(Nb,Ti)(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4(O,F)$	*P*-1	5.4022	11.8844	11.6717	Nickel et al., 1964; Cámara et al., 2010b
		112.990	94.588	103.166	665.08	
Циркофиллит	$K_2NaFe^{2+}_7Zr_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	*P*-1	5.447	11.966	11.789	Kapustin, 1972; Kapustin, 1973; Sokolova and Hawthorne, 2016
		112.950	94.688	103.161	682.22	
Тарбагатаит	$(K□)CaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_5$	*P*-1	5.3868	11.9141	11.7171	Stepanov et al., 2012
		112.978	94.641	103.189	667.40	
Наливкинит	$Li_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F(H_2O)_2$	*P*-1	5.374	11.948	11.676	Agakhanov et al., 2008; Uvarova et al., 2008; Agakhanov et al., 2016
		113.360	94.538	103.01	663.91	
Булгакит	$Li_2(Ca,Na)Fe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4(O,F)(H_2O)_2$	*P*-1	5.374	11.965	11.65	Agakhanov et al., 2016
		113.457	94.533	103.08	662.57	
Группа куплетскита (**HOH** блоки соединены через вершины октаэдров DX_6, D = Ti, X = O, F; C = Mn^{2+})						
Куплетскит-1*A*	$K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	*P*-1	5.3784	11.9085	11.7236	Semenov 1956; Piilonen et al., 2001; Piilonen et al., 2006
		112.964	94.697	103.112	668.78	
Куплетскит-2*M*		*C*2/*c*	5.4022	23.226	21.1782	
		90.0	95.246	90.0	2646.13	
Ниобокуплетскит	$K_2NaFe^{2+}_7(Nb,Ti)_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	*P*-1	5.4303	11.924	11.747	Piilonen et al., 2000
		112.927	94.750	103.175	675.40	
Цезийкуплетскит	$Cs_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	*P*-1	5.3850	11.9350	11.7793	Yefimov et al., 1971; Bayliss, 2007; Cámara et al., 2010b
		113.117	94.614	103.075	671.55	
Группа девитоита (**HOH** блоки не соединены через общие вершины элементов H и O блоков)						
Девитоит	$Ba_6Fe^{2+}_7Fe^{3+}_2(Si_4O_{12})_2(PO_4)_2(CO_3)O_2(OH)_4$	*P*-1	5.3437	11.6726	14.680	Kampf et al., 2010
		94.337	96.757	103.233	893.25	
Свейнбергеит	$(H_2O)_2[Ca(H_2O)](Fe^{2+}_6Fe^{3+})Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4[OH(H_2O)]$	*P*-1	5.329	11.803	11.822	Khomyakov et al., 2011
		101.140	98.224	102.442	715.08	
Лобановит «магнезиоастрофиллит»	$K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$	*C*2/*m*	5.3327	23.1535	10.3775	Shi et al., 1998; Sokolova and Cámara, 2008, Sokolova et al., 2017b
		90.0	99.615	90.0	1263.32	

Таблица 60. Химический состав астрофиллита (A25, A25-2) и его ВТ-модификации (A700, A700-2).

	A25	пределы A25	A700	гпределы A700	A25-2	пределы A25-2	A700-2	пределы A700-2	A25-2[a]	A700-2[a]		A25	A700	A25-2	A700-2	A25-2[a]	A700-2[a]
wt. %											a.p.f.u на основе Si+Al = 8						
Na_2O	2.37	2.20-2.53	2.39	2.13-2.74	2.30	1.96-2.78	1.96	1.50-2.95	2.23	3.53	Na	0.21	0.22	0.14	0.20	0.14	0.09
K_2O	6.29	6.14-6.41	6.35	5.81-6.59	6.78	6.50-7.43	6.59	5.84-7.29	6.94	7.11	K	1.75	1.73	1.85	1.79	1.86	1.91
											Σ *A*	**1.96**	**1.95**	**1.99**	**1.99**	**2.00**	**2.00**
											Na	0.53	0.48	0.61	0.48	0.43	0.63
CaO	1.67	1.59-1.74	1.68	1.52-1.84	1.45	1.24-1.93	1.80	1.62-2.16	1.87	1.77	Ca	0.39	0.38	0.33	0.41	0.42	0.37
BaO	0.03	0.00-0.64	0.05	0.00-0.95	0.15	0.00-1.18	0.13	0.00-1.16	0.22	0.05	Ba	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00
											Σ *B*	**0.92**	**0.91**	**0.95**	**0.90**	**0.87**	**1.00**
FeO	26.89	26.96-28.46[d]	0.00		14.61	18.91-20.59[d]	0.00		13.72	0.00	Fe^{2+}	4.90	0.00	2.61	0.00	2.41	0.00
Fe_2O_3	0.93		31.62	29.96-32.63	5.41		21.17	20.07-22.78	5.08	21.69	Fe^{3+}	0.15	5.07	0.87	3.38	0.80	3.49
MnO	6.05	5.75-6.34	6.22	5.75-6.43	13.73	11.68-14.44	14.91	14.19-15.99	15.33	14.60	Mn	1.12	1.12	2.48	2.68	2.73	2.53
MgO	1.59	1.42-1.77	1.55	1.31-1.70	2.41	2.04-2.74	2.25	1.77-2.53	2.26	2.30	Mg	0.52	0.49	0.77	0.71	0.71	0.71
											Na	0.26	0.24	0.20	0.13	0.34	0.26
											Zr	0.05	0.08	0.05	0.05		
											Σ *C*	**7.00**	**7.00**	**7.00**	**7.00**	**7.00**	**7.00**
TiO_2	11.57	11.21-11.98	11.93	10.74-12.74	12.12	11.27-12.73	12.48	11.33-12.99	12.38	12.08	Ti	1.90	1.91	1.95	1.99	1.96	1.93
ZrO_2	0.66	0.42-0.80	0.73	0.55-1.12	0.52	0.21-1.18	0.50	0.34-1.84	0.27	0.48	Zr	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.05
Nb_2O_5	0.84	0.62-1.02	0.93	0.60-1.23	0.60	0.25-1.42	0.50	0.30-0.93	0.55	0.57	Nb	0.08	0.09	0.06	0.05	0.05	0.06
											Σ *D*	**2.00**	**2.00**	**2.06**	**2.04**	**2.04**	**2.03**
SiO_2	35.42	34.57-36.16	6.16	35.31-37.19	36.55	34.32-37.54	36.52	35.69-37.54	37.28	37.03	Si	7.72	7.70	7.81	7.76	7.85	7.80
Al_2O_3	1.10	1.03-1.21	1.18	1.02-1.25	0.76	0.47-1.11	0.96	0.67-1.19	0.97	0.79	Al	0.28	0.30	0.19	0.24	0.24	0.20
											Σ *T*	**8.00**	**8.00**	**8.00**	**8.00**	**8.09**	**8.00**
F[b]	1.12	0.88-1.24	1.11	0.75-1.44	1.31	0.84-1.62	1.03	0.62-1.48	1.41	0.17	F	0.78	0.76	0.88	0.69	0.94	0.13
OH[c]	2.83				2.10		0.40		2.10		OH (*X*)	0.22		0.11	0.30	0.06	
O	0.07		0.15							0.90	O	0.11	0.24				0.87
O=F	0.56		0.56		0.66		0.52		0.70	0.09	**Σ *X***	**1.00**	**1.00**	**1.00**	**1.00**	**1.00**	1.00
Total	98.87		101.68		100.22		100.68		100.90	103.02	OH	3.90	0.00	3.10	0.30	2.90	1.30

[a] – неполированный образец , [b] – рассчитано на основе баланса валентностей, [c] – для Fe_{total} (FeO и Fe_2O_3 бралось как FeO)

Таблица 61. Основные параметры термического расширения/сжатия астрофиллита.

T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	< $\alpha_{11}a$	< $\alpha_{22}b$	< $\alpha_{33}c$	α_a	α_b	α_c	α_α	α_β	α_γ	α_V
астрофиллит													
25	14.1	2.4	11.7	61.8	63.7	48.8	9.5(9)	11.2(7)	8.8(7)	4.4(5)	-2.8(5)	-3.2(9)	28(1)
50	13.0	3.1	11.1	68.5	64.0	52.7	8.8(8)	10.8(6)	8.7(6)	3.8(4)	-2.6(4)	-2.6(8)	27(1)
75	12.0	3.7	10.3	78.2	64.5	58.9	8.0 (7)	10.4(5)	8.7(6)	3.2(4)	-2.4(4)	-2.0(7)	26(1)
100	11.1	4.3	9.5	88.9	65.7	66.0	7.3(6)	10.0(5)	8.6(5)	2.6(3)	-2.2(3)	-1.4(6)	25.0(9)
125	4.8	8.6	10.4	42.1	75.5	40.4	6.6(5)	9.6(4)	8.5(4)	2.0(3)	-2.0(3)	-0.8(5)	23.9(8)
150	5.0	7.9	9.8	29.3	63.9	37.5	5.8 (4)	9.2(3)	8.5(3)	1.5(2)	-1.8(2)	-0.2(4)	22.8(6)
175	4.7	7.7	9.3	16.8	54.3	34.3	5.1(3)	8.7(3)	8.4(3)	0.9(2)	-1.6(2)	0.4(4)	21.7(5)
200	3.9	8.0	8.8	18.6	43.1	25.7	4.4(3)	8.3(2)	8.3(2)	0.29(2)	-1.4(2)	1.0(3)	20.7(4)
225	2.8	8.1	8.7	23.3	10.7	28.0	3.6(2)	7.9(2)	8.3(2)	-0.3(1)	-1.2 (1)	1.6(2)	19.6(4)
250	1.7	7.6	9.2	26.6	24.2	42.9	2.9(2)	7.5(2)	8.2(2)	-0.9(1)	-1.0(1)	2.2(2)	18.5(4)
275	0.4	9.9	7.2	28.9	66.8	46.4	2.2(3)	7.1(2)	8.1(2)	-1.4(2)	-0.8(2)	2.8(3)	17.5(4)
300	-0.8	10.5	6.7	30.6	65.4	44.9	1.5(3)	6.7(3)	8.1(3)	-2.0(2)	-0.6(2)	3.4(4)	16.4(5)
325	-2.0	11.2	6.2	31.8	64.7	44.1	0.7(4)	6.3(3)	8.0(3)	-2.6(2)	-0.4(2)	4.0(4)	15.3(6)
350	-3.3	11.9	5.7	32.8	64.3	43.7	0.0(5)	5.9(4)	7.9(4)	-3.2(3)	-0.2(3)	4.6(5)	14.3(8)
375	-4.5	12.6	5.2	33.6	64.0	43.4	-0.7(6)	5.4 (5)	7.9(5)	-3.8(3)	0.0(3)	5.2(6)	13.2(9)
400	-5.8	13.3	4.7	34.2	63.8	43.1	-1.5(7)	5.0(5)	7.8(6)	-4.3(4)	0.2(4)	5.8(7)	12(1)
425	-7.1	13.9	4.2	34.8	63.7	43.0	-2.2(8)	4.6(6)	7.7(6)	-4.9(4)	0.4(4)	6.3(8)	11(1)
ВТ-модификация астрофиллита													
600	-7.2	2.9	11.7	49.2	64.6	37.3	0(3)	4(2)	8(11)	3(3)	-5(6)	8(5)	7(12)
625	-12.5	10.1	-2.5	62.4	6.4	53.7	-4(2)	10(1)	-4(7)	5(2)	2(4)	3(3)	-5(7)
650	-4.8	15.9	-28.5	21.9	11.0	36.8	-8(1)	15.1(7)	-16(4)	6.7(1)	9(2)	-2(2)	-17(4)
675	-7.5	23.3	-45.6	21.0	16.3	33.9	-12(1)	20.5(7)	-28(4)	8.4(1)	16(2)	-6(2)	-30(4)
700	-10.4	31.1	-62.9	21.3	19.0	32.7	-16(2)	26(1)	-41(7)	10(2)	23(4)	-11(3)	-42(7)

α – коэффициенты термического расширения (α_{11}, α_{22}, α_{33} – главные значения); α_a, α_b, α_c – значения в соответсвии с кристаллографическими направлениями, <$\alpha_{11}a$ – угол между α_{11} и *a*.

Таблица 62. Кристаллографические данные и параметры уточнения структуры астрофиллита (A25) и его высокотемпературной модификации (A600).

	A25	A600
формула	$K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	$K_2NaFe^{3+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2O_4O$
сингония	Triclinic	Triclinic
Пр. Гр.	*P*-1	*P*-1
Параметры э.я.	5.3752(1)	5.3287(4)
a, *b*, *c* (Å),	11.8956(3)	11.790(1)
α, *β*, *γ* (°)	11.6554(3)	11.4332(9)
	113.157(3)	112.530(8)
	94.531(2)	94.539(6)
	103.112(2)	103.683(7)
V (Å^3)	655.47(3)	633.01(9)
Z	1	1
D (g/cm^{-3})	3.299	3.482
коэффициент поглощения	4.932	5.417
дифрактометр	Bruker APEX II	
температура (K)	293 K	293 K
Излучение (Å)	Mo*K*α	Mo*K*α
2θ диапазон (°)	3.88-60.00	3.91-60.00
h, *k*, *l*	-7→7, -16→16, -16→16	-7→7, -14→16, -15→16
Всего рефлексов	15460	9735
Независимых рефлексов (R_{int})	3827, 0.0396	3519, 0.0646
Независимых рефлексов $F > 4\sigma(F)$	3424	2224
Независимых рефлексов / ограничений/число уточняемых параметров	3827/2/261	3519/0/243
R_1 [$F > 4\sigma(F)$],	0.0314,	0.0678,
wR_2 [$F > 4\sigma(F)$]	0.0793	0.1197
R_1, wR_2 (все данные)	0.0362, 0.0825	0.1265, 0.1438
GoF	1.027	1.043
ρ_{max}, ρ_{min}, e·Å^{-3}	0.73, -0.67	1.15, -1.02

Таблица 63. Координаты, заселенность позиций, экспериментальные (SSFexp) и расчётные (SSFcalc) рассеивающие способности позиций и эквивалентные тепловые параметры атомов (Å^2) астрофиллита A25 (обозначены как «-25») и его ВТ-модификации (A600) (обозначены как «-600»).

Атом	SSFexp [e^-]	*x*	*y*	*z*	Заселенность	SSFcalc [e^-]	*U*eq
*M*1-25	23.69	0.84943(7)	0.20651(3)	0.48073(4)	$Mn_{0.64}Fe^{2+}_{0.13}Fe^{3+}_{0.08}Na_{0.13}Zr_{0.02}$	23.69	0.0085(1)
*M*1-600	21.14	0.8541(2)	0.2036(1)	0.4847(1)	$Mn_{0.64}Fe^{3+}_{0.21}Na_{0.13}Zr_{0.02}$	22.97	0.0153(4)
*M*2-25	25.06	0.28070(6)	0.06790(3)	0.48961(3)	$Fe^{2+}_{0.91}Mg_{0.09}$	24.74	0.0084(1)
*M*2-600	23.01	0.2544(2)	0.0635(1)	0.4834(1)	$Fe^{3+}_{0.91}Mg_{0.09}$	24.74	0.0197(4)
*M*3-25	24.18	0.42319(7)	0.35309(3)	0.48682(3)	$Fe^{2+}_{0.93}Mg_{0.07}$	25.02	0.0089(1)
*M*3-600	24.28	0.4235(2)	0.3611(1)	0.4805(1)	$Fe^{3+}_{0.93}Mg_{0.07}$	25.02	0.0160(4)
*M*4-25	23.51	0	½	½	$Fe^{2+}_{0.90}Mg_{0.10}$	24.60	0.0083(2)

*M*4-600	24.15	0	½	½	$Fe^{3+}_{0.90}Mg_{0.10}$	24.60	0.0131(5)
D-25	23.67	0.07965(7)	0.08721(3)	0.19952(3)	$Ti_{0.95}Nb_{0.04}Zr_{0.01}$	22.94	0.0062(1)
D-600	23.01	0.0822(2)	0.0871(1)	0.1909(1)	$Ti_{0.95}Nb_{0.04}Zr_{0.01}$	22.94	0.0178(4)
*T*1-25		0.6773(1)	0.27203(6)	0.23215(6)	Si		0.0080(1)
*T*1-600		0.6916(4)	0.2729(1)	0.2253(2)	Si		0.0148(4)
*T*2-25		0.8147(1)	0.54602(6)	0.25328(6)	Si		0.0086(1)
*T*2-600		0.8103(4)	0.5457(2)	0.2468(2)	Si		0.0150(5)
*T*3-25		0.3801(1)	0.67505(6)	0.25575(6)	Si		0.0085(1)
*T*3-600		0.3810(4)	0.6750(2)	0.2531(2)	Si		0.0148(4)
*T*4-25		0.5066(1)	0.93210(6)	0.23617(6)	Si		0.0079(1)
*T*4-600		0.4983(4)	0.9328(2)	0.2366(2)	Si		0.0151(4)
*A*a-25	17.87	0.1342(2)	0.26702(9)	0.99573(8)	$K_{0.88}Na_{0.05}\square_{0.07}$	17.27	0.0446(4)
*A*b-25	0.79	0.090(3)	0.187(1)	0.997(1)	$\square_{0.94}Na_{0.06}$	0.66	0.028(5)
A-600	18.03	0.1576(5)	0.2750(2)	0.9876(2)	$K_{0.88}Na_{0.12}$	18.04	0.0418(8)
B-25	13.92	½	0	0	$Na_{0.53}Ca_{0.39}\square_{0.08}$	13.63	0.0079(3)
B-600	15.51	½	0	0	$Na_{0.53}Ca_{0.39}\square_{0.08}$	13.63	0.0140(9)
O1-25		0.7257(3)	0.3188(2)	0.3852(2)	O		0.0100(3)
O1-600		0.7296(9)	0.3221(5)	0.3830(5)	O		0.017(1)
O2-25		0.1468(3)	0.1608(2)	0.3716(2)	O		0.0112(3)
O2-600		0.165(1)	0.1695(5)	0.3790(5)	O		0.023(1)
O3-25		0.1275(3)	0.3920(2)	0.5932(2)	O		0.0098(3)
O3-600		0.133(1)	0.3959(5)	0.5964(5)	O		0.017(1)
O4-25		0.2984(3)	0.4621(2)	0.4010(2)	O		0.0112(3)
O4-600		0.292(1)	0.4707(5)	0.4111(5)	O		0.019(1)
O5-25		0.9900(3)	0.1163(2)	0.5916(2)	O		0.0123(3)
O5-600		0.995(1)	0.1110(5)	0.5865(5)	O		0.022(1)
O6-25		0.5560(3)	0.2571(2)	0.5893(2)	O		0.0098(3)
O6-600		0.553(2)	0.2597(5)	0.5890(5)	O		0.019(1)
O7-25		0.5728(3)	0.0156(2)	0.3894(1)	O		0.0098(3)
O7-600		0.558(1)	0.0126(5)	0.3933(5)	O		0.023(1)
O8-25		0.0749(4)	0.5897(1)	0.2007(2)	O		0.0231(4)
O8-600		0.072(1)	0.5950(6)	0.1969(5)	O		0.031(1)
O9-25		0.2472(5)	0.0406(2)	0.8278(2)	O		0.0338(6)
O9-600		0.258(1)	0.0245(5)	0.8236(6)	O		0.030(1)
O10-25		0.4258(4)	0.4138(2)	0.8003(2)	O		0.0226(4)

O10-600		0.436(1)	0.4175(5)	0.8072(5)	O		0.026(1)
O11-25		0.1291(5)	0.8084(3)	0.8314(2)	O		0.0333(6)
O11-600		0.096(1)	0.7968(6)	0.8328(6)	O		0.030(1)
O12-25		0.2654(5)	0.9577(2)	0.1709(2)	O		0.0334(6)
O12-600		0.244(1)	0.9524(5)	0.1742(6)	O		0.031(1)
O13-25		0.2691(5)	0.6078(2)	0.8065(2)	O		0.0251(5)
O13-600		0.273(1)	0.6087(5)	0.8158(4)	O		0.027(1)
O14-25		0.5732(25)	0.2205(2)	0.8022(2)	O		0.0264(5)
O14-600		0.559(2)	0.2197(5)	0.8060(6)	O		0.028(1)
O15-25		0.3827(4)	0.1906(3)	0.1675(2)	O		0.0335(6)
O15-600		0.404(1)	0.1813(5)	0.1595(5)	O		0.028(1)
O17w		0.18(1)	0.365(5)	1.1004(5)	$\square_{0.91}O_{0.09(2)}$		0.08(2)
X^{P}_{D}-25	8.91	0	0	0	$F_{0.79}O_{0.21}$	8.79	0.0128(6)
X^{P}_{D}-600	7.83	0	0	0	$O_{1.00}$	8.00	0.018(2)
H1-25		0.26(1)	0.422(5)	0.310(2)	H		0.06(2)
H2-25		1.03(1)	0.154(6)	0.684(2)	H		0.08(2)

Таблица 64. Анизотропные тепловые параметры (Å^2) для атомов в структуре астрофиллита A25 (обозначены как «-25») и его BT-модификации (A600) (обозначены как «-600»).

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
*M*1-25	0.0072(2)	0.0078(2)	0.0118(2)	0.0048(1)	0.0024(1)	0.0027(1)
*M*1-600	0.0120(7)	0.0124(7)	0.0243(8)	0.0087(5)	0.0059(5)	0.0060(5)
*M*2-25	0.0076(2)	0.0088(2)	0.0121(2)	0.0058(1)	0.0031(1)	0.0030(1)
*M*2-600	0.0173(7)	0.0191(7)	0.0287(8)	0.0119(6)	0.0089(5)	0.0112(5)
*M*3-25	0.0074(2)	0.0085(2)	0.0127(2)	0.0056(1)	0.0031(1)	0.0034(1)
*M*3-600	0.0126(6)	0.0156(6)	0.0247(7)	0.0106(5)	0.0068(5)	0.0079(4)
*M*4-25	0.0068(3)	0.0067(3)	0.0113(3)	0.0038(2)	0.0012(2)	0.0018(2)
*M*4-600	0.0089(8)	0.0115(8)	0.021(1)	0.0076(6)	0.0046(6)	0.0051(6)
D-25	0.0044(2)	0.0065(2)	0.0085(2)	0.0034(1)	0.0013(1)	0.0023(1)
D-600	0.0105(6)	0.0152(7)	0.0345(9)	0.0147(6)	0.0072(5)	0.0073(5)
*T*1-25	0.0088(3)	0.0068(3)	0.0089(3)	0.0039(2)	0.0015(2)	0.0023(2)
*T*1-600	0.014(1)	0.0102(9)	0.022(1)	0.0077(8)	0.0044(8)	0.0044(7)
*T*2-25	0.0087(3)	0.0072(3)	0.0105(3)	0.0042(2)	0.0013(2)	0.0022(2)
*T*2-600	0.014(1)	0.0098(9)	0.023(1)	0.0076(8)	0.0048(8)	0.0046(7)
*T*3-25	0.0088(3)	0.0077(3)	0.0104(3)	0.0050(2)	0.0018(2)	0.0026(2)
*T*3-600	0.0013(1)	0.0126(9)	0.022(1)	0.0091(8)	0.0038(8)	0.0060(7)
*T*4-25	0.0092(3)	0.0064(3)	0.0086(3)	0.0039(2)	0.0013(2)	0.0022(2)
*T*4-600	0.013(1)	0.0127(9)	0.0235(1)	0.0110(8)	0.0049(8)	0.0049(7)
*A*a-25	0.0693(7)	0.0350(5)	0.0248(4)	0.0111(3)	0.0052(4)	0.0100(4)
A-600	0.038(1)	0.045(1)	0.049(2)	0.025(1)	0.011(1)	0.011(1)
B-25	0.0146(6)	0.0058(5)	0.0019(5)	0.0008(3)	0.0000(3)	0.0020(4)
B-600	0.021(2)	0.010(1)	0.014(2)	0.005(1)	0.004(1)	0.011(11)
O1-25	0.0109(8)	0.0101(7)	0.0079(7)	0.0029(6)	0.0011(6)	0.0030(6)
O1-600	0.012(2)	0.018(3)	0.018(3)	0.040(2)	0.002(2)	0.005(2)

O2-25	0.0124(8)	0.0102(7)	0.0101(7)	0.0038(6)	0.0015(6)	0.0028(6)
O2-600	0.016(3)	0.028(3)	0.025(3)	0.008(2)	0.005(2)	0.009(2)
O3-25	0.0099(8)	0.0104(7)	0.0098(7)	0.0046(6)	0.0024(6)	0.0035(6)
O3-600	0.014(2)	0.016(2)	0.021(3)	0.008(2)	0.002(2)	0.005(2)
O4-25	0.0118(8)	0.0107(7)	0.0115(8)	0.0045(6)	0.0024(6)	0.0039(6)
O4-600	0.014(2)	0.023(3)	0.024(3)	0.011(2)	0.007(2)	0.009(2)
O5-25	0.0120(8)	0.0130(8)	0.0128(8)	0.0062(7)	0.0020(6)	0.0040(6)
O5-600	0.017(3)	0.023(3)	0.024(3)	0.007(2)	0.006(2)	0.009(2)
O6-25	0.0103(8)	0.0091(7)	0.0101(7)	0.0043(6)	0.0014(6)	0.0029(6)
O6-600	0.018(3)	0.019(3)	0.020(3)	0.008(2)	0.001(2)	0.005(2)
O7-25	0.0109(8)	0.0112(7)	0.0070(7)	0.0034(6)	0.0013(6)	0.0034(6)
O7-600	0.011(2)	0.032(3)	0.022(3)	0.009(2)	0.006(2)	0.003(2)
O8-25	0.0164(9)	0.030(1)	0.0144(9)	0.0060(8)	0.0031(7)	-0.0038(8)
O8-600	0.026(3)	0.035(3)	0.028(3)	0.013(3)	0.005(3)	0.003(3)
O9-25	0.025(1)	0.037(1)	0.0150(9)	-0.0008(9)	0.0098(8)	-0.0170(9)
O9-600	0.020(3)	0.032(3)	0.032(3)	0.013(3)	0.008(3)	-0.004(2)
O10-25	0.0275(1)	0.030(1)	0.0147(9)	0.0074(8)	0.0026(8)	0.0208(9)
O10-600	0.027(3)	0.031(3)	0.025(3)	0.011(2)	0.004(2)	0.018(3)
O11-25	0.056(1)	0.048(1)	0.0172(9)	0.016(1)	0.015(1)	0.047(1)
O11-600	0.034(3)	0.033(3)	0.034(3)	0.019(3)	0.013(3)	0.023(3)
O12-25	0.047(1)	0.036(1)	0.0162(9)	-0.0007(9)	-0.0080(9)	0.035(1)
O12-600	0.031(3)	0.025(3)	0.035(3)	0.007(3)	0.000(3)	0.018(3)
O13-25	0.050(1)	0.0083(8)	0.0149(9)	0.0060(7)	0.0023(9)	0.0035(8)
O13-600	0.041(4)	0.013(3)	0.030(3)	0.012(2)	0.004(3)	0.008(2)
O14-25	0.052(1)	0.0096(8)	0.0163(9)	0.0077(7)	0.0033(9)	0.0032(8)
O14-600	0.040(4)	0.017(3)	0.037(3)	0.015(3)	0.015(3)	0.013(3)
O15-25	0.020(1)	0.048(1)	0.0156(9)	0.015(1)	-0.0052(8)	-0.0206(9)
O15-600	0.014(3)	0.028(3)	0.030(3)	0.007(3)	-0.001(2)	-0.007(2)
X^P_D -25	0.016(1)	0.013(1)	0.009(1)	0.0039(8)	0.0020(7)	0.0034(8)
X^P_D -600	0.015(4)	0.023(4)	0.015(4)	0.006(3)	0.004(3)	0.006(3)

Таблица 65. Основные межатомные расстояния (Å) в структуре астрофиллита (A25) и его ВТ-модификации (A600).

A25		A600	A25		A600
*M*1-O6	2.145(2)	2.151(6)	*D*-O2	1.811(2)	1.952(7)
*M*1-O2	2.154(2)	2.153(6)	*D*-O9	1.954(2)	1.924(5)
*M*1-O5	2.167(2)	2.082(4)	*D*-O12	1.957(2)	1.933(5)
*M*1-O3	2.177(2)	2.206(4)	*D*-O11	1.962(3)	1.926(6)
*M*1-O7	2.195(2)	2.215(4)	*D*-O15	1.964(3)	1.950(5)
*M*1-O1	2.219(2)	2.303(4)	*D*-X^P_D	2.100(4)	1.982(2)
*M*1-O	2.176	2.185	*D*-φ	1.958	1.945
*M*2-O5	2.085(2)	1.933(6)	*T*1-O15	1.599(2)	1.579(4)
*M*2-O7	2.092(2)	2.0723(6)	*T*1-O11	1.601(2)	1.591(6)
*M*2-O5	2.126(2)	1.978(6)	*T*1-O1	1.625(2)	1.647(7)
*M*2-O6	2.183(2)	2.271(4)	*T*1-O13	1.634(2)	1.612(6)
*M*2-O7	2.208(2)	2.226(4)	*T*1-O	1.615	1.607
*M*2-O2	2.244(2)	2.132(4)			
*M*2-O	2.156	2.102	*T*2-O13	1.616(2)	1.610(5)
			*T*2-O3	1.617(2)	1.628(7)
*M*3-O1	2.106(2)	2.089(6)	*T*2-O8	1.630(2)	1.617(5)
*M*3-O4	2.107(2)	1.979(4)	*T*2-O10	1.637(2)	1.624(5)
*M*3-O3	2.115(2)	2.127(6)	*T*2-O	1.625	1.620
*M*3-O6	2.133(2)	2.201(4)			
*M*3-O4	2.173(2)	2.041(4)	*T*3-O14	1.615(2)	1.609(5)
*M*3-O2	2.229(2)	2.147(4)	*T*3-O6	1.631(2)	1.638(7)
*M*3-O	2.144	2.097	*T*3-O10	1.642(2)	1.628(5)
			*T*3-O8	1.643(2)	1.623(5)
*M*4-O4 × 2	2.078(2)	1.951(6)	*T*3-O	1.632	1.624

*M*4-O1× 2	2.142(2)	2.093(3)			
*M*4-O3 × 2	2.163(2)	2.133(4)	*T*4-O12	1.599(2)	1.590(6)
*M*4-O	2.128	2.059	*T*4-O9	1.601(2)	1.585(5)
			*T*4-O7	1.627(2)	1.635(7)
*A*a-O11	2.857(2)	2.828(4)	*T*4-O14	1.630(2)	1.615(6)
*A*a-O15	2.859(2)	2.958(4)	*T*4-O	1.614	1.606
*A*a-O12	2.861(2)	2.836(4)			
*A*a-O9	2.870(1)	3.031(4)	*B*-O12	2.590(2) × 2	2.660(4) × 2
*A*a-X^{P}_{D}	3.115(1)	3.213(3)	*B*-O15	2.590(2) × 2	2.416(4) × 2
*A*a-O14	3.378(3)	3.104(7)	*B*-O9	2.596(2) × 2	2.455(5) × 2
*A*a-O14	3.416(3)	3.441(7)	*B*-O11	2.613(2) × 2	2.724(4)
*A*a-O13	3.433(3)	3.275(7)	*B*-X^{P}_{D}	2.6876 (1)× 2	2.6644(2) × 2
*A*a-O13	3.433(3)	3.485(7)	*B*-φ	2.615	2.584
*A*a-O8	3.598(1)	3.356(4)			
*A*a-O10	3.625(1)	3.352(4)			
*A*a-O10	3.688(1)	3.507(4)			
*A*a-O8	3.742(1)	3.771(4)			
*A*a-φ	3.298	*A*-φ	3.243		
*A*b-X^{P}_{D}	2.19(2)				
*A*b-O11	2.39(2)				
*A*b-O12	2.39(2)				
*A*b-O9	2.42(2)				
*A*b-O15	2.42(2)				
*A*b-O17w	2.03(6)				
*A*b-φ	2.31				

Таблица 66. Параметры Мессбауэровских спектров астрофиллита (A25 и A25-2) и его высокотемпературной модификации (A700 иA700-2).

	δ_0 (mm/s)	δ_1	Компонент	Δ (mm/s)	σ_Δ (mm/s)	Rel. Area (%)
A25						
Fe^{2+}	1.158	0.020	Компонент 1	2.380	0.362	97
			Компонент 2	2.380	0.349	
Fe^{3+}	0.423	0*	Компонент 1	0.692	0.377	3
A700						
Fe^{3+}	0.400	0*	Компонент 1	0.961	0.470	67
Fe^{3+}	0.371	0*	Компонент 1	1.633	0.460	33
A25-2						
Fe^{2+}	1.083(49)	0.028(19)	Компонент 1	2.07(28)	0.19(14)	76(1)
			Компонент 2	2.447(68)	0.144(45)	
Fe^{3+}	0.411(32)	-0.050(86)	Компонент 1	0.382(49)	0.12(12)	21(1)
			Компонент 2	0.9(11)	0.61(68)	
Fe^{3+}	0.601(34)	0*	Компонент 1	1.698(79)	0.0(27)	3(1)
A700-2						
Fe^{3+}	0.3060(45)	0*	Компонент 1	0.712(13)	0.370(35)	25(7)
Fe^{3+}	0.368(14)	0*	Компонент 1	1.51(20)	0.63(14)	75(7)

Таблица 67. Геометрические параметры, полученные из уточнений структур астрофиллита и его ВТ-модификации*.

	*M*1	*M*2	*M*3	*M*4
t_{oct} (Å)[a]	2.44 → 2.35	2.42 → 2.27	2.42 → 2.29	2.38 → 2.30
Ψ (°)[b]	55.90 → 57.50	55.85 → 57.30	55.65 → 57.55	56.00 → 57.10
V (Å^3)[c]	13.354→ 13.346	13.032→ 11.834	12.825→ 11.835	12.556→ 11.374

D.i.[d]	0.00957→ 0.02582	0.02564→ 0.05122	0.01775→ 0.02914		0.01549→ 0.03504
Q.e.[e]	1.0193→ 1.0288	1.0180→ 1.0345	1.0155→ 1.0272		1.0153→ 1.0169
	*T*1	*T*2	*T*3		*T*4
V (Å^3)	2.153→ 2.124	2.197→ 2.176	2.229→ 2.190		2.152→ 2.121
D.i.	0.00920→ 0.01385	0.00526→ 0.00376	0.00598→ 0.00512		0.00875→ 0.01166
Q.e.	1.0023→ 1.0025	1.0012→ 1.0017	1.0017→ 1.0030		1.0023→ 1.0019
< Si-O-Si (°)[f]	< Si1-O13-Si2 = 142.66→ 140.88	< Si2-O10-Si3 = 138.77→ 137.04	< Si3-O14-Si4 = 143.37→ 140.79		-
D	*D*	*A*	*A*	*B*	*B*
D-O2 (Å)	1.811→ 1.952,	< O15-*A*-O8 (°)	85.58→ 85.21	< O9-*B*-O15 (°)	56.25→ 55.22
D-X^P_D (Å)	2.100→ 1.982	O10-O10, (Å)	4.226→ 4.097	O9-O15, (Å)	3.575→ 3.490
Q.e.	1.0194→ 1.0095	O9-O15, (Å)	4.449→ 4.450	O11-O12 (Å)	3.574→ 3.545
V (Å^3)	9.751→ 9.668	*V* (Å^3)	76.900→ 73.018	*V* (Å^3)	34.295→ 32.963
D.i.	0.02594→ 0.00857	D.i.	0.08995→ 0.07062	D.i.	0.01106→ 0.04599

* - первое значение для астрофиллита, второе для его высокотемпературной модификации (через →)
a – толщина октаэдра (t_{oct}), b – степень уплощения октаэдра (угол), c – объём полиэдра, d – Индекс искажения, e - квадратичное удлинение, f – Si-O-Si угол (см. Sokolova, 2012).

Таблица 68. Локальный баланс валентностей* для анионных позиций O4, O5 и X^P_D для астрофиллита (A25) и его BT-модификации (A600).

	Атом	*M*1	*M*2	*M*3	*M*4	∑
A25	O4	-	-	0.36, 0.30	0.40	1.06
	O5	0.31	0.39, 0.35	-	-	1.05
A600	O4	-	-	0.55, 0.47	0.60	1.62
	O5	0.88	0.45, 0.59	-	-	1.61
	Site	*D*	*A*	*B*		
A25	X^P_D**	0.40 × 2	0.05 × 2	0.08 × 2		1.06
A600	X^P_D**	0.62× 2	0.15 × 2	0.05 × 2		1.64

* параметры валентностей связей взяты согласно Brown, 2009, *M*1-4 = Fe^{2+} для астрофиллита и Fe^{3+} для высокотемпературной модификации, заселённости позиций *D*, *A* и *B* согласно табл. 63.

** X^P_D = F for A25 and O for A600.

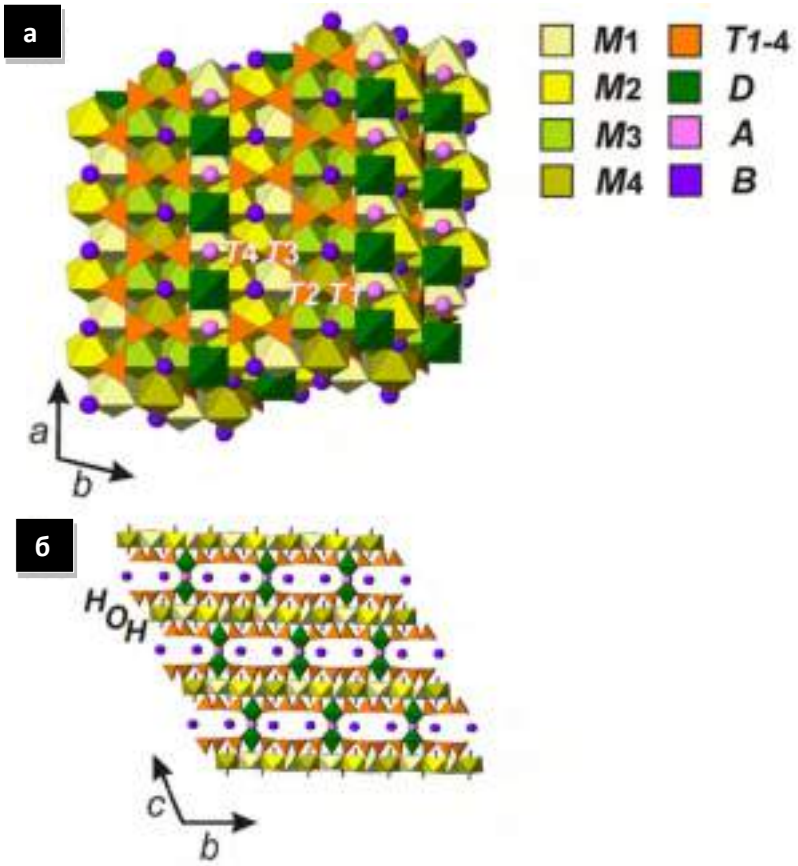


Рис. 52. Кристаллическая структура астрофиллита: (а) в плоскости слоя и (б) вдоль направления чередования *HOH* блоков.

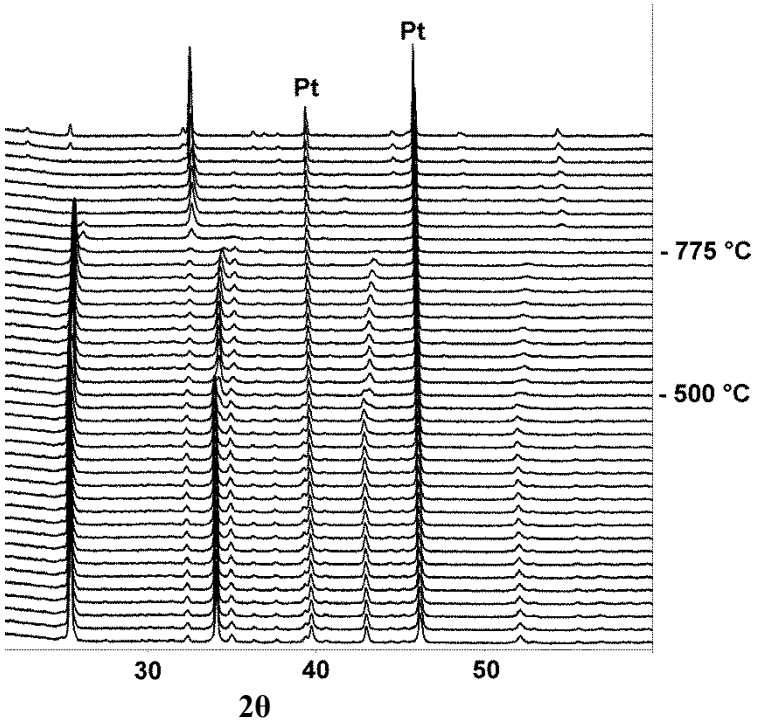


Рис. 53. Рентгенограммы астрофиллита при нагревании в атмосфере воздуха (интервал 25-1000 ºС, шаг 25 ºС)

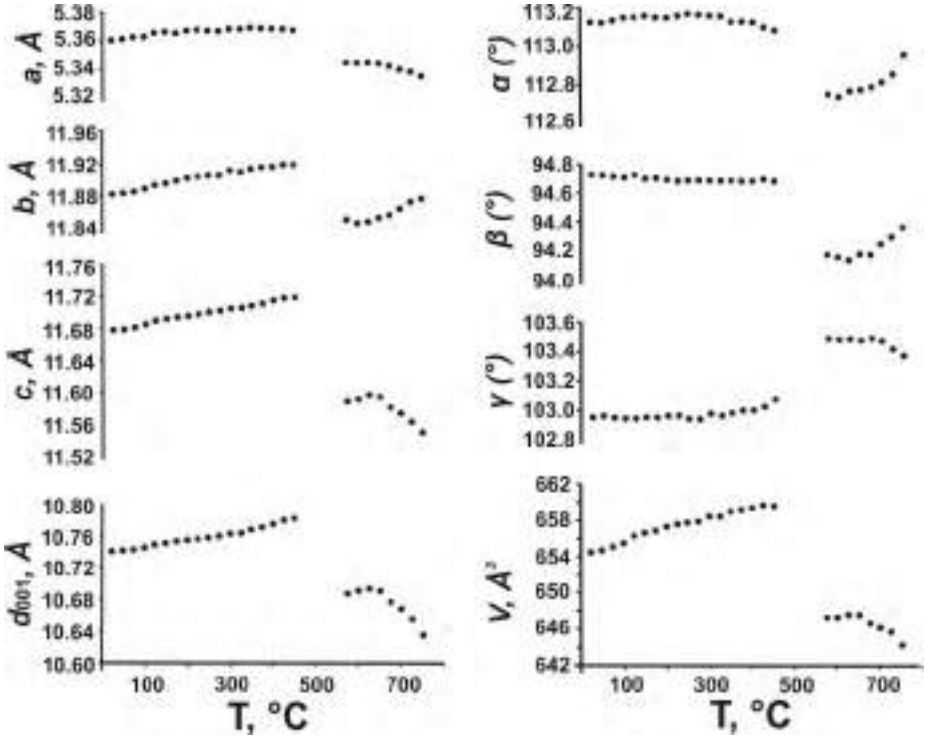


Рис. 54. Зависимости параметров элементарной ячейки и расстояния d_{001} астрофиллита от температуры (погрешности находятся в пределах символов).

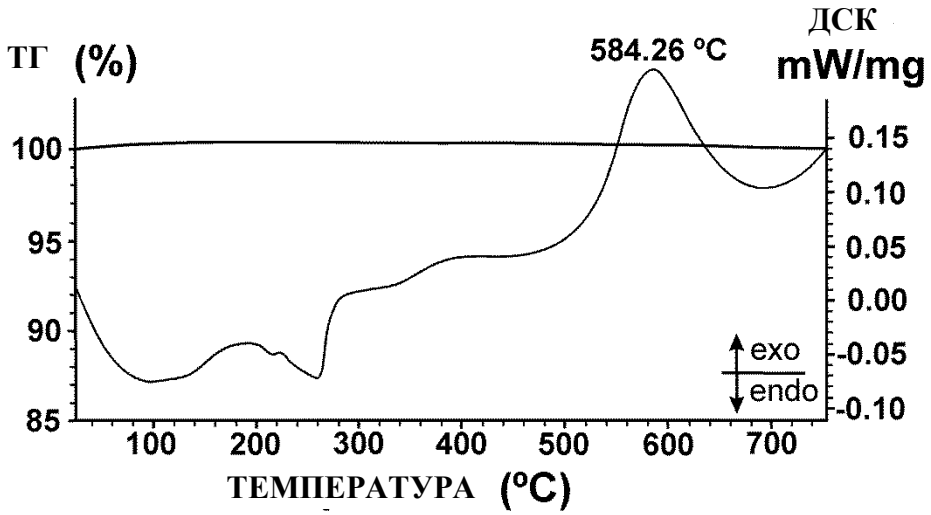


Рис. 55. ДСК и ТГ кривые астрофиллита.

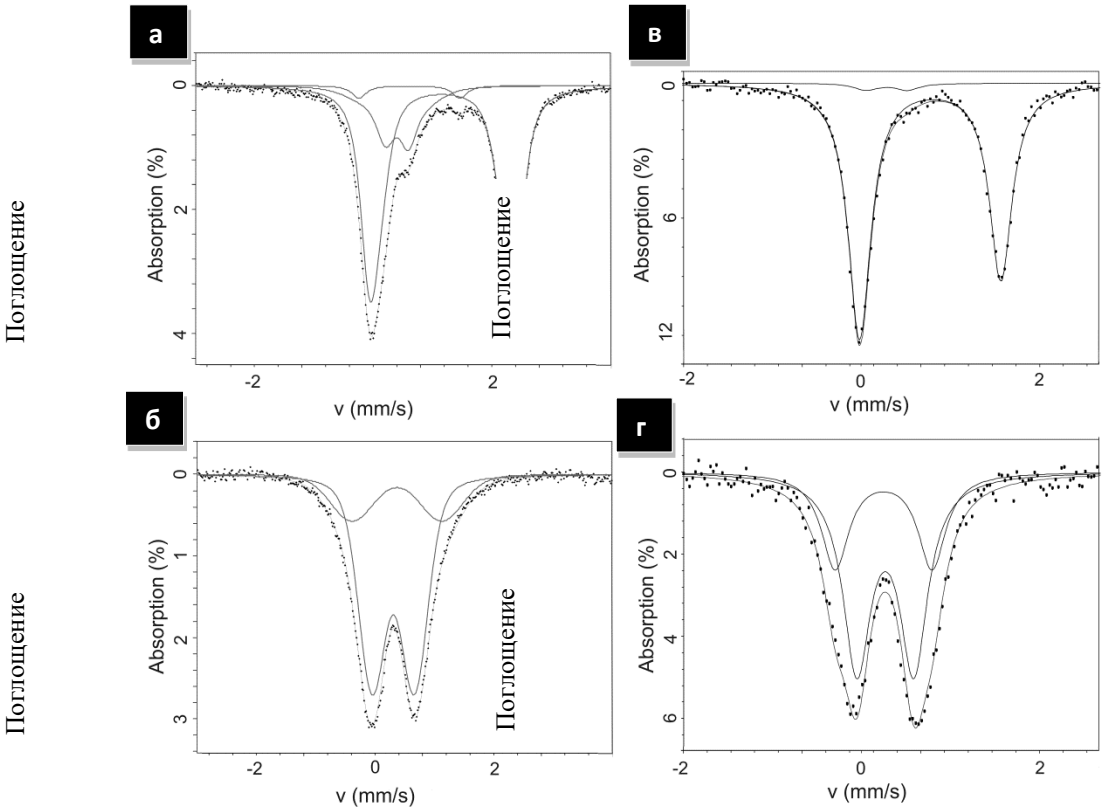


Рис. 56. Мессбауэровский спектр астрофиллита А25-2 (а), и его ВТ-модификации А700-2 (б), А25 (в) А700 и его ВТ-модификации (г).

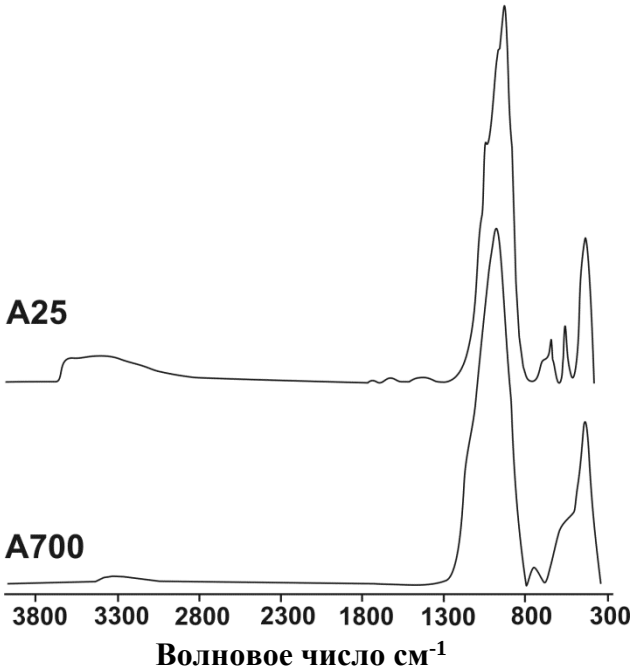


Рис. 57. ИК- спектр астрофиллита (А25) и его ВТ-модификации (А700).

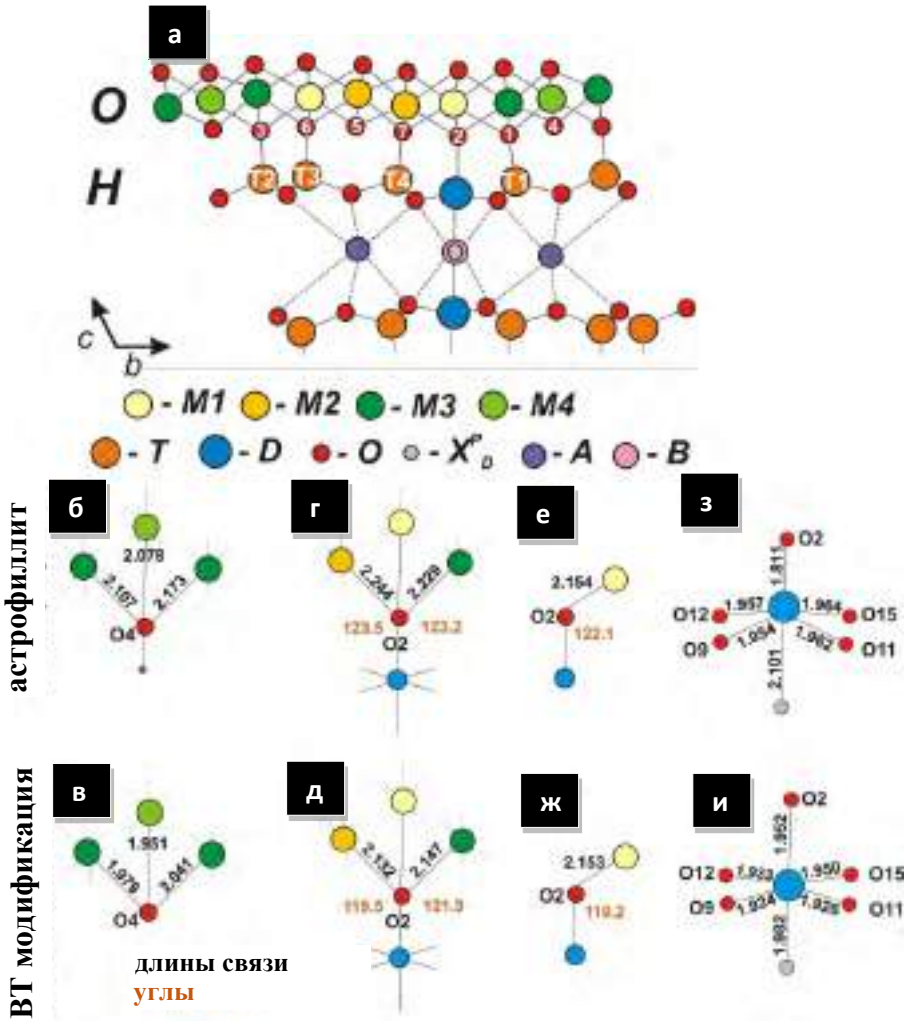


Рис. 58. Атомическая модель структуры астрофиллита (а), *M*-O расстояния и *M*1-O2-*D* углы для астрофиллита (б, г, е) и его ВТ-модификации (в, д, ж); длины связей в $D\varphi_6$ октаэдре для астрофиллита (з) и его ВТ- модификации (и).

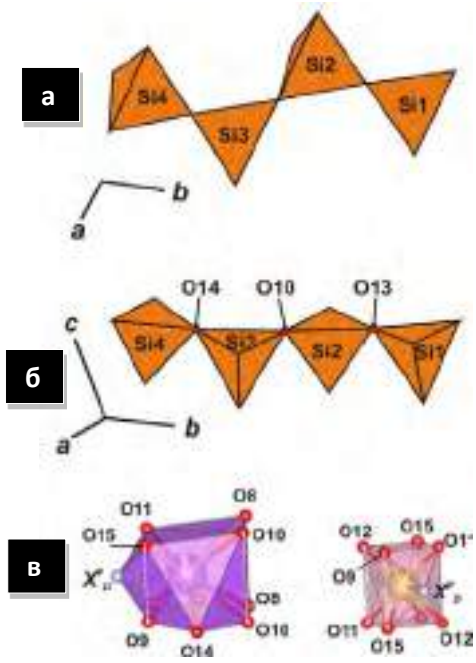


Рис. 59. $[T_4O_{12}]^{8-}$ пепочки (а, б) и$A\varphi_{13}$, $B\varphi_{10}$ полиэдры (в).

4.2. Высокотемпературная кристаллохимия бафертисита, $Ba_2Fe^{2+}_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$

Бафертисит, $Ba_2Fe^{2+}_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$, относится к большому семейству гетерофиллосиликатов (или титаносиликатов со слоистым типом кристаллической структуры) (Ferraris et al., 2008; Lin et al., 2011). Кристаллическая структура бафертисита состоит из блоков, представленных октаэдрическими (*O*) слоями, сложенными октаэдрами MO_6 (*M* = Fe, Mn, Mg и Na), которые заключены между двумя гетерополиэдрическими (*H*) слоями, образованными группами Si_2O_7 и октаэдрами TiO_6 при соотношении Ti:Si = 1:2 (рис. 60). В кристаллической структуре бафертисита два *HOH* блока соединены слоем катионов Ba^{2+} (Cámara et al., 2016). Впервые бафертисит был описан как широко распространенный гидротермальный минерал в железорудном месторождении Баян-Обо, Китай и с тех пор был описан в щелочных комплексах Гремяха-Вырмес (Кольский п-ов, Россия) и Дара-и-Пиоз (Таджикистан) (Cámara et al., 2016; Семенов и др., 1959; Лыкова и др., 2010). Уточнение кристаллической структуры минерала было выполнено несколькими группами исследователей (Cámara et al., 2016; Гуань и др., 1963; Ferraris et al., 1996; Yang et al., 1999). Бафертисит относится к минералам супергруппы сейдозерита (Sokolova, Cámara, 2017). С кристаллохимической точки зрения данные минералы близки к филлосиликатам, (Ferraris et al., 1996, 2008), поскольку кристаллические структуры обоих групп сложены из смешанных октаэдро-тетраэдрических слоев. Данная особенность важна в контексте наших исследований, поскольку известно, что слоистые Fe^{2+}-содержащие минералы испытывают окисление железа и депротонирование при повышенной температуре как это было показано для Fe-обогащенного флогопита (Russell et al., 1999; Chon et al., 2006; Ventruti et al., 2008; Zema et al., 2010), иллита (Murad et al., 1996), биотита (Güttler et al., 1989) и вермикулита (Veith et al., 1974)).

Кристаллическая структура бафертисита, во многом, близка к структуре астрофиллита, $K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$, поскольку обе они сложены из *HOH* блоков с щелочными и щелочноземельными катионами в межслоевом пространстве. В тоже время кристаллические структуры бафертисита и астрофиллита различны по принципу соединения соседних *HOH* блоков: в бафертисите *HOH* блоки разделены слоями катионов Ba, в то время как в астрофиллите *HOH* блоки соединены через вершины октаэдров $Ti\varphi_6$ (φ = O, OH, F), т.е. образуют связи Ti-φ-Ti вдоль направления перпендикулярного слоистости (Piilonen et al., 2003; Sokolova et al., 2017). Помимо этого, бафертисит и астрофиллит отличаются топологией октаэдрических слоев (рис. 60). Однако с точки зрения настоящего исследования, бафертисит, и астрофиллит близки химически, так как: 1) Fe^{2+} - основной

катион октаэдрического слоя и 2) некоторые атомы кислорода октаэдрического (*O*) слоя протонированы. Эти черты указывают на то, что бафертисит, по аналогии с астрофиллитом (Zhitova et al., 2017a) , может испытывать окисление железа и депротонирование при нагревании.

Образец бафертисита (обозначенный как BaFeTi25), изученный в ходе работы, происходит из щелочного комплекса Дара-и-Пиоз (Таджикистан). Для получения высокотемпературной модификации образцы бафертисита прокаливали в муфельной печке при следующем режиме: нагрев до 600 °C в течение 30 минут, прокалка при 600 °C в течение 60 минут с последующим охлаждением до комнатной температуры. Прокаленные образцы обозначены как BaFeTi600.

Химический состав бафертисита был определен с помощью сканирующего электронного микроскопа S3400N, оснащенного анализатором AzTec Energy 350, работающим в режиме энергодисперсионного спектрометра при условиях U = 20 кВ, I = 1.5 нА, размер пучка 5 μm. Усредненные данные электронно-зондового микроанализа даны в таблице 69. Расчет химических формул проводился по данным электронно-зондового микроанализа и Мессбауэровской спектроскопии на основании Si = 4 apfu. Химические формулы бафертисита и его высокотемпературной модификации следующие $Ba_{2.09}(Fe^{2+}_{2.79}Fe^{3+}_{0.17}Mn_{1.03}Na_{0.01})(Ti_{1.98}Na_{0.07}Zr_{0.03})(Si_2O_7)_2O_2(OH_{1.25}O_{0.75})(F,OH)_2$ и $Ba_{2.09}(Fe^{2+}_{1.81}Fe^{3+}_{1.15}Mn_{1.03}Na_{0.01})(Ti_{1.98}Na_{0.07}Zr_{0.03})(Si_2O_7)_2O_2(OH_{0.28}O_{1.72})(F,OH)_2$, соответственно. Основное отличие данных химических формул заключается в степени окисления Fe и степени протонирования атомов кислорода.

Высокотемпературная терморентгенография бафертисита была выполнена на воздухе в температурном интервале 25–1000 °C с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV (излучение Cu$K\alpha_{1+2}$, 40 кВ/30 мА, геометрия Брэгг-Брентано, детектор PSD D-Tex Ultra), оснащенного высокотемпературной камерой Rigaku HT 1500. Кремний использовался в качестве внешнего стандарта. Шаг по температуре и скорость нагрева составляли 25 °C и 4 °/мин. Параметры элементарной ячейки уточнялись для рентгенограмм, записанных при различных температурах, методом Ритвельда с использованием программы Topas 4.2 (Bruker AXS, 2009). При этом координаты, заселенности и параметры изотропного смещения атомов были зафиксированы. При уточнении была использована опубликованная ранее модель кристаллической структуры бафертисита (Cámara et al., 2016). Нейтральные факторы рассеяния были использованы для всех атомов. Фон моделировался полиномом Чебышева 20го порядка. Уточнение методом Ритвельда проводилось с учетом текстурирования образца вдоль направления [001]. Результаты уточнения параметров элементарной ячейки даны в таблице 70. Параметры

элементарной ячейки уточнялись в интервале температур 25-525 °C, поскольку при температуре свыше 525 °C интенсивность рефлексов существенно снизилась. В температурном интервале 550-700 °C было определено только межслоевое расстояние, т.е. значение $d_{002}/2$. Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры показывает расширение кристаллической структуры бафертисита в температурном интервале 25-450 °C. Параметры элементарной ячейки, уточненные для рентгенограмм, записанных при T = 475, 500 и 525 °C свидетельствуют об изменении характера термического поведения бафертисита при температуре свыше 450 °C (рис. 61). Коэффициенты термического расширения рассчитывались в программе TTT путем аппроксимации второго порядка для зависимостей параметров элементарной ячейки от температуры в интервале 25–450 °C (Belousov et al., 2007; Bubnova et al., 2013). Визуализация фигур термического расширения выполнена в программе TEV (Langreiter and Kahlenberg, 2014).

Мессбауэровские спектры бафертисита (BaFeTi25) и его высокотемпературной модификации (BaFeTi600) были записаны с использованием спектрометра SM-1201 и источника ^{57}Co(Rh) при комнатной температуре. Калибровка спектрометра производилась с помощью металлического железа. Содержание железа в пробе составляло < 5 мг/см^2. Спектры аппроксимировались с помощью кривых Лоренца. Мессбауэровские спектры бафертисита (BaFeTi25) и его высокотемпературной модификации (BaFeTi600) представлены на рисунке 62; соответствующие параметры даны в таблице 71. Спектр бафертисита содержит компоненты, отвечающие Fe^2 и Fe^{3+} в октаэдрическом окружении с преимущественно двухвалентным железом ($Fe^{3+}/\Sigma Fe$ = 0.06), что хорошо согласуется с предыдущими публикациями (Cámara et al., 2016; Shino et al., 1998). На спектре высокотемпературной модификации бафертисита проявлены те же компоненты, однако, соотношение $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ гораздо выше и составляет 0.39.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) были выполнены с использованием прибора Netzsch STA 449 F3 в диапазоне температур 30-1000 °C со скоростью нагрева 10 °C мин$^{-1}$, потоке газа 20 мл/мин при нагреве в Ar-O атмосфере. Кривые ДСК и ТГА показаны на рисунке 63. Первый эффект обнаружен при T = 316 °C и сопровождается потерей массы 2.73 %. Интерпретация данного эффекта затруднительна, поскольку он не отражается на параметрах элементарной ячейки и может быть связан с примесной фазой. Второй эффект обнаруживается при T = 537 °C и соответствует окислению железа, потеря массы, связанная с этим эффектом, соответствует депротонированию. Эффекты, происходящие при температуре свыше 800 °C вызваны разложением минерала.

Из проведенных исследований можно сделать вывод, что при нагревании бафертисита происходят процессы, связанные с окислением железа и депротонированием, которые начинаются при температуре 450 °C. Окисление железа регистрируется по: (а) изменению термического поведения бафертисита при температуре свыше 450 °C (рис. 61) и (б) присутствию широко экзотермического эффекта, происходящего с потерей массы при T ~ 537 °C (рис. 63). Окисление железа однозначно подтверждается Мессбауэровской спектроскопией (рис. 62), которая свидетельствует об окислении 33 % Fe^{2+} при прокалке свыше 600 °C. При температуре свыше 525 °C высокотемпературная (окисленная) модификация характеризуется одновременным сокращением интенсивности рефлексов на рентгенограмме и их сдвигом в высокоугловую область. Сильное сокращение интенсивности рефлексов не позволило задействовать монокристальную рентгеновскую дифракцию, которая потенциально могла предоставить более детальные данные по структурным изменениям. В целом объемное термическое расширение бафертисита уменьшается с температурой (табл. 72). Анализ коэффициентов термического расширения показывает, что коэффициенты α_{22} и α_{33} практически не изменяются с ростом температуры, в то время как α_{11} = 6.6 $°C^{-1}$ при T = 100 °C и α_{11} = -3.4 $°C^{-1}$ при T = 500 °C. Скорее всего, сокращение α_{11} является отражением сокращения высоты октаэдрического (O) слоя, за счет укорачивания длин связей Fe-O и уплощения октаэдров MO_6 в следствии окисления железа (Zhitova et al., 2017a; Zhitova et al., 2019).

Таким образом, термическое поведение бафертисита (Zhitova et al., 2017b) сходно с таковым для астрофиллита (Zhitova et al., 2017a) по: (а) температуре перехода в высокотемпературную модификацию, которая составляет 450 °C для бафертисита и 500 °C для астрофиллита; (б) резкому сокращению (или изменению зависимости) параметров элементарной ячейки, сопровождающему переход в высокотемпературную фазу; (в) наличию экзотермического эффекта, соответствующего окислению железа, при 537 °C для бафертисита и 584 °C для астрофиллита и (г) эволюции Мессбауэровского спектра в сторону увеличения содержания трехвалентного железа после прокалки. Однако, существенное отличие между высокотемпературной модификацией астрофиллита и бафертисита заключается в их степени кристалличности: в случае с астрофиллитом интенсивность рефлексов практически не менялась при переходе от астрофиллита к высокотемпературной модификации; для высокотемпературной модификации бафертисита было обнаружено существенное сокращение интенсивности и уширение рефлексов по сравнению с бафертиситом. Это свидетельствует о том, что для бафертисита окисление железа не приводит к образованию стехиометричной (сбалансированной по зарядам) высокотемпературной модификации в противоположность астрофиллиту. Основным

требованием, при котором может быть получена стехиометричная высокотемпературная (и полностью окисленная) фаза, является равное количество положительных зарядов, получаемых за счет окисления железа (Fe^{2+}→Fe^{3+}) и отрицательных зарядов, получаемых при депротонировании ($(OH)^-$→O^{2-}), которое также может сопровождаться дефторированием (F^-→O^{2-}). Например, астрофиллит, как правило, содержит около 5 ф.е. Fe^{2+} (и 2 ф.е. Mn, Mg и Na), окисление такого количества железа компенсируется: (а) депротонированием $4(OH)^-$ → $4O^{2-}$ и (б) дефторированием $(F,OH)^-$→ O^{2-} (Zhitova et al., 2017a). Экспериментально определенная химическая формула бафертисита, использованного в настоящем исследовании $Ba_{2.09}(Fe^{2+}_{2.79}Fe^{3+}_{0.17}Mn_{1.03}Na_{0.01})(Ti_{1.98}Na_{0.07}Zr_{0.03})(Si_2O_7)_2O_2(OH_{1.25}O_{0.75})(F,OH)_2$. На основании чего можно заключить, что $1.25(OH)^-$ не может компенсировать заряд, получаемый в результате окисления $2.79Fe^{2+}$. Более того, дефторирование бафертисита, скорее всего, невозможно, из-за отсутствия прямых связей между октаэдрами $Ti\varphi_6$ (т.е. связей Ti-φ-Ti), что приводит к более слабой связанности между соседними слоями и делает структурную конфигурацию менее гибкой в сравнении с астрофиллитом (рис. 64). В результате чего стехиометричная высокотемпературная модификация не может быть получена для бафертисита с химическим составом как указано выше. Однако гипотетически, стехиометричная высокотемпературная модификация может быть получена для других образцов бафертисита у которых, содержание Fe^{2+} равно содержанию $(OH)^-$, например такого состава, который был определен для бафертисита в работе Камара с соавторами (2014b):

$(Ba_{1.9}Na_{0.1})(Fe^{2+}_{1.8}Mn^{2+}_{1.6}Fe^{3+}_{0.4}Zr_{0.1})(Ti_{1.9}Nb_{0.1})(Si_2O_7)_2O_2(OH_{1.8}F_{0.2})F_2$ (Cámara et al., 2014b).

Таблица 69. Химический состав бафертисита.

Оксид (мас. %)	BaFeTi25	BaFeTi600	Стандарт	Элемент (ф.е.)	BaFeTi25	BaFeTi600
BaO	30.33		BaF_2	Ba	2.09	
				Σ	2.09	
FeO[1]	19.01	12.30	FeS_2	Fe^{2+}	2.79	1.81
Fe_2O_3[1]	1.29	8.72	FeS_2	Fe^{3+}	0.17	1.15
MnO	6.95		Mn	Mn	1.03	
Na_2O	0.03		NaCl	Na	0.01	
				Σ	4.00	
TiO_2	14.99		Ti	Ti	1.98	
Nb_2O_5	0.92		Nb	Nb	0.07	
ZrO_2	0.37		Zr	Zr	0.03	
				Σ	2.08	
SiO_2	22.79		SiO_2	Si	4.00	
				Σ	4.00	
F	3.24		BaF_2	F	1.80	
H_2O[2]	1.24	0.24		OH	1.45	0.28
O	1.14	2.61		O	0.75	1.72
F=O	1.36					
Всего	100.94	102.13				

1 – рассчитано на основании данных Мессбауэровской спектроскопии; 2 – рассчитано по балансу зарядов.

Таблица 70. Параметры элементарной ячейки и межслоевые расстояния бафертисита при повышении температуры.

T, °C	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*α*, °	*β*, °	*γ*, °	*V*, Å^3	d_{001}[1], Å
	Бафертисит							
25	10.6820(7)	13.7656(9)	11.7402(8)	90.355(5)	112.233(5)	89.989(6)	1598.0(2)	5.423(2)
50	10.6831(7)	13.7703(9)	11.7426(8)	90.333(5)	112.229(5)	89.979(6)	1599.0(2)	5.426(1)
75	10.6866(7)	13.7743(9)	11.7460(9)	90.321(5)	112.236(5)	89.981(6)	1600.4(2)	5.426(2)
100	10.6880(7)	13.7775(9)	11.7482(8)	90.313(5)	112.233(5)	89.977(6)	1601.3(2)	5.428(2)
125	10.6912(7)	13.7834(9)	11.7539(8)	90.295(5)	112.240(5)	89.977(6)	1603.2(2)	5.426(2)
150	10.6917(7)	13.7865(9)	11.7548(8)	90.279(5)	112.241(5)	89.987(6)	1603.7(2)	5.429(2)
175	10.6973(7)	13.7913(9)	11.7602(8)	90.275(5)	112.243(5)	89.970(6)	1605.9(2)	5.430(2)
200	10.6972(7)	13.7961(9)	11.7613(8)	90.254(5)	112.245(5)	89.972(6)	1606.5(2)	5.432(2)
225	10.7001(7)	13.8004(9)	11.7658(8)	90.256(5)	112.248(5)	89.980(6)	1608.0(2)	5.431(2)
250	10.7018(7)	13.8034(9)	11.7676(9)	90.247(5)	112.241(5)	89.968(6)	1609.0(2)	5.434(2)
275	10.7046(7)	13.8085(9)	11.7717(8)	90.226(5)	112.259(5)	89.988(6)	1610.4(2)	5.434(2)
300	10.7082(7)	13.8148(9)	11.7766(8)	90.215(5)	112.258(5)	89.975(6)	1612.3(2)	5.437(1)
325	10.7085(7)	13.817(1)	11.7757(8)	90.205(6)	112.263(5)	89.986(5)	1612.4(2)	5.438(2)
350	10.7114(8)	13.821(1)	11.7791(9)	90.183(6)	112.275(5)	89.983(7)	1613.7(2)	5.437(2)
375	10.7136(8)	13.829(1)	11.781(1)	90.168(7)	112.283(6)	89.985(7)	1615.1(2)	5.438(2)
400	10.7174(9)	13.837(1)	11.786(1)	90.159(7)	112.308(6)	89.984(6)	1617.0(2)	5.436(2)
425	10.718(1)	13.842(1)	11.788(1)	90.146(9)	112.323(6)	89.991(8)	1617.8(3)	5.439(2)
450	10.714(1)	13.845(2)	11.788(2)	90.16(1)	112.362(7)	90.00(1)	1617.2(4)	5.440(2)
	Частично окисленная модификация бафертисита							
475	10.716(1)	13.850(2)	11.793(2)	90.012(2)	112.422(8)	89.982(3)	1618.0(4)	5.440(3)
500	10.712(2)	13.860(3)	11.796(3)	90.023(4)	112.48(1)	89.971(6)	1618.3(7)	5.441(2)
525	10.711(4)	13.873(5)	11.804(4)	90.041(6)	112.56(2)	89.963(6)	1620(1)	5.448(2)

	Высокотемпературная модификация бафертисита								
550	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.		н.р.	н.р.	н.р.	5.380(9)
575	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.		н.р.	н.р.	н.р.	5.340(7)
600	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.		н.р.	н.р.	н.р.	5.343(7)
625	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.		н.р.	н.р.	н.р.	5.335(6)
650	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.		н.р.	н.р.	н.р.	5.325(7)
675	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.		н.р.	н.р.	н.р.	5.324(3)
700	н.р.	н.р.	н.р.	н.р.		н.р.	н.р.	н.р.	5.306(5)

1 – рассчитано исходя из позиции базального рефлекса (002),
Н.р. – не рассчитывалось.

Таблица 71. Параметры Мессбауэровских спектров бафертисита.

Образец	Fe	Полуширина (мм/с)	Изомерный сдвиг (мм/с)	Квадрупольное расщепление (мм/с)	$Fe^{3+}/\Sigma Fe$	χ^2
BaFeTi25	Fe^{2+}	0.458	1.131	2.003	0.06	1.16
	Fe^{3+}	0.336	0.585	0.915		
BaFeTi600	Fe^{2+}	0.489	1.126	2.025	0.39	0.95
	Fe^{3+}	0.772	0.5	1.052		

Таблица 72. Коэффициенты термического расширения/сжатия для бафертисита в сравнении с таковыми для астрофиллита.

	Бафертисит					Астрофиллит[1]
T, °C	100	200	300	400	500	300
α_{11}	6.6	5.5	3.0	-0.1	-3.4	-0.8
α_{22}	16.7	16.3	16.8	17.7	18.9	10.5
α_{33}	9.5	9.1	9.2	9.4	9.7	6.7
μ_{a1}	81.5	64.2	56.3	54.5	54.2	30.6
μ_{b2}	45.4	36.0	30.6	27.4	25.2	65.4
μ_{c3}	59.5	52.7	46.5	43.1	41.0	44.9
α_a	9.4(7)	8.6(3)	7.7(4)	6.8(8)	6(1)	1.5(3)
α_b	11.6(5)	13.0(2)	14.4(3)	15.8(6)	17.1(8)	6.7(3)
α_c	11.4(5)	10.4(2)	9.5(3)	8.5(6)	7.5(9)	8.1(3)
α_α	-5.6(4)	-5.5(2)	-5.3(2)	-5.1(4)	-5.0(7)	-2.0(2)
α_β	-0.4(4)	1.4(2)	3.2(2)	5.0(5)	6.8(7)	-0.6(2)
α_γ	-0.8(3)	0.0(1)	0.8(2)	1.5(3)	2.3(5)	3.2(4)
α_V	32.8(1)	30.9(5)	29.0(6)	27(1)	25(2)	16.4(5)

[1] Zhitova et al., 2017a

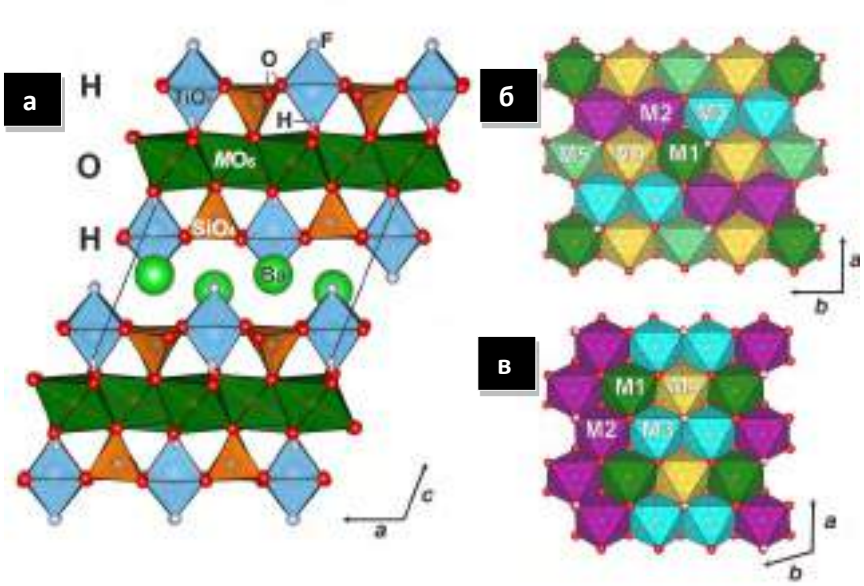


Рис. 60. Кристаллическая структура бафертисита, в которой два *HOH* блока разделены слоем атомов Ba (а); топология октаэдрического (*O*) слоя в бафертисите (б) и топология октаэдрического слоя в астрофиллите (в).

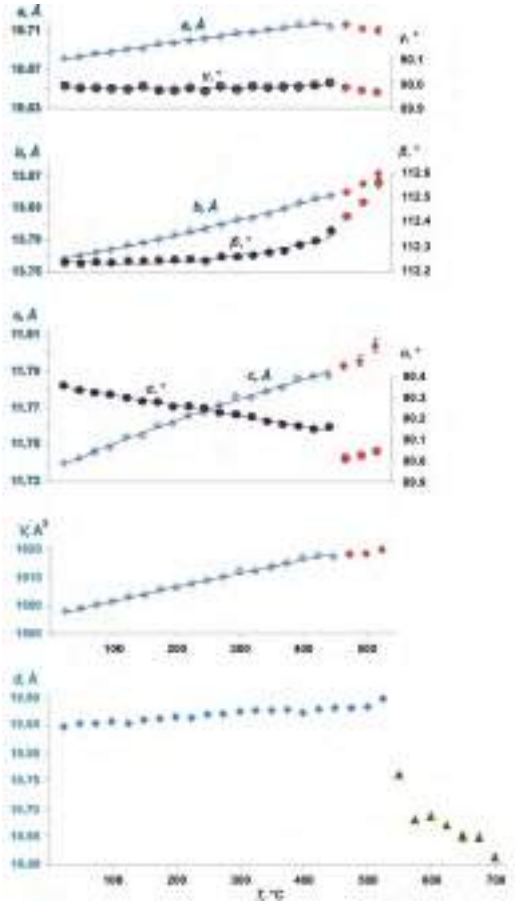


Рис. 61. Эволюция параметров элементарной ячейки и межслоевого расстояния d_{001} бафертисита с ростом температуры (погрешности в переделах размера символа (в основном) или показаны).

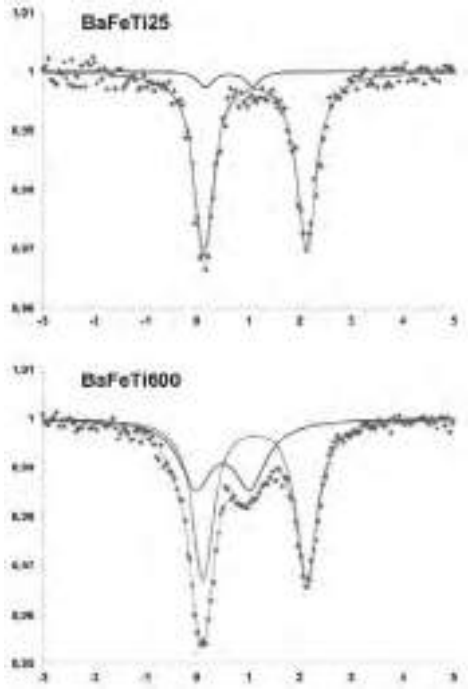


Рис. 62. Мессбауэровский спектр бафертисита (BaFeTi25) и его высокотемпературной модификации (BaFeTi600).

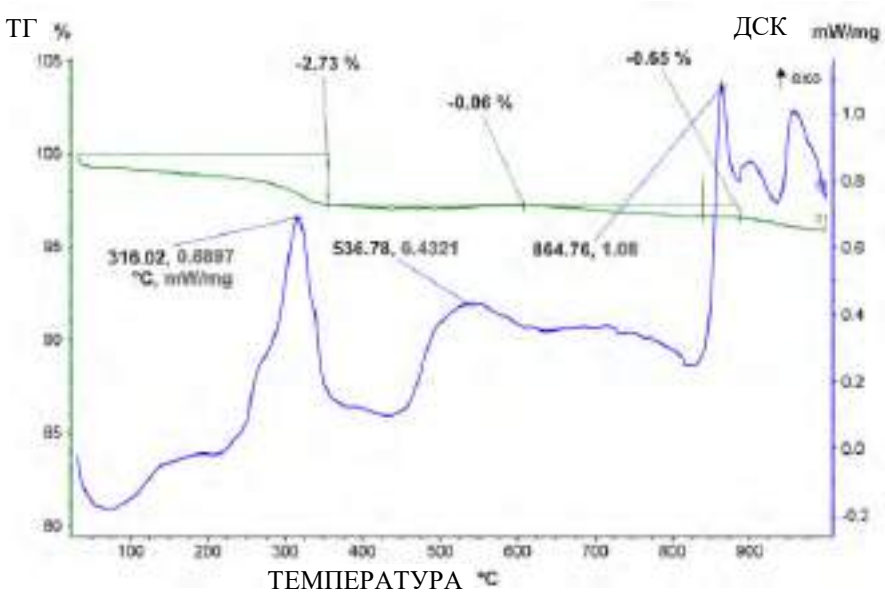


Рис. 63. Данные дифференциально-сканирующей калориметрии и термогравиметрического анализа бафертисита.

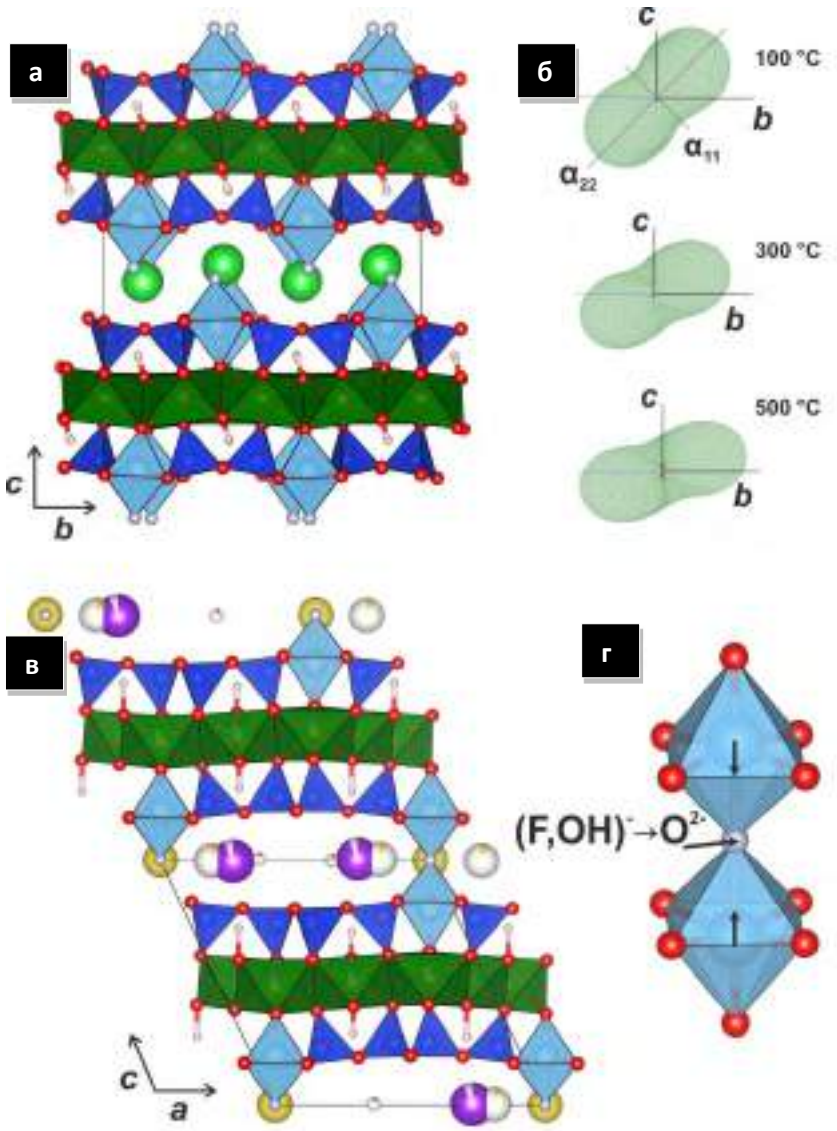


Рис. 64. Кристаллическая структура бафертисита (а); фигура коэффициентов термического расширения бафертисита (б); кристаллическая структура астрофиллита (в) и соединение двух $Ti\varphi_6$ (φ = O, OH, F) октаэдров в астрофиллите (г).

4.3. Высокотемпературная кристаллохимия лобановита, $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$

Лобановит, $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$, принадлежит к группе девитоита, входящей в состав супергруппы астрофиллита (Sokolova et al., 2017a), которая, в свою очередь, является частью семейства гетерофиллосиликатов (Ferraris and Gula, 2005; Ferraris, 2008). Лобановит структурно и химически близок к астрофиллиту, что объясняет длительную историю описания и утверждения минерала; ранее он был известен как магнезиоастрофиллит (Sokolova et al., 2017b).

Кристаллическая структура лобановита (рис. 65) состоит из *HOH* блоков, чередующихся в направлении [001]. Слой *O* представлен реберносвязанными октаэдрами *M*(1)-*M*(4), заселенными Fe, Mg, Na и немного Mn. *H* слой состоит из связанных по вершинам тетраэдров T_4O_{12} (*T* = Si, Al) и пятивершинников DO_5 (*D* = Ti с небольшим количеством Nb и Zr). Соседние *HOH* блоки связаны слоем щелочных и щелочноземельных катионов: K, Na, Ca, Sr и Ba (Пэн и Ма, 1963; Shi et al., 1998; Sokolova and Cámara, 2008). Кристаллохимические особенности гетерофиллосиликатов при комнатных условиях подробно рассмотрены во многих работах (Piilonen et al., 2003a,b; Sokolova, 2006; Ferraris et al., 2008; Cámara et al., 2010; Stepanov et al., 2012; Agakhanov et al., 2016; Sokolova and Hawthorne, 2016; Jin et al., 2018; Sokolova et al., 2018), однако исследования этих минералов при повышенных температурах практически отсутствуют. Наши недавние исследования высокотемпературного поведения некоторых гетерофиллосиликатов показали, что богатые Fe^{2+}-(OH) члены подвергаются окислению железа вместе с дегидроксилированием, которое также может сочетаться с дефторированием: астрофиллит (Zhitova et al., 2017a) и бафертисит (Zhitova et al., 2017b).

В данной главе дается подробное описание высокотемпературного поведения лобановита, которое сравнивается с таковым для астрофиллита. Основное химическое отличие между указанными минералами заключается в присутствии одновалентного катиона в *O* слое лобановита (Na занимает позицию *M*1), в то время как в *O* слое астрофиллита присутствуют только двух- и трехвалентные катионы. Присутствие одновалентного катиона в *O* слое вызывает перераспределение валентных усилий (по сравнению с астрофиллитом), которое приводит к различному положению *H* слоя, относительно *O* слоя астрофиллита и лобановита (рис. 65). Это, в свою очередь, приводит к тому, что лобановит моноклинный, а астрофиллит триклинный (Sokolova and Cámara, 2008). Другая принципиальная структурная особенность заключается в том, что в астрофиллите позиция *D* шестикоординирована (октаэдр), в то время как в лобановите позиция *D*, на 80%

пятикоординирована (пирамида) и на 20% шестикоординирана (октаэдр), что отражается в степени заселенности позиции X^{P}_{D} (рис. 65) атомом F на ~ 20%.

Образец лобановита, изученный в данной работе, был обнаружен на г. Ньоркпах, Хибины, Кольский п-ов, Россия (Yakovenchuk et al., 2005) и далее обозначен как Lb25. В исследовании также были использованы прокаленные модификации лобановита, поскольку описываемые высокотемпературные преобразования необратимы при комнатных условиях. Для этого образцы прокаливались по следующей стратегии: нагрев до необходимой температуры в течение получаса, прокалка при заданной температуре в течение часа, затем охлаждение образца до комнатной температуры (около получаса). Прокаленные фазы обозначены как Lb*T*, где *T* обозначает температуру прокалки, иногда к этому обозначению добавлена цифра (1 или 2 или 3) которая указывает на порядок эксперимента. Всего было исследовано 17 модификаций лобановита: Lb25, Lb300, Lb450, Lb500, Lb550, Lb570-1, Lb570-2, Lb590-1, Lb590-2, Lb590-3, Lb610, Lb630-1, Lb630-2, Lb650, Lb670, Lb690 и Lb710.

Химический состав лобановита (Lb25) был определен с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S3400N, оснащенного анализатором AzTec Energy 350, работающим в режиме энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Условия съемки: U = 20 кВ, I = 1.5 нА и размер пучка 5 μm. Для исследования были использованы следующие стандарты: NaCl (Na), KCl (K), $CaSO_4$ (Ca), BaF_2 (Ba), SrF_2 (Sr), FeS_2 (Fe), MgO (Mg), Mn (Mn), SiO_2 (Si), Al_2O_3 (Al), Ti (Ti), Nb (Nb), Zr (Zr), BaF_2 (F). Усредненные химические составы представлены в таблице 73, где также приводится сравнение с ранее опубликованными данными. Распределение элементов в зернах лобановита гомогенно. Химическая формула, рассчитанная на сумму анионов 30.2 (полная заселенность атомов кислорода и ~ 20% заселенность позиции X^{P}_{D} фтором) следующая: $(K_{1.95}Ba_{0.03})_{\Sigma 1.98}(Na_{0.77}Ca_{0.19}Sr_{0.01})_{\Sigma 0.97}(Fe^{2+}_{3.24}Mg_{2.30}Na_{1.02}Mn_{0.45})_{\Sigma 7.00}(Ti_{1.93}Nb_{0.12})_{\Sigma 2.05}[(Si_{7.88}Al_{0.06})_{\Sigma 7.95}O_{24}]O_2(OH)_{4.00}F_{0.16}$.

Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) были выполнены с использованием прибора Netzsch STA 449 F3 в диапазоне температур 30-1000 °C со скоростью нагрева 10 °C мин$^{-1}$, потоке газа 20 мл/мин при нагреве в Ar-O атмосфере (рис. 66). Экзотермический эффект был обнаружен при *T* = 644.2 °C с потерей массы на ~ 0.4 %, что соответствует выходу водорода. Второй эффект зарегистрирован при *T* = 791 °C и происходит с потерей массы на ~ 1 %, что связано с разрушением минерала.

Мессбауэровские спектры были записаны для образцов Lb25, Lb300, Lb450, Lb550 и Lb670 при комнатных условиях с использованием источника ^{57}Co(Rh). Спектрометр калибровался по металлическому железу при комнатных условиях. Порошковая проба,

содержащая ~ 5 мг Fe/см^2 была спрессована в пластиковый диск и закреплялась на алюминиевом держателе, чтобы избежать эффекта текстурирования. Спектр раскладывался на кривые Лоренца. Мессбауэровский спектр лобановита (рис. 67) принципиально отличается от Мессбауэровского спектра астрофиллита и других минералов этой группы, поскольку на их спектрах имеется один дублет с квадрупольным расщеплением (Cámara et al., 2010; Zhitova et al., 2017a), в то время как на Мессбауэровском спектре лобановита имеется два квадрупольных расщепленных дублета одинаковой интенсивности. Можно предположить, что данное различие вызвано присутствием Na, который практически полностью заселяет октаэдр *M*(1).

Инфракрасный (ИК) спектр лобановита (Lb25) и его высокотемпературной модификации (Lb670) были записаны с помощью спектрометра Bruker Vertex IR. Полученные спектры представлены на рисунке 68: ИК спектр образца Lb25 содержит широкую полосу поглощения в области 3600-3000 см$^{-1}$, которая отсутствует на спектре образца Lb670, свидетельствуя о том, что при прокалке образца произошло его депротонирование.

Высокотемпературная терморентгенография была выполнена для образца Lb25 на воздухе в температурном интервале 25–1000 °C (рис. 69) с использованием порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV (излучение CuKα_{1+2} , 40 кВ/30 мА, геометрия Брэгг-Брентано, детектор PSD D-Tex Ultra), оснащенного высокотемпературной камерой Rigaku HT 1500. Кремний использовался в качестве внешнего стандарта. Шаг по температуре и скорость нагрева составляли 25 °C и 4 °/мин, соответственно, время записи рентгенограммы при каждой температуре составляло около 30 минут. Обратимость фазового превращения лобановита проверялась путем прокалки образца Lb25 до 650 ºC с последующим его охлаждением до комнатной температуры и повторной записи рентгенограмм с этого минерала через различные временные интервалы от часов до дней и нескольких месяцев.

Параметры элементарной ячейки (табл. 74) уточнялись для рентгенограмм, записанных при различных температурах, методом Ритвельда с использованием программы Topas 4.2 (Bruker AXS, 2009) и моноклинной структурной модели: пространственная группа *C*2/*m*, начальные параметры элементарной ячейки следующие *a* = 5.3327(2), *b* = 23.1535(9), *c* = 10.3775(4) Å, β = 99.615(1) º, *V* = 1263.3(1) Å^3 (Sokolova and Cámara, 2008). При этом координаты, заселенности и параметры изотропного смещения атомов были зафиксированы. Уточнение параметров элементарной ячейки было выполнено в температурных интервалах 25-500 °C и 600-750 °C. Для рентгенограмм, записанных при температуре 525, 550 и 575 ºC, было обнаружено уширение ряда рефлексов, свидетельствующее о существовании лобановита и его высокотемпературной

модификации, что не позволило провести уточнение параметров элементарной ячейки в этом температурном интервале. Нейтральные факторы рассеяния были использованы для всех атомов. Фон моделировался полиномом Чебышева 20го порядка. Уточнение методом Ритвельда проводилось с учетом текстурирования образца вдоль направления [001].

Коэффициенты термического расширения рассчитывались, используя уравнения второго порядка для зависимости параметров элементарной ячейки от температуры, в температурных интервалах: 25–525 °C для лобановита и 575-750 °C для высокотемпературной модификации лобановита (рис. 70), в программе TTT (Belousov, Filatov, 2007; Bubnova et al., 2013). Программа TTT также была использована для определения ориентации фигуры коэффициентов термического расширения относительно кристаллографических осей. Коэффициенты термического расширения представлены в таблице 75. Фигуры коэффициентов термического расширения были визуализированы с помощью программы TEV (Langreiter, Kahlenberg, 2014) и показаны на рисунке 71.

Как видно из рисунка 69 резкое смещение рефлексов на порошковой рентгенограмме происходит при температуре свыше 550 °C, что приводит к образованию высокотемпературной (ВТ) модификации лобановита. Это отражается на зависимости параметров элементарной ячейки от температуры, где четко просматриваются две зависимости: 1) в температурном интервале 25-525 ºC, характерная для лобановита и 2) в температурном интервале 575-775 ºC, характерная для высокотемпературной модификации лобановита. Разложение минерала происходит при $T \geq 800$ ºC.

Монокристаллы лобановита и его высокотемпературной модифкации (Lb25, Lb300, Lb450, Lb500, Lb550, Lb570-1, Lb570-2, Lb590-1, Lb590-2, Lb590-3, Lb610, Lb630-1, Lb630-2, Lb650, Lb670, Lb690 and Lb710) исследовались с помощью дифрактометра Bruker SMART APEX, работающем при режиме: U = 50 кВ, I = 40 мА, излучение Mo$K\alpha$, λ = 0.71073 Å оснащенного площадным детектором CCD. Данные обрабатывались с помощью программного комплекса Bruker APEX2 (Bruker-AXS, 2014). Полученные данные были проиндицированы в моноклинной пространственной группе $C2/m$ (табл. 76). Кристаллические структуры уточнялись с использование координат атомов, опубликованных ранее для лобановита (Sokolova and Cámara, 2008) с использование программного комплекса SHELX (Sheldrick, 2015). Заселенности уточнялись для всех катионных позиций и анионной позиции (X^{P}_{D}) для всех 17 образцов, используя следующие параметры атомного рассеяния: M(1) (Na), M(2) (Fe), M(3) (Fe), M(4) (Mg), D (Ti), T(1) (Si), T(2) (Si), A (K), B (Na) и F (F) (обозначение позиций атомов показано курсивом). Структурные данные в виде cif-файлов для всех 17-и уточнений были депонированы в базу данных CCDC под номерами1889997-1890013.

Сравнение кристаллохимических особенностей лобановита (Lb25) и его высокотемпературной модификации (Lb710) представлено в таблице 76, а именно: заселенности, экспериментальные и теоретические длины связей, индексы искажения полиэдров и угловые индексы искажения.

С ростом температуры лобановит испытывает превращение в высокотемпературную модификацию за счет окисления Fe и депротонирования, которые происходят по схеме: $Fe^{2+} + OH^{-} \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$, при $T > 450$ ºC. При этом симметрия сохраняется, но происходит сокращение параметров элементарной ячейки. Подобное высокотемпературное поведение близко к таковому для астрофиллита (Zhitova et al., 2017a) и бафертисита (Zhitova et al., 2017b). Сравнение параметров элементарной ячейки лобановита и его высокотемпературной модификации (рис. 70) показывает, что основное сокращение происходит вдоль направления слоистости, т.е. [001], и относится к расстоянию между двумя соседними *HOH* блоками. Таким образом, происходит сокращение высоты межблокового пространства с 3.53 Å (Lb25) до 3.42 Å (Lb710), что, по всей видимости, является следствием перераспределения валентных усилий в высокотемпературной модификации лобановита. Сокращение высоты межблокового пространства также отражается в сокращении длин связей *A*-φ и *B*-φ (табл. 76). Далее рассмотрим геометрические изменения, происходящие в *O* и *H* слоях (исключая межблоковые позиции *A* и *B*) за счет окисления Fe и депротонирования, используя средние длины связи и параметры искажения полиэдров (сравнение Lb25 и Lb710 дано в таблице 76). Данные параметры практически не изменяются для октаэдра *M*(1) и тетраэдров *T*(1) и *T*(2), хотя для тетраэдров и обнаруживается небольшое удлинение апикальных связей: *T*(1)–O(6) и *T*(2)–O(2) (рис. 71) и сокращение остальных трех связей. Индексы искажения октаэдров *M*(2), *M*(3) возрастают с температурой с ~ 0.025 до ~ 0.045, а для октаэдра *M*(4) с 0.008 до 0.044 (табл. 76). Средние длины связи *M*-O (и объемы) для октаэдров *M*(2), *M*(3) и *M*(4) сокращаются с ростом температуры прокалки, что хорошо согласуется с изменением валентности с Fe^{2+} на Fe^{3+}. Это приводит к сокращению высоты *O* слоя с 2.26 (Lb25) до 2.23 (Lb710) Å. Помимо этого, регистрируется удлинение апикальной связи <*D*–O(1)> с 1.735 (L25) до 1.779 (Lb710) Å. Индекс искажения пирамиды DO_5 и тетраэдров $T(1)O_4$, $T(2)O_4$ *H* слоя существенно не изменяется, однако однозначно наблюдется небольшое увеличение длины апикальных связей для этих полиэдров (рис. 72).

Изменение рассеивающих способностей позиций в зависимости от температуры прокалки лобановита и его высокотемпературной модификации показаны на рисунке 73 (значения даны в табл. 76 для Lb25 и Lb710). Из рисунка 73 видно, что рассеивающие способности практически не изменяются в зависимости от температуры прокалки для

позиций *M*(1), *D*, *T*(1), *T*(2), *A* и *B*. В противоположность этому, рассеивающая способность позиции *M*(2) с температуры 450 ºС начинает снижаться, и существенно снижается в диапазоне температур 550-590 ºС, соответствующему полному окислению железа. Обратная ситуация обнаруживается для позиций *M*(3) и *M*(4), для которых рассеивающие способности позиций возрастают в температурном интервале 550-590 ºС (рис. 73). На основании такого перераспределения и изменения средних длин связей можно заключить, что окисление железа приводит к миграции атомов Fe из позиции *M*(2) в позиции *M*(3) и *M*(4); миграция Mg происходит в обратном направлении из позиций *M*(3) и *M*(4) в позицию *M*(2). Далее также будет показано, что схема миграции немного более сложная, поскольку в нее также вовлечен Mn, который мигрирует по той же схеме, что и Mg. Дефторирование образца лобановита не обнаружено.

Нужно также отметить, что в целом, для высокотемпературной модификации лобановита характерна потеря 6.7 $\bar{e}$, что составляет около 2.7 % от общего количества $\bar{e}$ (на формулу) по сравнению с лобановитом (табл. 76), что может быть объяснено разупорядочением катионов и наличием пиков остаточной электронной плотности на Фурье картах. Потеря $\bar{e}$ представляется распространенной для высокотемпературных фаз. Например, в недавнем исследовании рибекита (Oberti et al., 2018) была зарегистрирована потеря 2.2 % $\bar{e}$ в высокотемпературной фазе по сравнению с исходной. Суммы валентных усилий (в.у.) для высокотемпературной модификации лобановита (табл. 77) показывают отклонение от теоретических значений, которые могут быть рассчитаны исходя из заселенности позиций (табл. 76). Особенно это заметно для позиций *M*(2) и OH, поскольку сумма в.у. для позиции *M*(2) составляет 2.10 (табл. 77), хотя согласно теоретическому расчету должна составлять 2.40; для позиции OH сумма в.у. равна 1.50, хотя теоретическое значение должно быть около 1.83 в.у. (табл. 77). Идентичная ситуация недавно наблюдалась для минерала рибекита (Oberti et al., 2018), где сумма в.у. для позиции O3, заселенной 1.90 O^{2-} + 0.10 F^{-}, составила 1.23, что отклоняется от теоретического значения 1.90 в.у. Это можно объяснить тем фактом, что окисленные депротонированные фазы, вероятно, не являются стабильными в длительной перспективе. Если бы они все-таки являлись стабильными в длительной перспективе, можно было бы ожидать находки этих фаз в природе. Эти фазы могут быть рассмотрены как очень напряженные структуры, которые, вероятно, представляют собой промежуточный продукт между реакцией распада и исходной модификацией. Соответственно для таких фаз можно ожидать значительных отклонений наблюдаемых валентных усилий от теоретических.

Наличие двух квадрупольных расщепленных дублетов одинаковой интенсивности дает важную информацию о локальной заселенности позиций катионами в лобановите,

поскольку это означает, что ионы Fe^{2+} принадлежат к двум группам с одинаковым содержанием, каждая из которых дает один из дублетов квадрупольного расщепления в Мессбауэровский спектр. По данным уточнения структур и анализа результатов Мессбауэровской спектроскопии были определены заселенности атомных позиций (Hawthorne et al., 1995; Zhitova et al., 2019):

$M(1)$ = Na

$M(2)$ = 1.62 Fe^{2+} + 0.21 Mg + 0.17Mn = 48.9 ē

$M(3)$ = 1.11 (Fe^{2+} + Mn) + 0.89 Mg = 39.5 ē

$M(4)$ = 0.68 (Fe^{2+} + Mn) + 1.32 Mg = 33.5 ē

где $^{M(3)}Fe^{2+}$ + $^{M(4)}Fe^{2+}$ = 1.62 ф.е.

Кроме того, согласно данным Мессбауэровской спектроскопии (рис. 67) окисление Fe^{2+} при 450 ºС практически отсутствует, ~15% Fe^{2+} окисляется при 550 ºС, и полное окисление железа зарегистрировано при T = 630 ºС. Две компоненты Мессбауэровского спектра сохраняют одинаковую интенсивность до T = 550 ºС, свидетельствуя о том, что окисление Fe^{2+} происходит случайным образом в позициях $M(2)$, $M(3)$ и $M(4)$ до T = 550 ºС. С ростом температуры мы наблюдаем постепенный рост трех наборов дублетов с квадрупольным расщеплением ниже 2 мм/с и изомерным сдвигом, соответствующим катиону Fe^{3+}.

На рисунке 74 показано изменение интенсивности Мессбауэровских максимумов в зависимости от температуры прокалки, сами параметры даны в таблице 78. Из значений изомерного сдвига для каждой из полос очевидно, что полосы, имеющие значение в диапазоне 0.12-0.35 мм/с (обозначенные Fe3) относятся к октаэдрически координированному Fe^{3+}, тогда как полосы, имеющие значения в диапазоне 0.87-0.90 мм/с (обозначенные Fe2) относятся к октаэдрически координированному Fe^{2+}. Как рассматривается выше, содержание Fe^{2+} в $M(2)$ и $M(3)$+$M(4)$ примерно равное; при этом изменения интенсивности, показанные на рисунке 74 свидетельствуют о том, что окисление железа происходит в позициях $M(2)$ и $M(3)$+$M(4)$ примерно с одинаковой скоростью. Однако, согласно данным рентгеноструктурного анализа в позициях $M(2)$, $M(3)$ и $M(4)$ происходят дополнительные процессы (рис. 73): уменьшение рассеивающей способности позиции $M(2)$, начиная с T ~450 ºС; увеличение рассеивающей способности позиций $M(3)$, начиная с T ~500 ºС, и $M(4)$, начиная с T ~450 ºС. Появление Мессбауэровских дублетов, относящихся к Fe^{3+}, зарегистрировано при температуре 550 °С, при этом с ростом температуры происходит рост интенсивности данных дублетов.

Перераспределение рассеивающей способности, происходящее в результате миграции катионов, зарегистрировано для позиций $M(2)$, $M(3)$ и $M(4)$. Миграция Fe идет из

позиции *M*(2) в позиции *M*(3) и *M*(4), в то время как миграция Mg идет в обратном направлении (табл. 76). Увеличение рассеивающей способности позиций *M*(3) и *M*(4) в температурном интервале 25-710 ºC примерно равное, при этом сопровождается сокращением длины связи <*M*(3)–O> на 0.050 Å, что в три раза больше, чем для длины связи <*M*(4)–O> = 0.014 Å. В тоже время, для позиции *M*(2) зарегистрировано наибольшее сокращение рассеивающей способности (табл. 76), хотя изменение длины связи <*M*(2)–O> составляет всего 0.033 Å. Данные изменения нельзя объяснить катионной миграцией, которая включает только Fe и Mg, соответственно, в миграцию должен быть вовлечен еще один катион - Mn. В лобановите 0.17 Mn^{2+} расположено в позиции *M*(2) и 0.28 Mn^{2+} расположено в позициях *M*(3)+*M*(4). Изменение средних длин связей свидетельствует о том, что Mn^{2+} мигрирует на место Fe^{3+} из позиций *M*(3)+*M*(4) в позицию *M*(2).

Геометрические изменения для лобановита, происходящие с ростом температуры, очень похоже на те, что были описаны для астрофиллита (Zhitova et al., 2017a). Однако перераспределение катионов в *O* слое лобановита уникально, по крайней мере, для титаносиликатов.

В астрофиллите октаэдр $D\varphi_6$ (*D* = Ti, φ = O, OH, F) искажен в связи с действием эффекта Яна-Теллера (Kunz and Brown, 1994), в результате чего Ti смещен из геометрического центра октаэдра и образует короткую (~ 1.81 Å) и длинную (~ 2.10 Å) апикальные связи Ti-φ (рис. 75). В высокотемпературной модификации астрофиллита происходит смещение Ti в геометрический центр октаэдра с формированием апикальных связей Ti-φ практически равной длины: 1.95 и 1.98 Å (рис. 75), соответственно (Zhitova et al., 2017a). Смещение атома Ti примерно на ~ 0.15 Å вдоль апикальной оси октаэдра $D\varphi_6$ вызвано ростом количества валентных усилий (в.у.), производимых катионами *O* слоя и сходящихся на атоме O(2), при этом рост в.у. обусловлен окислением Fe в позициях *M*(1)-*M*(4). В данном случае смещение Ti по апикальной оси октаэдра, наблюдаемое для астрофиллита, может быть рассмотрено как механизм стабилизации кристаллической структуры, поскольку удлинение связи Ti-O(2) компенсирует дополнительные валентные усилия, концентрирующиеся на кислороде O(2) в результате окисления Fe в *O* слое.

Однако, такой механизм структурной стабилизации невозможен для лобановита, поскольку в лобановите Ti [5]-координирован и позиция Ti в данном полиэдре практически зафиксирована (т.е. сильное смещение по осям невозможно). Стоит подчеркнуть, что количество в.у., концентрирующихся на апикальном атоме O(1) пирамиды DO_5 имеет большое кристаллохимическое значение, поскольку оно определяет положение и координацию Ti (рис. 75) (McDonald, 2000; Sokolova, 2006). В кристаллической структуре лобановита атом O(1) получает ~ 0.8 в.у. от трех позиций *M* (M^+ и $2M^{2+}$) *O* слоя (в

астрофиллите это значение составляет ~ 1 в.у.) в связи с этим апикальная связь Ti-O(1) короткая, ~ 1.75 Å (в астрофиллите данная длина связи составляет ~ 1.85 Å) и Ti [5]-координирован (рис. 75). Гипотетически, окисление Fe в *O* слое должно было привести к увеличению в.у. на апикальное атоме O(1) пирамиды DO_5. Однако это не происходит в связи с перераспределением Fe и Mg+Mn по позициям *M*(2), *M*(3), *M*(4), которое сопровождает окисление Fe. Атом O(1) образует связь с катионами в позиции *M*(1) и две с катионами в позиции *M*(2) (рис. 72) [в лобановите: *M*(1) = Na; *M*(2) = $Fe^{2+}_{1.62}Mg_{0.21}Mn_{0.17}$] и перераспределение Fe ↔ Mg+Mn [в BT модификации лобановита: *M*(1) = Na; *M*(2) = $Fe^{3+}_{0.80}Mg_{0.75}Mn_{0.45}$] приводит к сохранению в.у., получаемых атомом O(1) (табл. 77). Значит перераспределение катионов, происходящие в *O* слое лобановита может быть рассмотрено как другой (по сравнению с астрофиллитом) механизм стабилизации структуры при высокотемпературном окислении Fe. На основании этого можно заключить, что перераспределение Fe и Mg+Mn по позициям *M*(2), *M*(3) и *M*(4) вызвано окислением Fe и депротонированием *O* слоя и приводит к перераспределению в.у. в высокотемпературной модификации. Компенсация «дополнительных» в.у., получаемых в результате окисления Fe происходит за счет замещения Fe^{3+} в позиции *M*(2), связанного с атомом O(1) (рис. 72), на Mg+Mn. Перераспределение Fe^{3+} ↔ Mg+Mn по позициям *M*(2), *M*(3), *M*(4) приводит к формированию новой схемы распределения валентных усилий в высокотемпературной модификации (табл. 77) и увеличению стабильности лобановита при росте температуры.

Высокотемпературное перераспределение Fe^{2+}↔Mg по октаэдрическим позициям широко изучено и описано для таких породообразующих минералов как ортопироксены (Kirfel, 1996; Wang et al., 2005) и оливины (Henderson et al., 1996; Rinaldi et al., 2000; Heinemann et al., 2006; Shi et al., 2013; Taran and Matsyuk, 2013). Детальные данные были получены для кинетики процесса перераспределения Fe^{2+}↔Mg (путем использования методов «*in situ*» и «*ex situ*»), при этом схемы упорядочения и разупорядочения катионов Fe^{2+} и Mg важны с точки зрения использования ортопироксенов и оливинов в качестве геотермометров (Ganguly et al., 1994; Stimpfl et al., 2005) и для моделирования физических свойств верхней мантии (Akamatsu and Kumazawa, 1993). Однако перераспределение Fe^{2+}↔Mg в ортопироксенах и оливинах при повышенных температурах не связано с окислением железа и депротонированием и, вероятно, имеет другую кристаллохимическую природу, нежели чем у гетерофиллосиликатов.

Высокотемпературное окисление железа, происходящее с депротонированием и перераспределением Fe↔Mg недавно наблюдалось для турмалинов (данные результаты важны для создания геотермометров на основе турмалинов): а) оксидравита (Bosi et al., 2016), где было обнаружено перераспределение Fe и Mg по позициям Y и Z (происходит по

схеме $^{Y}Fe + {}^{Z}Mg \rightarrow {}^{Z}Fe + {}^{Y}Mg$), в то время как Al не был задействован в миграции катионов и б) луккесеита (Bosi et al., 2017), где было обнаружено перераспределение Fe, Mg и Al по позициям *Y* и *Z* с увеличением содержания Fe в позиции *Z*, компенсирующееся увеличением содержания Mg и Al в позиции *Y*. Помимо этого, было описано перераспределение Fe↔Al во фтор-эльбаите, происходящее по схеме $^{Y}Fe + {}^{Z}(Mg + Al) \rightarrow {}^{Z}Fe + {}^{Y}(Mg + Al)$ (Bosi et al., 2018). Для этих минералов упорядочение-разупорядочение Fe сильно зависело от температуры, нежели от окислительного потенциала среды.

Высокотемпературное окисление Fe, сопровождающееся депротонированием широко описано для амфиболов (Clowe et al., 1988; Phillips et al., 1988, 1989; Welch et al., 2007, 2011; Zema et al., 2012; Della Ventura et al., 2017). Для некоторых из них было описано упорядочение катионов при повышении температуры, которое было проинтерпретировано как попытка адаптации кристаллической структуры к повышенной температуре (Zema et al., 2012, Welch et al., 2008). Например, для рибекита было зарегистрировано окисление железа, происходящее с депротонированием и миграции Fe из позиций *M*(2)/*M*(3) в *M*(4), что объяснялось как попытка завершить окисление Fe полностью (т.е. миграция Fe к протонированным атомам O). Окисление Fe, и связанная с ним миграция катионов, привели к образованию новой схемы распределения заряда для амфиболов и увеличению стабильности рибекита при воздействии повышенных температур (Oberti et al., 2018). В случае с другим амфиболом – жедритом также наблюдалось высокотемпературное перераспределение катионов, однако, было непонятно является ли оно следствием окисления Fe или просто связано с перестройкой структуры при повышенной температуре (Zema et al., 2012).

Другой большой группой, для которой были описаны реакции окисления Fe, происходящие с депротонированием при повышенных температурах, являются слюды (филлосиликаты). Например, Fe-обогащенный флогопит (Russell and Guggenheim, 1999; Chon et al., 2006; Ventruti et al., 2008; Zema et al., 2010), иллит (Murad and Wagner, 1996), биотит (Güttler et al., 1989) и вермикулит (Veith and Jackson, 1974). Однако, миграция катионов в октаэдрических слоях была описана весьма скудно, что может объясняться либо сложностью ее регистрации, либо редкостью. Тем не менее, перераспределение катионов Fe и Mg, сопровождающее окисление Fe и депротонирование, было описано для диоктаэдрических слюд: глауконита и селадонита (Ципурский и др., 1985; Muller et al., 2000) при $T \geq 650$ ºC и основывалось на данных, полученных на просвечивающем электронном микроскопе с использованием техники электронной дифракции на отдельных участках. Этот же метод позволил установить новую сверхструктуру в прокаленном селадоните (Kogure et al., 2007). В высокотемпературных модификациях глауконита и селадонита

наблюдалось упорядочение Mg и Fe с образованием конфигурации, в которой каждый катион M^{3+} был окружён тремя катионами M^{2+} (Muller et al., 2000).

На основании написанного выше можно заключить, что высокотемпературное поведение гетерофиллосиликатов имеет общие черты с турмалинами, амфиболами и слюдами не только в плане высокотемпературного окисления железа и связанного с ним депротонирования, но и в миграции катионов Fe в кристаллических структурах высокотемпературных модификаций. Из анализа литературных данных можно сделать вывод, что движущей силой миграции Fe может быть: а) попытка завершить окисление Fe, т.е. миграция Fe к гидроксилированным атомам кислорода (что не может быть причиной для лобановита поскольку все позиции *M* гидроксилированы в равной степени) или (б) в связи с необходимостью создания новых схем распределения заряда (и валентных усилий), которые были бы устойчивы к внедрению катиона Fe^{3+} вместо катиона Fe^{2+}. Последнее можно рассматривать как механизм образования более стабильных модификаций, по крайней мере, для температурного фактора, реализуемую за счет механизма локального упорядочения катионов, что и происходит в лобановите с ростом температуры.

Таблица 73. Химический состав лобановита.

Оксид	масс. %	масс. % диапазон значений	Катион	ф.е.[1]	Оксид	масс. %	
Данная работа					Голотипный материал		
					X-ray Lab., Hubei Geologic College (1974)		Sokolova and Cámara (2008)
K_2O	7.60	7.50-7.70	K	1.95	K_2O	7.28	7.66
BaO	0.41	0.21-0.67	Ba	0.03	BaO	н.а.	0.13
			Σ*A*	1.98			
Na_2O[2]	4.62	4.43-4.79	Na	0.77	Na_2O	5.38	4.22
CaO	0.86	0.74-1.01	Ca	0.19	CaO	1.15	0.65
SrO	0.09	0.04-0.19	Sr	0.01	SrO	н.а./н.о.	н.а./н.о.
			Σ*B*	0.97			
FeO[3]	19.35	19.09-20.33	Fe^{2+}	3.24	FeO	17.91	18.86
MgO	7.71	6.65-7.94	Mg	2.30	MgO	6.39	6.72
MnO	2.62	2.31-2.82	Mn	0.45	MnO	4.00	4.21
			Na	1.02	Fe_2O_3	2.95	n.d.
			Σ*C*	7.00			
TiO_2	12.78	11.83-13.65	Ti	1.93	TiO_2	12.18	13.11
Nb_2O_5	1.27	0.36-2.11	Nb	0.12	Nb_2O_5	н.а.	0.64
ZrO_2	0.04	0.00-0.14	Zr	0.00	ZrO_2	н.а./н.о.	н.а./н.о.
			Σ*D*	2.05			
SiO_2	39.19	38.57-39.97	Si	7.88	SiO_2	37.98	39.72
Al_2O_3	0.26	0.11-0.40	Al	0.06	Al_2O_3	1.11	0.24
			Σ*T*	7.95			
F	0.25	0.21-0.29	F	0.16	F	0.45	0.29
H_2O	3.00[4]		H_2O	4.00	H_2O	3.44	3.00[4]
$F=O_2$	-0.11				$F=O_2$	-0.19	-0.12
Всего	99.93				Всего	100.03	99.33

[1] рассчитано на основании Σ анионов = 30.2;
[2] дано общее содержание Na_2O, хотя Na заселяет позиции *B* и *C* и распределен между ними согласно структурным данным;
[3] рассчитано по данным Мессбауэровской спектроскопии;
[4] рассчитано по структурным данным;
н.а. – не анализировалось, н.о. – не определено.

Таблица 74. Параметры элементарной ячейки лобановита и его высокотемпературной модификации.

	a, Å	*b*, Å	*c*, Å	*β*, °	*V*, Å^3
Лобановит					
25	5.3315(7)	23.1818(6)	10.3770(5)	99.597(6)	1264.6(2)
50	5.3296(8)	23.1749(6)	10.3737(5)	99.636(6)	1263.2(2)
75	5.3315(7)	23.1785(6)	10.3792(5)	99.625(6)	1264.6(2)
100	5.3326(7)	23.1824(6)	10.3856(5)	99.624(6)	1265.8(2)
125	5.3346(7)	23.1808(6)	10.3880(5)	99.644(6)	1266.4(2)
150	5.3354(7)	23.1848(5)	10.3945(4)	99.664(6)	1267.6(2)
175	5.3377(8)	23.1833(6)	10.3972(5)	99.638(6)	1268.4(2)
200	5.3367(7)	23.1908(5)	10.4045(4)	99.631(6)	1269.5(2)
225	5.3392(7)	23.1950(5)	10.4126(4)	99.659(6)	1271.2(2)
250	5.3376(8)	23.1935(6)	10.4138(5)	99.648(7)	1271.0(2)
275	5.3363(7)	23.1980(5)	10.4194(4)	99.634(6)	1271.7(2)
300	5.3398(8)	23.2011(5)	10.4273(4)	99.647(6)	1273.6(2)
325	5.3377(8)	23.2016(5)	10.4293(4)	99.642(6)	1273.4(2)
350	5.3402(8)	23.2052(6)	10.4356(5)	99.631(6)	1275.0(2)
375	5.3386(8)	23.2075(5)	10.4403(4)	99.606(7)	1275.4(2)
400	5.3384(8)	23.2079(6)	10.4428(5)	99.607(7)	1275.7(2)
425	5.3374(9)	23.2123(6)	10.4491(5)	99.589(7)	1276.5(2)
450	5.336(1)	23.2163(7)	10.4566(6)	99.570(8)	1277.3(3)
475	5.334(1)	23.218(1)	10.4595(8)	99.55(1)	1277.4(3)
500	5.331(2)	23.216(2)	10.461(1)	99.52(1)	1277.0(4)
525	5.329(2)	23.225(2)	10.468(2)	99.52(2)	1277.8(6)
Высокотемпературная модификация лобановита					
575	5.305(2)	23.174(1)	10.3948(9)	99.32(1)	1261.1(4)
600	5.3066(9)	23.1574(7)	10.3913(6)	99.331(8)	1260.1(2)
625	5.3055(8)	23.1515(6)	10.3902(5)	99.334(7)	1259.3(2)
650	5.3040(8)	23.1529(6)	10.3892(5)	99.314(7)	1259.0(2)
675	5.3036(8)	23.1500(6)	10.3860(5)	99.322(7)	1258.3(2)
700	5.3029(9)	23.1511(7)	10.3862(5)	99.317(8)	1258.3(2)
725	5.3021(9)	23.1571(6)	10.3891(5)	99.313(8)	1258.8(2)
750	5.303(1)	23.1685(8)	10.3907(6)	99.29(1)	1259.8(3)

Таблица 75. Коэффициенты термического расширения лобановита и его высокотемпературной модификации.

T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_a	α_b	α_c	α_β	μ, ° *	$\alpha_v f(T)$**	$\alpha_v \Sigma$ ***
Лобановит										
50	20	3.1	10.5	13(1)	3.1(6)	19(1)	4.5(6)	22.5	34(2)	33.6
100	19	3.3	9.1	10(1)	3.3(4)	18.6(9)	3.0(4)	11.4	31(1)	31.4
150	18.7	3.6	7.1	7.6(8)	3.6(3)	18.6(7)	1.6(3)	2.3	29(1)	29.4
200	18.7	3.8	4.7	4.9(6)	3.8(2)	18.7(5)	0.2(2)	4.0	27.2(8)	27.2
250	19.1	4.0	2.1	2.1(4)	4.0(2)	18.7(3)	-1.2(2)	8.3	25.2(6)	25.2
300	19.5	4.2	-0.6	-0.6(4)	4.2(2)	18.7(3)	-2.6(2)	11.3	23.0(6)	23.1
350	20.0	4.4	-3.5	-3.4(6)	4.4(2)	18.8(5)	-3.9(2)	13.4	20.9(8)	20.9
400	20.6	4.6	-6.4	-6.2(8)	4.6(3)	18.8(7)	-5.3(3)	15.0	19(1)	18.8
450	21.2	4.8	-9.3	-9(1)	4.8(4)	18.8(9)	-6.7(4)	16.2	17(1)	16.7
500	21.8	5.0	-12.3	-12(1)	5.0(6)	19(1)	-8.1(6)	17.1	15(2)	14.5
Высокотемпературная модификация лобановита										
600	-4.5	-15.8	-11.1	-5(3)	-16(2)	-11(2)	1(1)	13.0	-31(4)	-31.4
650	-3.0	-3.9	-4.9	-4(1)	-3.9(8)	-4.2(7)	-1.1(5)	39.6	-12(2)	-11.8
700	4.1	8.0	-4.4	-4(2)	8(1)	2(1)	-3.3(8)	26.0	8(3)	7.7

* α_v рассчитано как $f(T)$;
** $\alpha_v = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}$;
*** μ - угол между α_{33} и *c*.

Таблица 76. Кристаллохимические черты лобановита и его высокотемпературной модификации.

	Лобановит (Lb25)			ВТ модификация (Lb710)			
Упрощенная химическая формула	$K_2Na(Fe^{2+}{}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$			$K_2Na(Fe^{3+}{}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2O_4$			
Кристаллографические данные							
Сингония	Моноклинная			Моноклинная			
Пространственная группа	*C*2/*m*			*C*2/*m*			
Параметры элементарной ячейки: *a*, *b*, *c* (Å); β (º); *V* (Å^3)	5.3499(3), 23.268(1), 10.4149(4), 99.658(4), 1278.1(1)			5.3110(3), 23.141(1), 10.2979(6), 99.476(5), 1248.4(1)			
Заселенности позиций катионов и анионной позиции $X^P{}_D$							
Позиция	Заселенность[(1)]	Рассеивающая способность (ē) уточ.	расч.[(1)]	Заселенность	Рассеивающая способность (ē) уточн.	расч.[(1)]	
*M*1	$Na_{1.0}$	10.91(1)	11.0	$Na_{1.0}$	9.6(1)	11.0	
*M*2	$Fe^{2+}{}_{1.62}Mg_{0.21}Mn_{0.17}$	48.8(2)	48.9	$Fe^{3+}{}_{0.80}Mg_{0.75}Mn_{0.45}$	38.3(2)	41.0	
*M*3	$Fe^{2+}{}_{0.97}Mg_{0.89}Mn_{0.14}$	39.5(2)	39.5	$Fe^{3+}{}_{1.48}Mg_{0.52}$	41.9(2)	44.7	
*M*4	$Mg_{1.32}Fe^{2+}{}_{0.54}Mn_{0.14}$	33.5(2)	33.5	$Fe^{3+}{}_{1.04}Mg_{0.96}$	35.0(2)	37.4	
D	$Ti_{1.9}Nb_{0.1}$	43.2(1)	45.9	$Ti_{1.9}Nb_{0.1}$	44.0(1)	45.9	
*T*1	$Si_{1.00}$	13.58(6)	14.0	$Si_{1.00}$	13.51(6)	14.0	
*T*2	$Si_{1.00}$	13.51(6)	14.0	$Si_{1.00}$	13.40(7)	14.0	
A	$K_{1.96}\square_{0.04}$	36.9(2)	37.2	$K_{1.96}\square_{0.04}$	37.1(2)	37.2	
ΣB	$Na_{0.80}Ca_{0.20}$	11.9(4)	12.8	$Na_{0.80}Ca_{0.20}$	12.3(5)	12.8	
$X^P{}_D$	$\square_{0.83}F_{0.17}$	1.53(8)	1.53	$\square_{0.83}F_{0.17}$	1.1(1)	1.53	
Геометрические параметры							
	Средняя д.с., Å	Расч. д.с., Å[(2)]	Индекс искажения (и.и.) [(3)]	Угл. и.и. [(4)]	Средняя д.с., Å	Расч. д.с., Å[(2)]	и.и. [(3)]	Угл. и.и. [(4)]
*M*1[6]	2.384	2.42	0.025	85.8	2.390	2.42	0.031	103.7
*M*2[6]	2.172	2.12	0.026	69.3	2.139	2.14	0.042	97.5
*M*3[6]	2.120	2.10	0.024	37.3	2.070	2.08	0.047	46.4
*M*4[6]	2.102	2.08	0.008	39.0	2.088	2.10	0.044	74.5
D[5]	1.914	1.89	0.036	Н.р.	1.911	1.89	0.027	Н.р
*T*1[4]	1.631	1.66	0.008	5.4	1.626	1.66	0.006	5.1
*T*2[4]	1.632	1.66	0.010	14.2	1.625	1.66	0.009	9.7
A[13]	3.193	3.04	0.061	Н.р	3.152	3.04	0.055	Н.р
B[10]	2.570	2.42	0.022	Н.р	2.531	2.42	0.023	Н.р

(1) Объяснение расчетов дано в тексте;

(2) Длины связей рассчитывались на основании заселенности позиций с использованием значений ионного радиуса атомов (Shannon, 1976);

(3) Индекс искажения (и.и.) рассчитан в программе Vesta по формуле $D = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}}$, где l_i = расстояние между центральным атомом *i*-тым координирующим атомом, l_{av} = средняя длина связи (Momma and Izumi, 2011);

(4) Угловой индекс искажения (Угл. и.и.) (Robinson et al., 1971) рассчитан в программе Vesta по формуле $\sigma^2 = \frac{1}{m-1}\sum_{i=1}^{m}(\phi_i - \phi_0)^2$, где *m* количество граней полиэдра × 3/2 (т.е. число углов), ϕ_i – *i*-тый угол, и ϕ_0 значение угла в идеальном полиэдре (Momma and Izumi, 2011);

[xx] Координационное число;

Н.р. – не рассчитывалось.

Таблица 77. Валентные усилия в кристаллической структуре лобановита (Lb25) и его высокотемпературной модификации (Lb710)*.

	M(1)	*M*(2)	*M*(3)	*M*(4)	*D*	*T*(1)	*T*(2)	*A*	*B*
Lb25	1.17	1.92	2.06	2.07	4.03	3.93	3.93	0.80	1.25
Lb710	1.16	2.10	2.55	2.32	4.00	4.00	3.99	0.86	1.32
	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	OH(8)	*F*
Lb25	2.06	1.92	1.97	1.95	2.02	1.98	1.97	1.05	0.14
Lb710	1.85	1.98	2.04	2.03	2.09	1.89	2.05	1.50	0.15

* расчет проводился на основании экспериментально полученных заселенностей позиций, параметры для расчета взяты из работы Gagné and Hawthorne (2015).

Таблица78. Мессбауэровские параметры для лобановита и его высокотемпературной модификации*.

	Позиция	Квадрупольное расщепление (мм/с)	Изомерный сдвиг (мм/с)	Полная ширина на уровне половинной амплитуды	Относительная интенсивность (%)
LB25	Fe2(A)	2.929	0.896	0.286	49.6
	Fe2(B)	2.435	0.899	0.291	47.3
	Fe3(C)	1.159	0.225	0.548	3.1
LB300	Fe2(A)	2.939	0.898	0.270	44.0
	Fe2(B)	2.448	0.899	0.313	52.6
	Fe3(C)	1.153	0.248	0.620	3.4
LB450	Fe2(A)	2.928	0.895	0.291	44.5
	Fe2(B)	2.430	0.900	0.302	44.3
	Fe3(C)	1.328	0.258	0.693	11.2
LB550	Fe2(A)	2.953	0.874	0.257	17.7
	Fe2(B)	2.399	0.902	0.412	35.9
	Fe3(A)	2.486	0.129	0.436	11.9
	Fe3(C)	1.260	0.208	0.600	34.5
LB630	Fe3(A)	2.620	0.112	0.331	18.5
	Fe3(B)	2.355	0.135	0.285	10.0
	Fe3(C)	1.324	0.171	0.535	61.5
	Fe3(?)	0.713	0.123	0.277	10.0

* Fe2 и Fe3 соответствуют Fe^{2+} и Fe^{3+}.

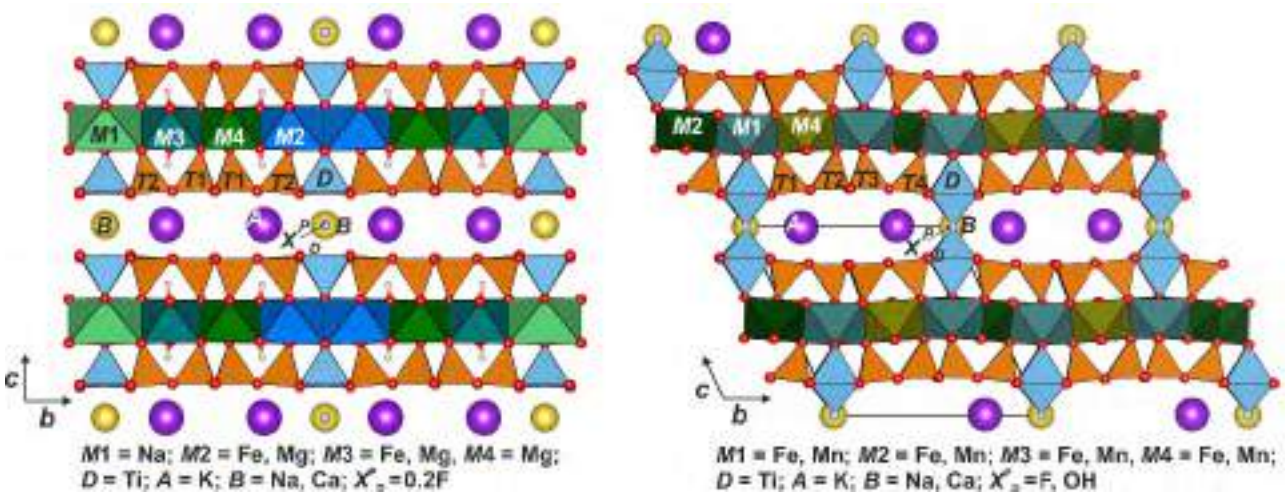


Рис. 65. Два *HOH* блока в кристаллической структуре лобановита (слева) и астрофиллита (справа).

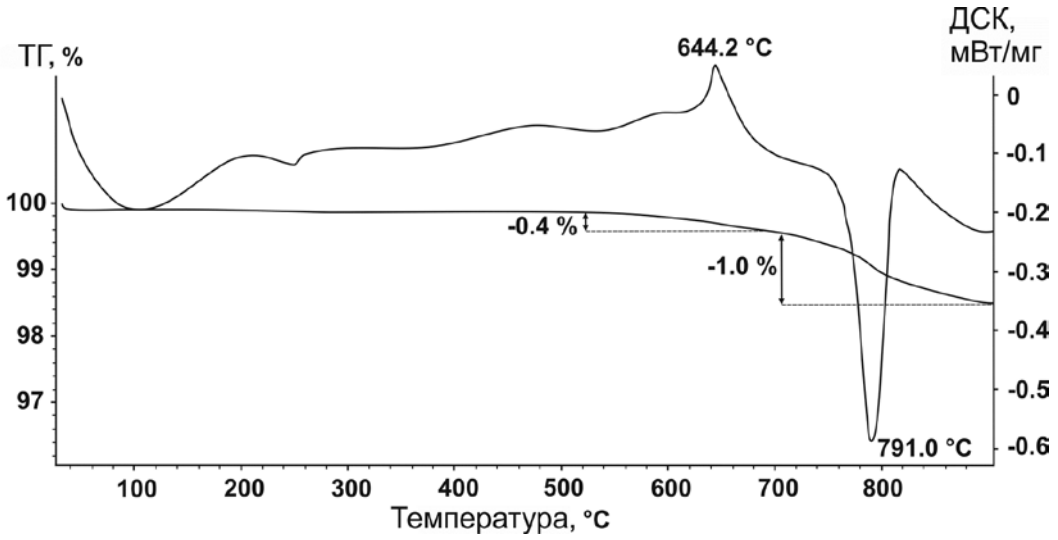


Рис. 66. Кривые ДСК и ТГА, записанные для лобановита.

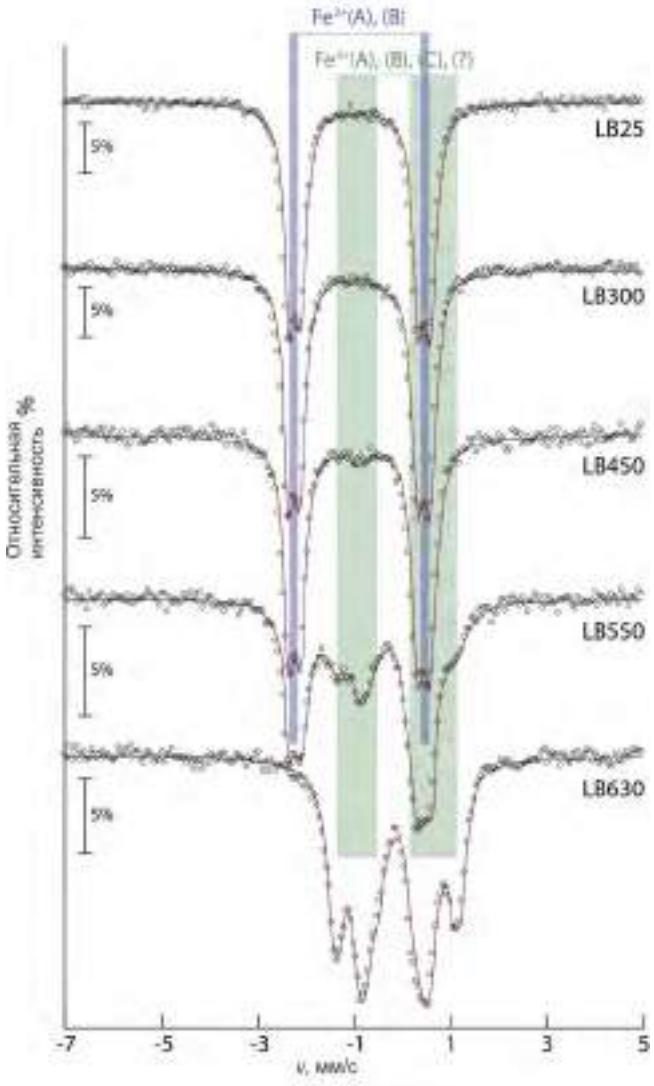


Рис. 67. Изменение Мессбауэровского спектра с ростом температуры.

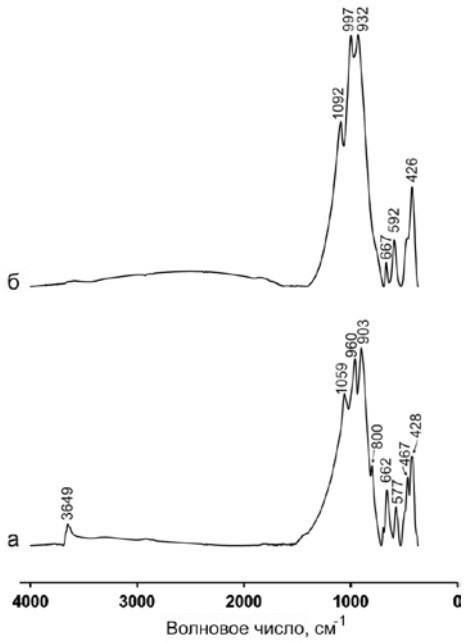


Рис. 68. Инфракрасные спектры лобановита и его ВТ модификации.

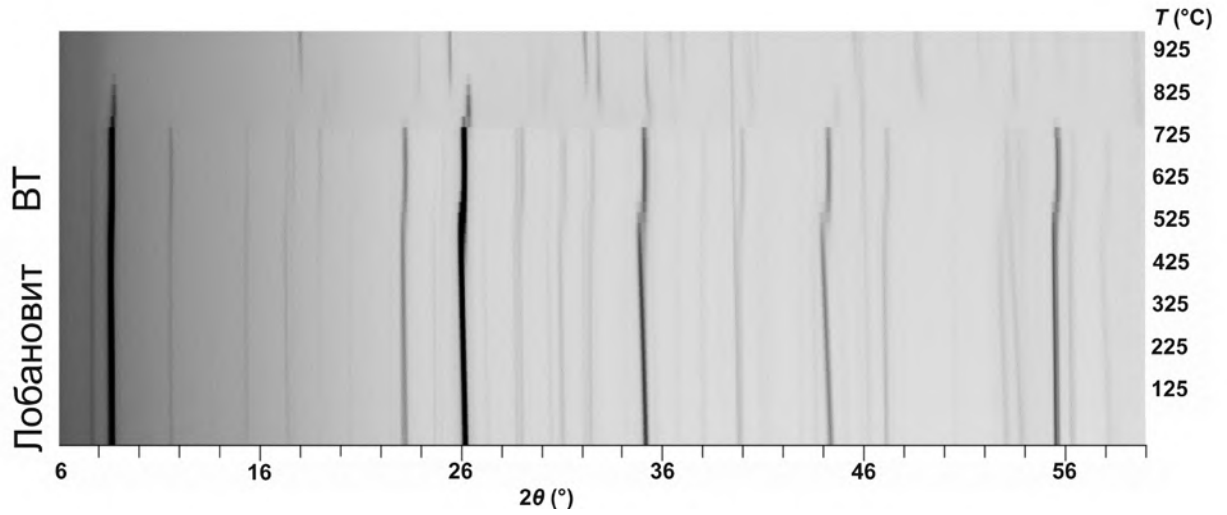


Рис. 69. Порошковые рантгенограммы, записанные для лобановита в температурном интервале 25-1000 °C.

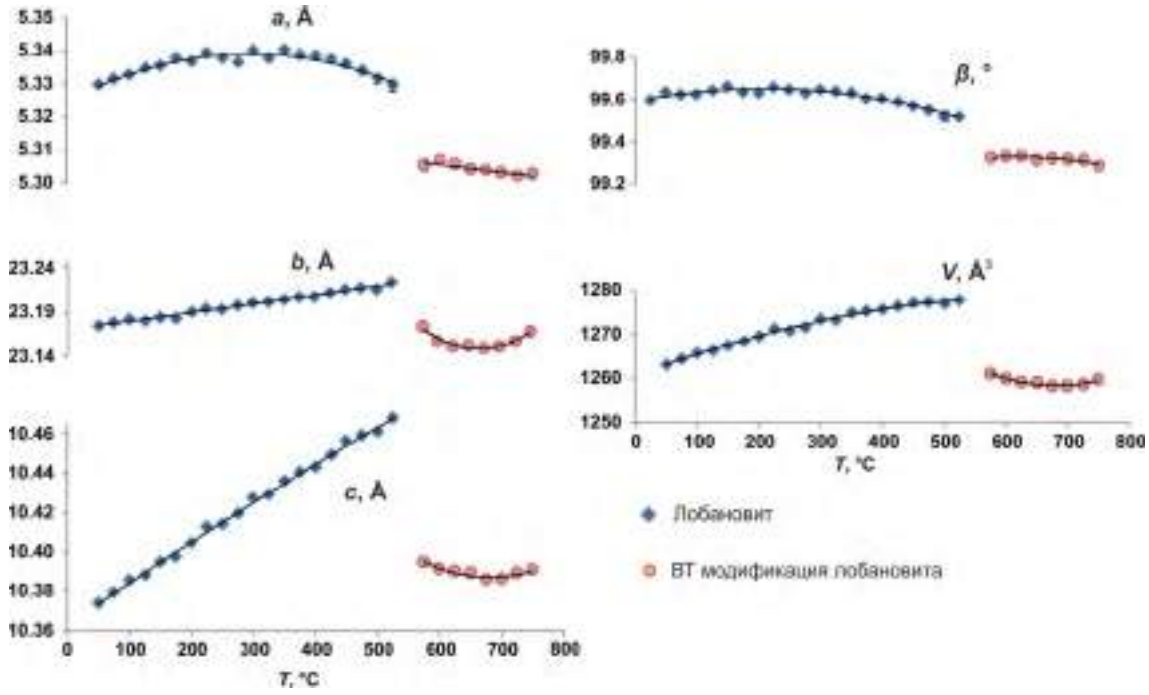


Рис. 70. Зависимость параметров элементарной ячейки лобановита и его высокотемпературной модификации от температуры. Погрешности в пределах точки.

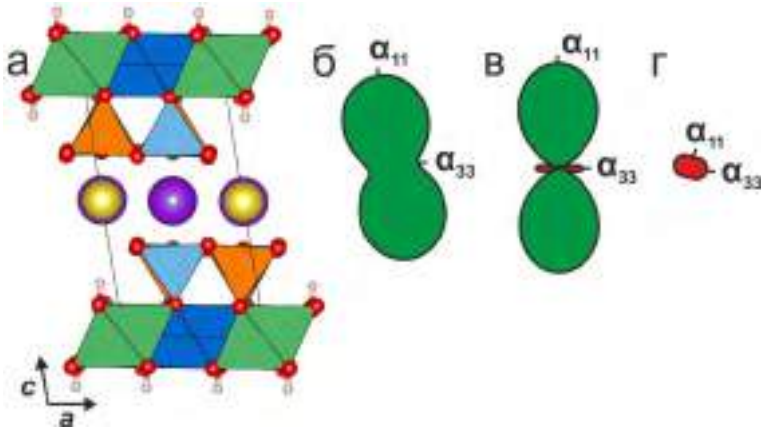


Рис. 71. Кристаллическая структура лобановита (а) и фигуры термического расширения для *T* = 200 °C (б), 400 °C (в) and 650 °C (г).

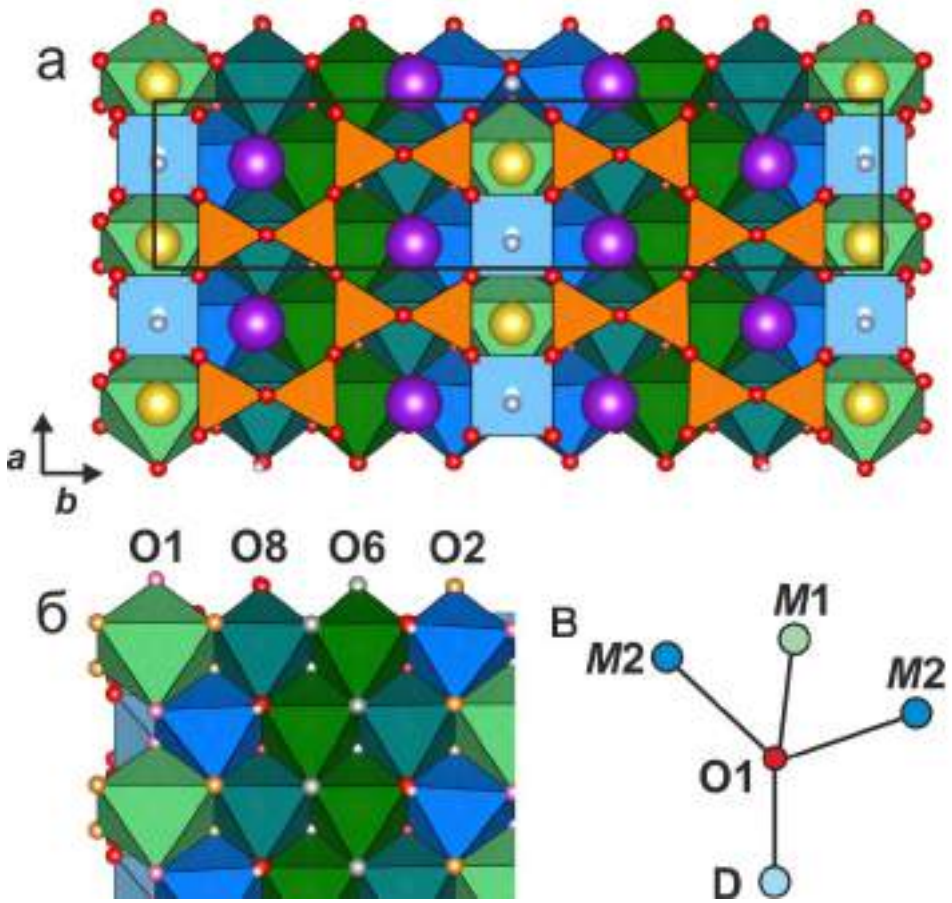


Рис. 72. Проекция *HOH* блоков в лобановите на (110) (а); атомы кислорода *O* слоя: O(1) (розовый) – апикальная вершина *D*O$_5$ пирамиды, O(2) (бежевый) и O(6) (серый) апикальные вершины *T*(2)O$_4$ и *T*(1)O$_4$, соответственно, и O(8) (красный) соответствует OH группам (H белый) (б); локальное окружение атома O(1), апикального аниона *D*O$_5$ пирамиды (в).

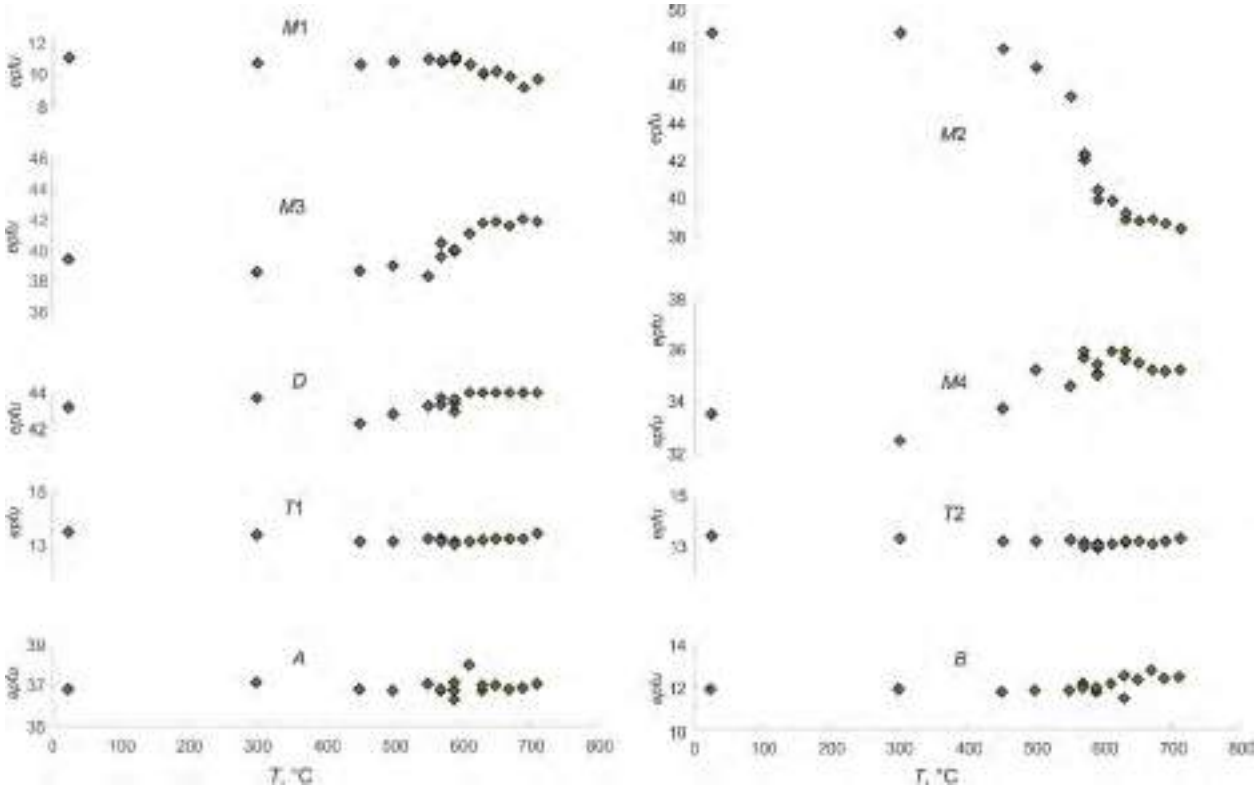


Рис. 73. Изменение рассеивающей способности позиций с ростом температуры прокалки. Погрешности в пределах точки. Небольшие вариации объясняются атомным разупорядочением.

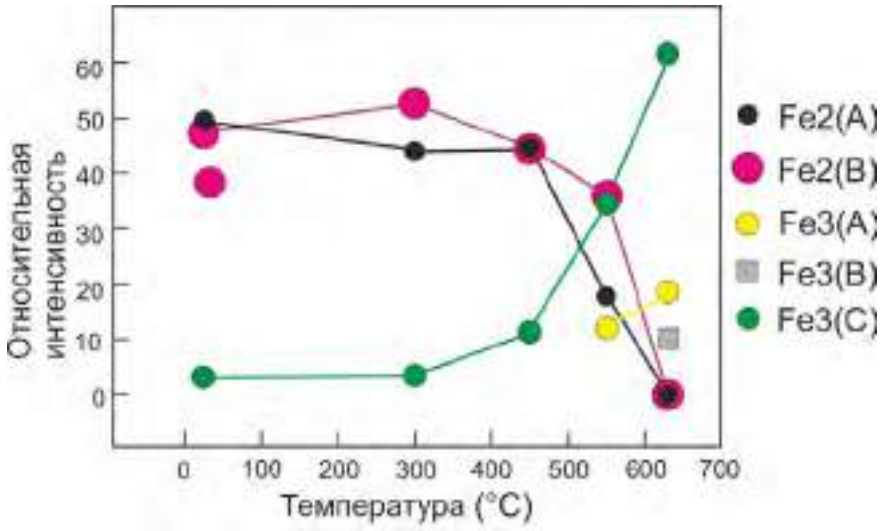


Рис. 74. Изменение интенсивности Мессбауэровских максимумов в зависимости от температуры прокалки.

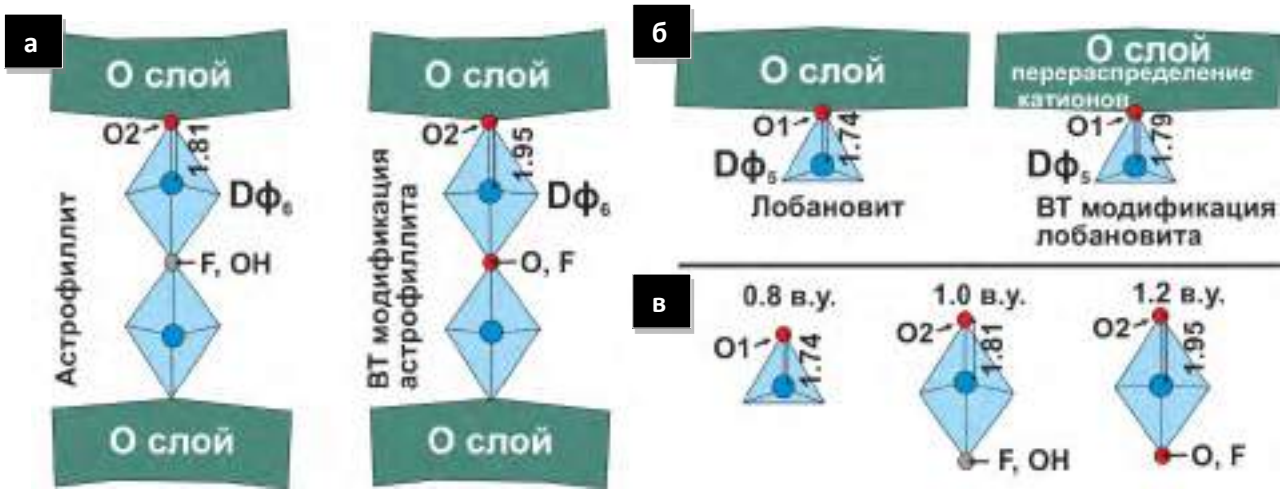


Рис. 75. Схематическое представление изменения геометрии Ti полиэдра в результате термического окисления Fe в астрофиллите: геометрия октаэдра $Ti\varphi_6$ выравнивается в результате окисления (Zhitova et al., 2017a) (а); и в лобановите, где геометрия пирамиды TiO_5 практически не изменяется, а повышение в.у. на атоме O(1) компенсируется перераспределением катионов по позициям *M*(2), *M*(3) и *M*(4) за счет миграции $Fe^{3+} \leftrightarrow$ Mg+Mn (см подробно в тексте) (б). Зависимость геометрии Ti полиэдра от общего количества в.у. на апикальном атоме O (в).

Заключение

В ходе исследований были выполнены поставленные задачи в рамках работ по детальному кристаллохимическому описанию редких, новых и малоизученных природных титано-ниобо-цирконосиликатов.

Были получены следующие основные результаты:

1. Впервые определена кристаллическая структура шкатулкалита, $Na_{10}MnTi_3Nb_3(Si_2O_7)_6(OH)_2F\cdot 12H_2O$. Шкатулкалит относится к надгруппе (супергруппе) сейдозерита, его структура основана на *HOH* пакетах. Наиболее близкими минералы к шкатулкалиту являются вуоннемит и эпистолит. Эти три минерала основаны на одном и том же топологическом типе *HOH* блоков с различной симметрией слоев (*p*2/*m* в шкатулкалите и *p*-1 в вуоннемите и эпистолите). Фактически, как шкатулкалит, так и эпистолит могут рассматриваться, как производные вуоннемита и могут быть получены из него, по крайне мере гипотетически, путем удаления некоторых ионов Na^+ и всех $(PO_4)^{3-}$ ионов и последующей гидратации межслоевого пространства. Предложена новая кристаллохимическая формула минерала: $Na_5(Nb_{1-x}Ti_x)_2(Ti_{1-y}Mn^{2+}_y)[Si_2O_7]_2O_2(OH)_2\bullet nH_2O$, где x + y = 0.5, $n \leq 10$.

2. Описаны кристаллохимические особенности нового минерала чирвинскиита, $(Na,Ca)_{13}(Fe,Mn,\square)_2(Ti,Nb)_2(Zr,Ti)_3(Si_2O_7)_4(OH,O,F)_{12}$. Чирвинскиит относится к новому типу структур Ti-Zr дисиликатов. Его кристаллическая структура может быть описана в модульных терминах, принятых для минералов группы вёлерита: октаэдрических «стенок» и диортогрупп. Кристаллическая структура чирвинскиита, рассматриваемая в этом аспекте, относится к новому типу так называемых «обойных» (wallpaper) структур.

3. Уточнена кристаллическая структура высокоиттриевого хайнита-(Y**)**. Хайнит-(Y), $(Ca_3Y)Na(NaCa)Ti(Si_2O_7)_2(OF)F_2$, Ca-Na слоистый титано- цирконосиликат сложного состава относящийся к группе ринкита супергруппы сейдозерита, в основе структуры которого лежат *HOH* блоки. По сравнению с хайнитом-(Y), для высокоиттриевого хайнита-(Y) характерно повышенное содержание Y (примерно в 2 раза) с соответствующим уменьшением Ca и отсутствие Zr.

4. Описана кристаллическая структура нового минерала батиеваита-Y, $(Y_2Ca_2Ti(Si_2O_7)_2(OH)_2(H_2O)_4$. Кристаллическая структура батиеваита-(Y) схожа со структурами хайнита-(Y) (и его высокоиттриевой модификации) и гётценита. Структура батиеваита-(Y) отличается от структуры хайнита-(Y) составом *O*-слоя. Отношение между батиеваитом-(Y) и хайнитом-(Y) могут быть описаны следующей общей схемой

замещения: $^{M1}Y^{+3} + {}^{M}[(H_2O)_2 + \square_{1.0}] + {}^{X}[(OH_2)^{-} + (H_2O)_2] \rightarrow {}^{M1}Ca^{2+} + {}^{M}[Na^{+}_2 + Ca^{2+}] + {}^{X}[(OF)^{3-} + (F_2)^{2-}]$.

5. Определены кристаллохимические особенности нового минерала чильманита-Ce, $Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2(H_2O)$. Чильманит-(Ce) является катион-дефицитным аналогом редкого гетерофиллосиликата тундрита-(Ce), $Na_2Ce_2TiO_2(SiO_4)(CO_3)_2$. Основу структуры чильманита-(Ce) составляют комплексные анионные слои $[Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2]$. Структура тундрита-(Ce) основана на структурно идентичных слоях, однако замещение HCO_3 групп на CO_3 группы, а также различное содержание Ca и молекул H_2O приводит к значительной модификации структуры. Таким образом, чильманит-(Ce) представляет собой протонированный аналог тундрита-(Ce).

6. В рамках исследования катионного упорядочения в титаносиликатах нами было изучено катионное упорядочение и особенности дифракции минералов группы лабунцовита. Некоторые минералы группы характеризуются 2-мерным катионным упорядочением в *C-D* позициях (приводящим к удвоению параметра *c*) и образованием сверхструктуры, что фиксируется наличием дополнительных слабых рефлексов на дифракционной картине. В тоже время анализ особенностей диффузионного рассеяния этих рефлексов позволяет судить о степени *C-D* упорядочения.

7. На основе полученных ранее детальных экспериментальных данных совместно с коллегами из МГУ (И.В. Пеков) создана номенклатура минералов группы ловозерита.

8. Определены кристаллохимические особенности нептунита, $KNa_2Li(Fe,Mg,Mn)_2Ti_2Si_8O_{24}$ из пород Хан-Богдинского массива щелочных гранитов, Южная Монголия. Минерал является практически полностью Fe разновидностью и адекватно описывается в рамках нецентросимметричной группы *Cc*, причиной чего является упорядочение Ti и Fe по октаэдрическим позициям.

9. Определены кристаллохимические особенности и характер высокотемпературного поведения батисита, $Na_2BaTi_2(Si_4O_{12})O_2$. Показано, что изученный образец достоверно описывается в рамках центросимметричной модели (пр. гр. *Imma*) из-за неупорядоченного расположения полярных цепочек октаэдров Ti. Анизотропное тепловое расширение батисита объясняется анизотропией прочностей связей в титаносиликатном каркасе. При 1000 ºC батисит разлагается с образованием фресноита.

10. Определен характер высокотемпературного поведения астрофиллита, $K_2NaFe^{2+}{}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$. При нагревании астрофиллит претерпевает фазовый переход в высокотемпературную модификацию, который связан с окисление железа и соответствующими процессами дефторирования и дегидроксилирования по следующим реакциям: (1) окисление-дегидроксилирование/депротонирование: $Fe^{2+} + OH^{-} \rightarrow Fe^{3+} +$

O^{2-} (2) окисление-дефторирование: $Fe^{2+} + F^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$. Фазовое превращение происходит при температуре 500-550 °C и сопровождается резким сокращением параметров элементарной ячейки.

11. Определен характер высокотемпературного поведения бафертисита, $Ba_2Fe^{2+}_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$. Термическое поведение бафертисита сходно с таковым для астрофиллита и также характеризуется окислением железа и депротонированием при температуре 450 °C. Отличие заключается в соотношении Fe^{3+}/Fe^{2+} в окисленной высокотемпературной модификации, что в свою очередь определяется соотношение Fe^{2+} и OH^- в первичной фазе.

12. Определен характер высокотемпературного поведения лобановита, $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$. С ростом температуры лобановит испытывает превращение в высокотемпературную модификацию за счет окисления Fe и депротонирования, которые происходят по схеме: $Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$, при $T > 450$ ºC. Перераспределение $Fe^{3+} \leftrightarrow Mg+Mn$ по позициям $M(2)$, $M(3)$, $M(4)$ приводит к формированию новой схемы распределения валентных усилий в высокотемпературной модификации и увеличению стабильности лобановита при росте температуры.

13. Впервые определена кристаллическая структура ильмайокита, $(Na,Ce,Ba)_{10}Ti_5Si_{14}O_{22}(OH)_{44}\cdot nH_2O$. Кристаллическая структура илмайокита является сверхсложной каркасной структурой и описывается многоуровневой иерархической системой. Количественная оценка структурной сложности илмайокита ставит его на третье место среди всех самых сложных минералов известных на сегодня. Предложена новая кристаллохимическая формула минерала: $Na_{11}KBaCe_2Ti_{12}Si_{37.5}O_{94}(OH)_{31}\cdot 29H_2O$.

Список литературы

1. Азарова Ю.В., Шлюкова З.Н., Золотарев А.А. мл., Органова Н.И. Буроваит-Ca, $(Na,K)_4Ca_2$•$(Ti,Nb)_8[Si_4O_{12}]_4(OH,O)_8$•$12H_2O$-новый минерал группы лабунцовита и его место в процессах низкотемпературного минералообразования в пегматитах Хибинского массива (Кольский полуостров, Россия) // ЗРМО. 2009. Т. 138. С. 40-52.
2. Белов Н.В., Органова Н.И. Кристаллохимия и минералогия группы ломоносовита в свете кристаллической структуры ломоносовита // Геохимия. 1962. Т. 1. С. 4-13.
3. Белов Н.В. Очерки по структурной минералогии // М.: Недра. 1976. 344 с.
4. Бобович Я.С. Спектроскопическое исследование координационного состояния титана в некоторых стеклообразных веществах // Оптика и спектроскопия. 1963. Т. 14. С. 647-654.
5. Бобович Я.С., Петровский Г.Т. О состоянии титана в продуктах полной кристаллизации некоторых систем // Журнал структурной химии. 1963. Т. 4. С. 765 - 768.
6. Борисов С.В., Клевцова Р.Ф., Бакакин В.В., Белов Н.В. Кристаллическая структура нептунита // Кристаллография. 1965. Т. 10. С. 815-821.
7. Бритвин С.Н., Доливо-Добровольский Д.В., Кржижановская М.Г. Программный пакет для обработки рентгеновских порошковых данных, полученных с цилиндрического детектора дифрактометра Rigaku RAXIS RAPID II // ЗРМО. 2017. Т. 146. С. 104–107.
8. Буллах А.Г., Евдокимов М.Д. Особенности кристаллохимии лабунцовита и ненадкевичита // Вестник ЛГУ. 1973. Т. 24. С. 15-22.
9. Булах А.Г., Капустин Ю.Л. Гетценит из щелочных пород Турьева п-ова (Кольский п-ов) // ЗВМО. 1973. Т. 102. С. 464-466.
10. Булах А.Г. Минералогия // СПб.: Академия. 2011. 296 с.
11. Буссен И.В., Ганнибал Л.Ф., Гойко Е.А., Мерьков А.Н., Недорезова А.П. Ильмайокит – новый минерал из Ловозерских тундр // ЗВМО. 1972. Т. 101. С. 75-79.
12. Буссен И.В., Денисов А.П., Забавникова Н.И., Козырева Л.В., Меньшиков Ю.П., Липатова Э.А. Вуоннемит – новый минерал // ЗВМО. 1973. Т. 102. С. 423–426.
13. Владыкин Н.В., Коваленко В.И., Дорфман М.Д. Минералогические и геохимические особенности Хан-Богдинского массива щелочных гранитов // Наука. 1981. 135 с.
14. Владыкин Н.В. Агафонов Л.В., Сотников В.И. и др. Минералы Монголии // М.: ЭКОСТ. изд. Минмузея А.Е. Ферсмана РАН. 2006. 352 с.
15. Воронков А.А., Пудовкина З.В., Блинов В.А., Илюхин В.В., Пятенко Ю.А. Кристаллическая структура казаковита $Na_6Mn\{Ti[Si_6O_{18}]\}$ // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. С. 106-109.

16. Герасимовскй В.И. Ловозерит –новый минерал // Докл. АН СССР. 1939. Т. 25. С. 753-756.
17. Гойко Е.А., Буссен И.В., Ганнибал Л.Ф., Липатова Е.А. Дальнейшее исследование ильмайокита // Ученые записки Ленинградского университета. 1974. Т. 378. С. 174-181.
18. Головастиков Н.И. Кристаллическая структура щелочного титаносиликата - лабунцовита // Кристаллография. 1973. Т. 18. С. 950-955.
19. Гуань Я-Сянь, Симонов В.И., Белов Н.В. () Кристаллическая структура бафертисита $BaFe_2TiO[Si_2O_7](OH)_2$ // Докл. АН СССР. 1963. Т. 149. С. 1416-1419.
20. Дусматов В.Д., Кабанова Л.К. О находке нептунита в Таджикистане // Докл. АН ТаджССР. 1967. Т. 10. С. 40-42.
21. Егоров-Тисменко Ю.К., Соколова Е.В. Сравнительная кристаллохимия группы титаносиликатных аналогов слюд // в сб. статей «Сравнительная кристаллохимия», изд-во МГУ. 1987. С. 96-106.
22. Егоров-Тисменко Ю.К., Соколова Е.В. Структурная минералогия гомологического ряда сейдозерит – накафит // Минерал. журнал. 1990. Т. 12. С. 40-49.
23. Еськова Е.М., Казакова М.Е. Щербаковит – новый минерал // Докл. АН СССР. 1954. Т.39. С. 837-840.
24. Ефимов А.Ф., Дусматов В.Д., Ганзеев А.А., Катаева З.Т. Цезий-куплетскит - новый минерал // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. С. 1394-1397.
25. Задов А.Е., Газеев В.М., Каримова О.В., Перцев Н.Н., Пеков И.В., Галускин Е.В., Галускина И.О., Гурбанов А.Г., Белаковский Д.И., Борисовский С.Е., Карташов П.М., Иванова А.Г., Якубович О.В. Магнезионептунит $KNa_2Li(Mg,Fe)_2Ti_2Si_8O_{24}$-новый минерал группы нептунита // ЗРМО. 2011. Т. 140. С. 57-66.
26. Заякина Н.В., Рождественская И.В., Некрасов И.Я., Дадзе Т.П. Кристаллическая структура Sn, Na-силиката $Na_8SnSi_6O_{18}$ // Докл. АН СССР. 1980. Т. 254. С. 353-357.
27. Золотарев А.А. мл., Кривовичев С.В.. Высокотемпературная кристаллохимия леммлейнита-Ba // ЗРМО. 2005. Т. 134. С. 101-105.
28. Золотарев А.А. мл., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А., Органова Н.И., Армбрустер Т. Высокая степень катионного упорядочения в структуре нового представителя группы лабунцовита // Докл. РАН. 2006. Т. 410. С. 86-90.
29. Золотарев А.А. мл., Кривовичев С.В. О некоторых особенностях симметрии тетраэдро-октаэдрического каркаса минералов группы лабунцовита // Вестник СПбГУ. Сер. 7. 2006. Т. 3. С. 57-60.
30. Золотарев А.А., Кривовичев С.В., Яковенчку В.Н. Уточнение структуры манганнептунита // ЗРМО. 2007. Т. 136. С. 118-123.

31. Золотарев А.А. Кристаллохимия минералов групп ловозерита и лабунцовита // Кандидатская диссертация. Санкт-Петербургский государственный университет. 2007. 197 с.
32. Золотарев А.А. мл., Кривовичев С.В. О симметрии цепинита-К // ЗРМО. 2008. Т. 137. С. 61-64.
33. Золотарев А.А., Владыкин Н.В., С.В. Кривовичев, Т.Л. Паникоровский. Кристаллохимия нептунита Хан-Богдинского щелочного массива (Монголия) // ЗРМО. 2016. Т. 145. С. 112-127.
34. Зубкова Н.В., Пущаровский Д.Ю., Гистер Г., Пеков И.В., Турчкова А.Г., Чуканов Н.В., Тиллманс Е. Кристаллические структуры K- и Cs-замещенных форм зорита // Кристаллография. 2005. Т. 50. С. 411-417.
35. Зубкова Н.В., Пущаровский Д.Ю., Гистер Г., Пеков И.В., Турчкова А.Г., Тиллманс Е., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура Pb-замещенной формы зорита // Кристаллография. 2006. Т. 51. С. 413-416.
36. Илюхин В.В., Белов Н.В. Кристаллическая структура ловозерита// Докл. АН СССР. 1960. Т. 131. С. 176-179.
37. Капустин Ю.Л., Семенов Е.И. Первая находка лабунцоаита в карбонатитах и первые данные о его свойствах // Минералогия и генетические особенности щелочных массивов. М.: Наука. 1964. С. 36-39.
38. Капустин Ю.Л. Циркофиллит - циркониевый аналог астрофиллита // ЗВМО. 1972. Т. 101. С. 459-463.
39. Капустин Ю.Л., Быкова А.В., Пудовкина З.В. К минералогии группы ловозерита // Изв. АН СССР. 1973. Т. 8. С. 106-112.
40. Капустин Ю.Л., Пудовкина З.В. Быкова А.В. Цирсиналит – новый минерал // ЗВМО. 1974а. Т. 103. С. 551-558.
41. Капустин Ю.Л., Пудовкина З.В. Быкова А.В., Любомилова Г.В. Коашвит – новый минерал // ЗВМО. 1974б. Т. 5. С. 559-566.
42. Капустин Ю.Л., Пудовкина З.В. Быкова А.В. Тисиналит $Na_3H_3(Mn,Ca,Fe)TiSi_6(O,OH)_{18}\cdot 2H_2O$ – новый минерал из группы лолвозерита // ЗВМО. 1980. Т. 2. С. 223-229.
43. Капустин Ю.Л. Гетценит и велерит из щелочных массивов Сангилена (Тува) // ЗВМО. 1980. Т. 109. С. 594-599.
44. Каримова О.В., Якубович О.В., Задов А.Е., Иванова А.Г., Урусов В.С. Кристаллическая структура магнезионептунита // Кристаллография. 2012. Т. 57. С. 547-582.

45. Кравченко С.М., Власова Е.В., Пиневич Н.Г. Батисит- новый минерал // Докл. АН СССР. 1960. Т. 133. С. 657-660.
46. Конев А.А., Расцветаева Р.К., Евсюнин В.Г., Кашаев А.А., Ущаповская З.Ф. Титанистый делиит Мурунского массива // ЗРМО. 1996. Т. 125. С. 81-88.
47. Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. Топология и симметрия титаносиликатного каркаса в кристаллической структуре щербаковита, $Na(K,Ba)_2(Ti,Nb)_2[Si_4O_{12}]$ // ЗВМО. 2004. Т. 133. С. 55-63.
48. Кривовичев С.В., Золотарев А.А. мл., Спиридонова Д.В., Яковенчук В.Н. Кристаллохимия и типоморфизм микропористых титаносиликатов // Сборник тезисов «Типоморфные минералы и минеральные ассоциации - индикаторы масштабности природных и техногенных месторождений и качества руд». 2008. С. 52-55.
49. Кривовичев С.В. Локальный подход и теория ловозеритовых структур // Тр. МИАН. 2015. Т. 288. С. 105-116.
50. Лабунцов А.Н. О титановом эльпидите из Хибинских тундр и его парагенезисе // Докл. АН СССР. 1926. Сер. А. С. 39-42.
51. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов // Л.: Наука. 1968. 348 с.
52. Лазебник К.А., Махотко В.Ф. Делиит - первая находка в СССР // ЗВМО. 1982. Т. 111. С. 587-593.
53. Лазебник К.А., Лазебник Ю.Д., Махотко В.Ф. Даванит $K_2TiSi_6O_{15}$ – новый щелочной титаносиликат // ЗВМО. 1984. Т. 113. С. 95-97.
54. Лыкова И.С., Пеков И.В., Кононкова Н.Н., Шпаченко А.К. Цзиньщацзянит и бафертисит из щелочного комплекса Гремяха-Вырмес (Кольский полуостров) // ЗРМО. 2010. Т. 139. С. 73-79.
55. Лыкова И.С., Чуканов Н.В., Тарасов В.П., Пеков И.В., Япаскурт В.О. Ионообменные свойства мурманита $Na_2Ti_2(Si_2O_7)O_2 \cdot 2H_2O$ // Химическая физика. 2013а. Т. 32. С. 35-42.
56. Меньшиков Ю.П., Хомяков А.П., Полежаева Л.И., Расцветаева Р.К. Шкатулкалит $Na_{10}MnTi_3Nb_3(Si_2O_7)_6(OH)_2F \cdot 12H_2O$ - новый минерал // ЗВМО. 1996. Т. 1. С. 120-126.
57. Мерьков А.Н., Буссен И.В., Гойко Е.А., Кульчицкая Е.А., Меньшиков Ю.П., Недорезова А.П. Раит и зорит – новые минералы из Ловозерских тундр // ЗВМО. 1973. Т 102. С. 54-62.
58. Никитин А.В., Белов Н.В. Кристаллическая структура батисита $Na_2BaTi_2Si_4O_{14}$= $Na_2BaTi_2O_2[S_4O_{12}]$ // Докл. АН СССР. 1962. Т. 146. С. 1401-1403.
59. Отрощенко Л.П., Симонов В.И., Белов Н.В. Кристаллическая структура натрий-марганцевого синтетического метасиликата $Na_5(Mn,Na)_3Mn[Si_6O_{18}]$ // Докл. АН СССР. 1973. Т. 208. С. 845–848.

60. Паникоровский Т.Л., Калашникова Г.О., Кривовичев С.В., Шиловских В.В. Житова Е.С., Яковенчук В.Н. Кристаллохимическое исследование дегидратации чильманита // сборник тезисов «Онтогения, филогения и система минералов» г. Миасс. 2015. С.150-151.
61. Паникоровский Т.Л., Калашникова Г.О., Житова Е.С., Пахомовский Я.А., Бочаров В.Н., Яковенчук В.Н., Золотарев А.А. мл., Кривовичев С.В. Кристаллохимия высоконатриевого чильманита-(Ce) (Хибинский массив, Кольский полуостров) // ЗРМО. 2017. Т. 146. С. 113-124.
62. Пеков И.В., Екименкова И.А., Чуканов Н.В., Задов А.Е., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинскит $Na_2(□,Na,Mn)ZrSi_6O_{18}$ – новый минерал из группы ловозерита // ЗВМО. 2000. Т. 1. С. 45-53.
63. Пеков И.В. Ловозерский массив: история исследования, пегматиты, минералы. М.: Земля. 2001. 432 с.
64. Пеков И.В., Турчкова А.Г., Кононкова Н.Н., Чуканов Н.В. Изучение катионообменных свойств минералов группы лабунцовита. I. Эксперименты в водных растворах при нормальных условиях // Тез. докл. Всерос. семинара Щелочной магматизм Земли. М.: ГЕОХИ РАН. 2002. С. 76.
65. Пеков И.В., Чуканов Н.В., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Задов А.Е. Новый минерал капустинит, $Na_{5.5}Mn_{0.25}ZrSi_6O_{16}(OH)_2$, из ловозерского массива (Кольский полуостров) и новые данные по генетической кристаллохимии группы ловозерита // ЗВМО. 2003. Т. 132. С. 1-14.
66. Пеков И.В., Лыкова И.С., Чуканов Н.В., Япаскурт В.О., Белаковский Д.И., Золотарев А.А. мл., Зубкова Н.В. Звягинит $NaZnNb_2Ti[Si_2O_7]_2O(OH,F)_3(H_2O)4+x(x<1)$ - новый минерал группы эпистолита из Ловозерского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) // ЗРМО. 2014. Т. 143. С. 45-63.
67. Пудовкина З.В., Черницова Н.М., Воронков А.А. Пятенко Ю.А. Кристаллическая структура цирсиналита // Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. С. 865-867.
68. Пущаровский Д.Ю., Бурштейн И.Ф., Наумова И.С., Победимская Е.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура $Na_2Mn(SiO_3)_2$ // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. С. 344-347.
69. Пэн Ч., Ма Ч. Кристаллическая структура астрофиллита // Sci Sinica. 1963. Т. 12. С. 272–276.
70. Пятенко Ю.А., Воронков А.А., Пудовкина З.В. Минералогическая кристаллохимия титана // М.: Наука. 1976. 155 с.

71. Пятенко Ю.А., Курова Т.А., Черницова Н.М., Пудовкина З.В., Блинов В.А., Максимова Н.В. Ниобий, тантал и цирконий в минералах. Кристаллохимический справочник. Ин-т минералогии, геокхимии и кристаллокхимии редкикх элементов. М.: 1999. 213 с.
72. Расцветаева Р.К., Пущаровский Д.Ю., Конев А.А., Евсюнин В.Г. Кристаллическая структура К-содержащего батисита // Кристаллография. 1997. Т. 42. С. 837-840.
73. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Пеков И.В. Шлюкова З.В., Хомяков А.П. Структуры двух высококалиевых лабунцовитов в свете кристаллохимии минералов семейства лабунцовита-ненадкевичита // Кристаллография. 1998. Т. 43. С. 874-881.
74. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. Рентгеноструктурное и ИК-спектроскопическое исследование минералов группы лабунцовита // Кристаллография. 2002. Т. 47. С. 939-945.
75. Сафронов А.Н., Невский Н.Н., Илюхин В.В., Белов Н.В. О кристаллической структуре Sn-силиката Na8{Sn[Si6O18]} // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. С. 1114-1116.
76. Семенов Е.И., Бурова Т.А. О новым минерале лабунцовите и о так называемом титаноэльпидите // Докл. АН СССР. 1955. Т. 101. С. 1113-1116.
77. Семенов Е.И. Куплетскит – новый минерал группы астрофиллита // Докл. АН СССР. 1956. Т. 108. С. 933-936.
78. Семенов Е.И., Бомштед-Куплетская Э.М., Молева В.А., Слудская Н.Н. Виноградовит – новый минерал // Докл. АН СССР. 1956. Т. 109. С. 617-620.
79. Семенов Е.И., Чжан Пэй-шань. Новый минерал - бафертисит // Ученые записки. 1959. Т. 3. С. 652-655.
80. Семенов Е.И., Разина И.С. Новые данные о ловозерите // Матер. по мин. Кольского п-ова. Апатиты. 1962. Т. 2. С. 111-113.
81. Семенов Е.И. Минералогия редких земель // Изд. АН СССР. М.: 1963. 412 с.
82. Симонов М.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Белов Н.В. Кристаллическая структура Na, Cd-силиката $Na_2CdSi_2O_6$=$Na_6Cd_3[Si_6O_{18}]$ // Докл. АН СССР. 1967. Т. 175. С. 80-83.
83. Слепнев Ю.С. О минералах группы ринкита // Изв. АН СССР. Серия Геол. 1957. Т. 3. С. 65-75.
84. Тамазян Р.А., Малиновский Ю.А. Кристаллическая структура и микродвойникование Na5(Nao)5+xCao,5.x)2(NdxCai.x)2Si6Ol8 // Кристаллография. 1989. Т. 34. С. 310-315.
85. Хомяков А.П., Семенов Е.И., Еськова Е. М., Воронков А.А. Казаковит – новый минерал из группы ловозерита // ЗВМО. 1974. Т. 103. С. 342-345.
86. Хомяков А.П., Черницова Н.М., Сандомирская С.М., Васильева Г.Л. Имандрит – новый минерал семейства ловозерита // Минерал. журнал. 1979. Т. 1. С. 89-92.

87. Хомяков А.П., Юшкин Н.П. Принцип наследования в кристаллогенезе // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. С. 1229-1233.

88. Хомяков А.П., Курова Т.А., Чистякова Н.И. Соболевит $Na_{14}Ca_2MnTi_3P_4Si_4O_{34}$ -новый минерал. // ЗВМО. 1983. Т. 112. С. 456-461.

89. Хомяков А.П. Минералогия ультраагпайтовых щелочных пород М.: Наука. 1990. 200 с.

90. Хомяков А.П., Полежаева Л.И., Мерлино С., Пасеро М.. Линтисит, $Na_3LiTiSi_4O_{14}\cdot 2H_2O$ – новый минерал // ЗВМО. 1990. Т. 119. С. 76-80.

91. Хомяков А.П. Системы природных и искусственных соединений как пересекающиеся множества // ЗРМО. 1994. Т. 123. С. 40-43.

92. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К. Дорохова Г.И. Леммлейнит NaK_2 (Ti, Nb)$_4Si_4O_{12}(O,OH)_2.{}_2H_2O$ - новый минерал семейства лабунцовита-ненадкевичита // ЗВМО. 1999. Т. 128. С. 54-63.

93. Ципурский С.И., Дриц В.А., Плансон А. Расчет распределения интенсивности для электронографического структурного анализа // Кристаллография. 1985. Т. 30. С. 38-44.

94. Чернцова Н.М., Пудовкина З.В., Воронков А.А., Капустин Ю.Л., Пятенко Ю.А. О новом кристаллохимическом семействе ловозерита // ЗВМО. 1975. Т. 104. С. 18-27.

95. Черницова Н.М., Пудовкина З.В., Воронков А.А. Пятенко Ю.А. Кристаллическая структура коашивита $Na_6(Ca;Mn)_{1+0,5x}(Fe^{3+}{}_x\ Ti_{1-x})[Si_6O_{18}]$ // Минер. журнал. 1980а. Т 2. С. 40-44.

96. Черницова Н.М., Пудовкина З.В., Воронков А.А., Илюхин В.В., Пятенко Ю.А. Иммандрит $Na_{12}Ca_3Fe_2[Si_6O_{18}]_2$ – новый минерал семейства ловозерита // Докл. АН СССР. 1980б. Т. 252. С. 618-621.

97. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е. и др. Минералы группы лабунцовита. М.: Наука, 2003. 323 с.

98. Шапенков С.В., Золотарев А.А., Житова Е.С., Кривовичев С.В. Кржижановская М.Г. Высокотемпературное поведение синтетических аналогов скоттиита $BaCu_2Si_2O_7$ и колиновенсита $BaCuSi_2O_6$ // ЗРМО. 2017. Т. 146.С. 125-134.

99. Шлюкова З.В., Соколова М.Н., Яковлевская Т.А. О лабунцовите из Хибинских тундр // ЗВМО. 1965. Т. 94. С. 1113-1116.

100. Шлюкова З.В., Власова Е.В., Казакова М.Е. Пилоян Г.О., Шумяцкая Н.Г., Боруцкий Б.Е. Новые данные о тундрите // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. С. 426-429.

101. Шумяцкая Н.Г., Илюхин В.В., Воронков А.А., Белов Н.В. Кристаллическая структура тундрита // Докл. АН СССР. 1969. Т. 185. С. 1289-1292.

102. Шумяцкая Н.Г., Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. Тундрит, $Na_2Ce_2TiO_2(SiO_4)(CO_3)_2$ уточнение кристаллической структуры и химическая формула // Кристаллография. 1976. Т. 21. С. 705-715.

103. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М.: Наука. 1973. 208 с.

104. Ямнова Н.А., Ю. К. Егоров-Тисменко, И.В. Пеков. Уточненная кристаллическая структура ловозерита // Кристаллография. 2001а. Т. 46. С.1019-1023.

105. Ямнова Н.А., Ю. К. Егоров-Тисменко, И.В. Пеков., Екименкова И.А. Кристаллическая структура литвинскита – нового природного представителя группы ловозерита // Кристаллография. 2001б. Т. 46. С. 230-233.

106. Ямнова Н.А., Ю. К. Егоров-Тисменко, И.В. Пеков, Щеголькова Л.В. Кристаллическая структура тисиналита // Кристаллография. 2003. Т. 48. С. 602-607.

107. Ямнова Н.А., Ю. К. Егоров-Тисменко, И.В. Пеков, Щеголькова Л.В. Кристаллическая структура капустинита $Na_{5.5}Mn_{0.25}ZrSi_6O_{16}(OH)_2$ – нового минерала группы ловозерита // Докл. РАН. 2004. Т. 396. С. 680-685.

108. Agakhanov A.A., Pautov L.A., Uvarova Yu.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., Karpenko V.Y. Nalivkinite, $Li_2NaFe^{2+}{}_7Ti_2(Si_8O_{24})O_2(OH)_4F$, a new mineral of the astrophyllite group from the Darai-Pioz Massif, Tadjikistan // New Data on Minerals. 2008. Vol. 43. P. 5-12.

109. Agakhanov A.A., Pautov L.A., Sokolova E., Abdu Y.A., Hawthorne F.C., Karpenko V.Y. Two astrophyllite-supergroup minerals, bulgakite and nalivkinite: bulgakite, a new mineral from the Darai-Pioz alkaline massif, Tajikistan and revision of the crystal structure and chemical formula of nalivkinite // Can Mineral. 2016. Vol. 54. P. 3-48.

110. Agilent Technologies, CrysAlisPro, Version 1.171.36.20 release 27-06-2012.

111. Akamatsu T., and Kumazawa M. Kinetics of intracrystalline cation redistribution in olivine and its implication // Phys Chem Miner. 1993. Vol. 19. P. 423-430.

112. Al-Attar L, Dyer A. Sorption of uranium onto titanosilicate materials // J Radioanal Nucl Chem. 2001. Vol. 247. P. 121-128.

113. Al-Attar L., Dyer A, Harjula R. Uptake of radionuclides on microporous and layered ion exchange materials // J Mater Chem. 2003a. Vol. 13. P. 2963-2968.

114. Al-Attar L, Dyer A, Paajanen A, Harjula R. Purification of nuclear wastes by novel inorganic ion exchangers // J Mater Chem. 2003b. Vol. 13. P. 2969-2974.

115. Allen F.M. and Burnham C.W. A comprehensive structure-model for vesuvianite: symmetry variations and crystal growth // Can Mineral. 1992. Vol. 30. P. 1-18.

116. APEX2. Version 2014.11-0; Bruker-AXS: Madison, WI, USA, 2014.

117. Armbruster T., Gnos E. *P*4/*n* and *P*4*nc* long-range ordering in low-temperature vesuvianites // Am Mineral. 2000. Vol. 85. P. 563-569.

118. Armbruster T., Krivovichev S.V., Weber T., Gnos E., Organova N.N., Yakovenchuk V.N. Origin of diffuse superstructure reflections in labuntsovite-group minerals // Am Mineral. 2004. V. 89. P. 1655-1666.

119. Atencio D., Coutinho J.M.V., Ulbrich M.N.C., Vlach S.R.F., Rastsvetaeva R.K. and Pushcharovsky D.Yu.. Hainite from Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil // Can Mineral. 1999. Vol. 37. P. 91-98.

120. Bayliss P. Cesium kupletskite renamed kupletskite-(Cs) // Mineral Mag. 2007. Vol. 71. P. 365-367.

121. Bačik P., Ozdin D., Miglierini M., Kardošová P., Pentrák M., Haloda J. Crystallochemical effects of heat treatment on Fe-dominant tourmalines from Dolni Bory (Czech Republic) and Vlachovo (Slovakia) // Phys Chem Miner. 2011. Vol. 38. P. 599-611.

122. Baerlocher Ch., McCusker L.B. & Olson D.H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th ed., Amsterdam - London - New York - Oxford - Paris - Shannon – Tokyo, Elsevier. 2007.

123. Baur W.H. The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group // Acta Cryst. 1974. Vol. B30. P. 1195-1215.

124. Behrens E.A., Clearfield A. Titanium silicates, $M_3HTi_4O_4(SiO_{4)3}\cdot_{4H2O}$ (M = Na+, K+), with three-dimensional tunnel structures for the selective removal of strontium and cesium from wastewater solutions // Micropor. Mater. 1997. Vol. 11. P. 65-75.

125. Bellezza M., Merlino S. and Perchiazzi N. Chemical and structural study of the Zr,Ti-disilicates in the venanzite from Pian di Celle, Umbria, Italy // Eur J Mineral. 2004. Vol. 16. P. 957-969.

126. Bellezza M., Merlino S., Perchiazzi N. Mosandrite: structural and crystal-chemical relationships with rinkite // Can Mineral. 2009. Vol. 47. P. 897-908.

127. Belousov R., Filatov S. Algorithm for calculating the thermal expansion tensor and constructing the thermal expansion diagram for crystals // Glass Phys Chem. 2007. Vol. 33. P. 271-275.

128. Biagioni C., Merlino S., Parodi G.C., Perchiazzi N. Crystal chemistry of minerals of the wöhlerite group from the Los Archipelago, Guinea // Can Mineral. 2012. Vol. 50. P. 593-609.

129. Blasse C. Fluorescence of compounds with fresnoite ($Ba_2TiSi_2O_8$) structure // Inorg Nucl Chem. 1968. Vol. 30. P. 2283-2284.

130. Bloembergen N., Pershan P.S. Light waves at the boundary of nonlinear media // Phys Rev. 1962. Vol. 128. P. 606-622.

131. Blumrich J. Die phonolithe des Friedländer Bezirkes in Nordböhmen // Tschermaks Mineral Petrogr Mitt. 1893. Vol. 13. P. 465-495.

132. Bosi F., Skogby H., Hålenius U. Thermally induced cation redistribution in Fe-bearing oxy-dravite and potential geothermometric implications // Contrib Mineral Petrol. 2016. Vol. 171. 47.

133. Bosi, F. Skogby H., Hålenius U., Ciriotti M.E. Experimental cation redistribution in the tourmaline lucchesiite, Experimental cation redistribution in the tourmaline lucchesiite, $CaFe^{2+}_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3O$ // Phys Chem Miner. 2018. Vol. 45. P. 621-632.

134. Bosi F., Skogby H., Hålenius U. Thermally induced cation redistribution in fluor-elbaite and Fe-bearing tourmalines // Phys Chem Miner. 2019. Vol. 46. P 371-383.

135. Bradley W.M. On the analysis of the mineral neptunite from San Benito County, California // Am Jour Sci. 1909. Vol. 28. P. 15-16.

136. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids // Acta Cryst. 1991. Vol. B47. P. 192-197.

137. Brindley GW, Lemaitre J (1987) Thermal, oxidation and reduction reactions of clay minerals. In Newman ACD (ed.) Chemistry of Clay and Clay Minerals. Monograph, Mineralogical Society 1987 pp. 319-370

138. Bruker. Optik GmbH, Rudolf-Plank-Straße 27, D-76275 Ettlingen, Germany, 2004

139. Bruker AXS GmbH Topas. General Profile and Structure Analysis Software for Powder Difraction Data; Bruker: Billerica, MA, USA. 2009.

140. Bruker-AXS. APEX2. Version 2014.11-0. Madison, Wisconsin, USA, 2014.

141. Bortun A.I., Bortun L.N., Khainakov S.A., Clearfield A., Trobajo C. & Garcia J.R. Hydrothermal synthesis and ion exchange properties of the novel framework sodium and potassium niobium silicates // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1998. Vol. 17. P. 649-675.

142. Braunbarth C.M., Hillhouse H.W., Nair S., Tsapatis M., Burton A., Lobo R.F., Jacubinas R.M., Kuznicki S.M. Structure of strontium ion-exchanged ETS-4 microporous molecular sieves // Chem Mater. 2000. Vol. 12. P. 1857-1865.

143. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // Chem Rev. 2009. Vol. 109. P. 6858- 6919.

144. Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (theta to tensor-TTT). Glass Phys Chem // 2013. Vol. 39. P. 347-350.

145. Cámara F., Bindi L., Tribaudino M., Vescovi F. & Bacchi A. New data on ilmajokite. Abstr. 89th SIMP Meeting. 2010a. p. 258.

146. Cámara F., Sokolova E., Abdu Y., Hawthorne F.C. The crystal structures of niobophyllite, kupletskite-(Cs) and Sn-rich astrophyllite: revisions to the crystal chemistry of the astrophyllite-group minerals // Can Mineral. 2010b. Vol. 48. P. 1-16.

147. Cámara F., Sokolova E., Hawthorne F.C. From structural topology to chemical composition. XII. Titanium silicates: the crystal chemistry of rinkite $Na_2Ca_4REETi(Si_2O_7)_2OF_3$ // Mineral Mag. 2011. Vol. 75. P. 2755-2774.

148. Cámara F., Sokolova E., Abdu Y., Hawthorne F.C. Nafertisite, $Na_3Fe^{2+}{}_{10}Ti_2(Si_6O_{17})_2O_2(OH)_6F(H_2O)_2$, from Mt. Kukisvumchorr, Khibiny alkaline massif, Kola peninsula, Russia: Refinement of the crystal structure and revision of the chemical formula // Eur J Mineral. 2014a. Vol. 26. P. 689-700.

149. Cámara F., Arletti R., Sokolova E., Hawthorne H. Thermal expansion in bafertisite // IMA 2014 Conf. Proceedings. 2014b. P. 346.

150. Cámara F., Sokolova E., Abdu Y.A., Pautov L.A. From structure topology to chemical composition. XIX. Titanium silicates: revision of thecrystal structure and chemical formula of bafertisite, $Ba_2Fe_2Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$, a Group-II TS-block mineral // Can Miner. 2016. Vol. 54. P. 49-63.

151. Cámara F., Sokolova E., Abdu Y.A., Hawthorne F.C., Charrier T., Dorcet V., Carpentier J.-F. Fogoite-(Y), $Na_3Ca_2Y_2Ti(Si_2O_7)_2OF_3$, a group I TS-block mineral from the Lagoa do Fogo, the Fogo volcano, São Miguel Island, the Azores: Description and crystal structure // Mineral Mag. 2017. Vol. 81. P. 369-381.

152. Cann J.R. A second occurrence of dalyite and the petrology of some ejected syenite blocks from Sao Miguel, Azores // Mineral Mag. 1967. Vol. 36. P. 227-23.

153. Cannillo E., Mazzi F., Rossi G. The crystal structure of neptunite // Acta Cryst. 1966. Vol. 21. P. 200-208.

154. Cannillo E., Mazzi F., Rossi G. Crystal structure of götzenite // Soviet Physics, Crystallography. 1972. Vol. 16. 1026-1030

155. Caucia F., Callegari A., Oberti R., Lingaretti O., Hawthorne F.C. Structural aspects of oxidation-dehydrogenation in staurolite // Can Mineral. 1994. Vol. 32. P. 477-489.

156. Chon C.M., Lee C.K., Song Y., Kim S.A. Structural changes and oxidation of ferroan phlogopite with increasing temperature: in situ neutron powder diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy // Phys Chem Miner. 2006. Vol. 33. P. 289-299.

157. Christiansen C.C., Johnsen O., Makovicky E. Crystal chemistry of the rosenbuschite group // Can Mineralogist. 2003. Vol. 41. P. 1203-1224.

158. Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K., Nekrasov A.N. Labuntsovite: solid solution and features of the crystal structure // Can Miner. 1999. Vol. 37. P. 901-910.

159. Chukanov N.V., Pekov I.V., Khomyakov A.P. Recommended nomenclature for labuntsovite-group minerals. Eur J Mineralogy. 2002. Vol. 14. P. 165-173.

160. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species. Springer. 2014. 1726 p.

161. Clowe C.A., Popp R.K., Fritz S.J. Experimental investigation of the effect of oxygen fugacity on ferric-ferrous ratios and unit-cell parameter of four natural clinoamphiboles // Am Mineral. 1988. Vol. 73. P. 487-499.

162. Cruciani G., de Luca P., Nastro A., Pattison P. Rietveld refinement of the zorite structure of ETS-4 molecular sieves // Micropor Mesopor Mat. 1998. Vol. 21. P. 143–153.

163. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.36.32, 2014.

164. Cundari A., Ferguson A.J. Appraisal of the new occurrence of götzeniteSS, khibinskite and apophyllite in kalsilite-bearing lavas from San Venanzo and Cupaello (Umbria), Italy // Lithos. 1994. Vol. 31. P.155–161.

165. Dano H., Sorensen H. An examination of some rare minerals from the nepheline syenites of South-West Greenland // 1959. Meddl. Gronl. Bd. Vol. 162. P. 1-39.

166. Della Ventura G. FTIR spectroscopy at HT: applications and problems // Period Mineral 2015. ECMS 2015. P. 7-8.

167. Della Ventura G., Susta U., Bellatreccia F., Marcelli A., Redhammer G., Oberti R. Deprotonation of Fe-dominant amphiboles: Single-crystal HT-FTIR spectroscopic studies of synthetic potassic-ferro-richterite // Am Mineral. 2017. Vol. 102. P. 117-125.

168. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. Olex2: A complete structure solution, refinement and analysis program // J Appl Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339-341.

169. Ercit T.S., Cooper M.A., Hawthorne F.C. The crystal structure of vuonnemite, $Na_{11}Ti^{4+}Nb_2(Si_2O_7)_2(PO_4)_2O_3(F,OH)$, a phosphate-bearing sorosilicate of the lomonosovite group // Can Mineral. 1998. Vol. 37. P. 1311-1320.

170. Farmer V.C. and White W.B. Carbonate Minerals. In: The Infrared Spectra of Minerals (V.C. Farmer, editor). Monograph No. 4. The Mineralogical Society. London. 1974. P. 227-279.

171. Ferraris G., Ivaldi G., Khomyakov A. P., Soboleva S. V., Belluso E., Pavese A. Nafertisite, a layer titanosilicate member of a polysomatic series including mica // Eur J Mineral. 1996. Vol. 8. P. 241-249.

172. Ferraris G. Polysomatism as a tool for correlating properties and structure // In Modular Aspects of Minerals; Merlino, S., Ed.; Eötvös University Press. Budapest. Hungary. 1997. P. 275-295.

173. Ferraris G., Gula A., Ivaldi G., Khomyakov A.P., Raade G. Crystal structures of three new members of the labuntsovite group // Plinius. 2000. Vol. 24. P. 107.

174. Ferraris, G., Makovicky, E., Merlino, S. Crystallography of Modular Materials. Oxford: Oxford University Press. 2004. 370 p.

175. Ferraris G. and Gula A. Polysomatic Aspects of Microporous Minerals - Heterophyllosilicates, Palysepioles and Rhodesite-Related Structures // Rev Mineral Geochem. 2005. Vol. 57. P. 69-104.

176. Ferraris G. Modular structures - the paradigmatic case of heterophyllosilicates // Z. Kristallogr. 2008. Vol. 223. P. 76-84.

177. Ferraris G., Bloise A., Cadoni M. Layered titanosilicates. A review and some results on the hydrothermal synthesis of bafertisite // Micropor Mesopor Mater. 2008. Vol. 107. P. 108-112.

178. Ferrow E.A., Annersten H., Gunawardane R.P. Mössbauer effect study on the mixed valence state of iron in tourmaline // Mineral Mag. 1988. Vol. 52. P. 221-228.

179. Fersman A.E. Minerals of the Kola Peninsula // Amerrican Mineralogist. 1926. Vol. 11. P. 289-299.

180. Filip J., Bosi F., Novák M., Skogby H., Tuček J., Čuda J., Wildner M. Iron redox reactions in the tourmaline structure: High-temperature treatment of Fe^{3+}-rich schorl // Geochim Cosmochim Ac. 2012. Vol. 86. P. 239-256.

181. Fischer R.X. and Tillmanns E. Die Kristallstrukturen von natürlichem $Na_2Ca_2Si_3O_9$ vom Mt. Shaheru (Zaire) und aus dem Mayener Feld (Eifel) // N Jb Mineral Mh. 1983. P. 49-59.

182. Fischer R.X. and Tillmanns E. Revised data for combeite, $Na_2Ca_2Si_3O_9$ // Acta Cryst. 1987. Vol. C43. P. 1852-1854.

183. Fleet S.G. The crystal structure of dalyite // Zeitschrift für Kristallographie 1965. Vol. 121. P. 349-368.

184. Flink G. Om några mineral från Grönland // Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar. 1893. Vol. 15. P. 195-208.

185. Ford W. E. Neptunite crystals from San Benito, California // Am Jour Sci. 1909. Vol. 27. P. 235-240.

186. Frost R.L. and Palmer S. J. Infrared and infrared emission spectroscopy of nesquehonite $Mg(OH)(HCO_3)\cdot 2H_2O$ – implications for the formula of nesquehonite // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2010. Vol. 78. P. 1255-1260.

187. Frost R.L., López A., Xi Y., Scholz R., Gandini A.L. A vibrational spectroscopic study of the silicate mineral ardennite-(As) // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2014. Vol. 24. P. 987-991.

188. Gagné O. C. & Hawthorne, F. C. Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen // Acta Cryst. 2015. Vol. B71. P. 562-578.

189. Galuskin E.V., Lazic B., Armbruster T., Galuskina I.O., Pertsev N.N., Gazeev V.M., Włodyka R., Dulski, M., Dzierzanowski P., Zadov A.E. Edgrewite Ca9(SiO4)4F2-hydroxyledgrewite $Ca_9(SiO_4)_4(OH)_2$, a new series of calcium humite-group minerals from altered xenoliths in the ignimbrite of Upper Chegem caldera, Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia // Am Mineral. 2012. Vol. 97. P. 1998-2006.

190. Ganguly J., Yang H. and Ghose S. Thermal histories of meso-siderites: Quantitative constrains from compositional zoning and Fe-Mg ordering in orthopyroxenes // Geohim Cosmochim Acta. Vol. 58. P. 2711-2723.

191. Gebert W., Medenbach O., Flörke O.W. Darstellung und kristallographie von $K_2TiSi_6O_{15}$ - isotyp mit dalyit $K_2ZrSi_6O_{15}$ // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1983. Vol. 31. P. 69-79.

192. Génin J.M.R., Guérin O., Herbillon A.J., Kuzmann E., Mills S.J., Morin G., Ona-Nguema G., Ruby C., Upadhyay C. Redox topotactic reactions in Fe^{II-III}(oxy)hydroxycarbonate new minerals related to fougèrite in gleysols: «trébeurdenite and mössbauerite» // Hyperfine Interact. 2013. Vol. 204. P. 71-81.

193. Génin J.M.R., Mills S.J., Christy A.G., Guérin O., Herbillon A.J., Kuzmann E., Ona-Nguema G., Ruby C., Upadhyay C. Mössbauerite, $Fe^{3+}{}_6O_4(OH)_8[CO_3]\cdot 3H_2O$, the fully oxidized 'green rust' mineral from Mont Saint-Michel Bay, France // Mineral Mag. 2014a. Vol. 78. P. 447-465.

194. Génin J.M.R., Christy A., Kuzmann E., Mills S., Ruby C. Structure and occurrences of <green rust> related new minerals of the <fougérite> group, trébeurdenite and mössbauerite, belonging to the <hydrotalcite> supergroup; how Mössbauer spectroscopy helps XRD // Hyperfine Interact. 2014b. Vol. 226. P. 459-482.

195. Giester G., Pertlik F., Ulrych J.D. Die Kristallstruktur des Minerals Hainit // Mitt Österr Mineral Ges. 2005. Vol. 151. P. 45 [in German].

196. Gopalakrishnan J., Ramesha K., Rangan K.K., Pandey S. In search of inorganic nonlinear optical materials for second harmonic generation // J Solid State Chem. 1999. Vol.148. P. 75-80.

197. Gorelova L.A., Bubnova R.S., Krivovichev S.V., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K. Thermal expansion and structural complexity of Ba silicates with tetrahedrally coordinated Si atoms // J Solid State Chem. 2016. Vol. 235. P. 76-84.

198. Grice J.D., Burns P.C., Hawthorne F.C. Borate minerals. II. A hierarchy of structures based upon the borate fundamental building block // Can Mineral. 1999. Vol. 37. 731-762.

199. Grice J.D., Rowe R., Poirier G., Wight Q. (2008) Tundrite-(Ce) from Mont Saint-Hilaire, Quebec: crystal structure analysis and species characterization // Can Mineralogist. 2008. Vol. 46. P. 413-422.

200. Guimarães D. The zirconium ore deposits of the Pogos de Caldas plateau, Brazil, and zirconium geochemistry // Instituto de Tecnologia Industrial. 1948. Boletim 6.

201. Güttler B., Niemann W., Redfern S.A.T. EXAFS and XANES spectroscopy study of the oxidation and deprotonation of biotite // Mineral Mag. 1989. Vol. 53. P. 591-602.

202. Harris C., Rickard R.S. Rare-earth-rich eudialyte and dalyite from a peralkaline granite dyke at Straumsvola, Dronning Maud Land, Antarctica // The Canadian Mineralogist. 1987. Vol. 25. P. 755-762.

203. Hawthorne F.C., Ungaretti L. and Oberti R. Site populations in minerals: terminology and presentailon of results of crystal structure refinement // Can Mineral. 1995. Vol. 33. P. 907-911.

204. Hawthorne F.C. The structure hierarchy hypothesis // Mineral Mag. 2014. Vol. 78. P. 957-1027.

205. Heinemann R., Kroll H., Kirfel A., Barbier B. (2006). Order and anti-order in olivine I: Structural response to temperature // Eur J Mineral. 2006. Vol. 18. P. 673-689.

206. Heinrich E.W. and Quon S.H. Neptunite from Seal Lake, Labrador // Canadian Mineralogist. 1963. Vol. 7. P. 650-654.

207. Henderson C.M.B., Knight K.S., Redfern S.A.T., Wood B.J. High-Temperature Study of Octahedral Cation Exchange in Olivine by Neutron Powder Diffraction // Science. 1996. Vol. 271. P. 1713-1715.

208. Horvath L., Pfenniger-Horvath E., Gault R.A., Tarasoff P. Mineralogy of the Saint-Amable Sill, Varennes and Saint- Amable, Quebec // Miner Record. 1998. Vol. 29. P. 83-118.

209. Hu J., Ma Z., Sa R., Zhang Y., Wu K. Theoretical perspectives on the structure, electronic, and optical properties of titanosilicates $Li_2M_4[(TiO)Si_4O_{12}]$ ($M = K^+, Rb^+$) // Phys Chem. 2017. Vol. 19. P. 15120-15128.

210. Jin S., Xu H., Lee S. and Fu P. Jinshajiangite: structure, twinning and pseudo-symmetry // Acta Crystallogr. 2018. Vol. B74. P. 325-336.

211. Johan Z., Čech F. New data on hainite, $Na_2Ca_4[(Ti,Zr,Mn,Fe,Nb,Ta)_{1.50}\square_{0.50}](Si_2O_7)F_4$ and its crystallochemical relationship with götzenite, $Na_2Ca_5Ti(Si_2O_7)_2F_4$. // CR Acad Sci Paris. 1989. Vol. 308. P. 1237-1242.

212. Kadiyski M., Armbruster T., Galuskin E.V., Pertsev N.N., Zadov A.E., Galuskina I.O., Wrzalik R., Dzierzanowski P. and Kislov E.V. The modular structure of dovyrenite,

$Ca_6Zr[Si_2O_7]_2(OH)_4$: Alternate stacking of tobermorite and rosenbuschite-like units // Am Mineralogist. 2008. Vol. 93. P. 456-462.

213. Kampf A.R., Rossman G.R., Steele I.M., Pluth J.J., Dunning G.E., Walstrom R.E. Devitoite, a new heterophyllosilicate mineral with astrophyllite-like layers from Eastern Fresno county, California // Can Mineral. 2010. Vol. 48. P. 29-40.

214. Kampf A.R., Hughes J.M., Nash B.P. & Marty J. Vanarsite, packratite, morrisonite, and gatewayite: four new minerals containing the [As3+V4+,5+12As5+6O51] heteropolyanion, a novel polyoxometalate cluster // Can Mineral. 2016. Vol. 54. P. 145-162.

215. Kapustin Y.L. Zircophyllite, the zirconium analog of astrophyllite // Int Geol Rev. 1973. Vol. 15. P. 621-625.

216. Khomyakov A.P. Mineralogy of Hyperagpaitic Alkaline Rocks. Clarendon Press, Oxford, 1995. 223 pp.

217. Khomyakov A.P. Transformation mineral species and their use in paleomineralogical reconstructions // 30th Int. Geol. Congr. Abstr.; Beijing, China, 1996. Vol. 2/3. P. 450.

218. Khomyakov A.P. The largest source of minerals with unique structure and properties // In Minerals as Advanced Materials I; Krivovichev, S. V., Ed.; Springer, Heidelberg, Germany, 2008. P. 71-77.

219. Khomyakov A.P., Cámara F., Sokolova E., Abdu Y., Hawthorne F.C. Sveinbergeite, $Ca(Fe^{2+}_6Fe^{3+})Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_5(H_2O)_4$, a new astrophyllite-group mineral from the Larvik Plutonic Complex, Oslo Region, Norway: description and crystal structure // Mineral Mag. 2011. Vol. 75. P. 2687-2702.

220. Kirfel A. Cation distribution in olivines and orthopyroxenes. An interlaboratory study // Phys Chem Miner. 1996. Vol. 23. P. 503-519.

221. Kogure T., Kameda J., Drits V.A. Novel 2:1 structure of phyllosilicates formed by annealing Fe^{3+}, Mg-rich dioctahedral mica // Am Mineral. 2007. Vol. 92. P. 1531-1534.

222. Korovushkin V.V., Kuzmin V., Belov V.F. Mossbauer studies of structural features in tourmaline of various genesis // Phys Chem Miner. 1979. Vol. 4. P. 209-220.

223. Krivovichev S.V. Topology of Microporous Structures // Rev. Mineral. Geochem. 2005. Vol. 57. P. 17-68.

224. Krivovichev S.V., Cahill C.L., Nazarchuk E.V., Burns P.C., Armbruster T. & Depmeier W. Chiral open-framework uranyl molybdates. 1. Topological diversity: synthesis and crystal structure of $[(C_2H_5)_2NH_2]_2[(UO_2)_4(MoO_4)_5(H_2O)](H_2O)$ // Micropor Mesopor Mater. 2005. Vol. 78. P. 209-215

225. Krivovichev S. V. Topological complexity of crystal structures: quantitative approach // Acta Cryst. 2012. Vol. A68. P. 393-398.

226. Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // Mineralogical Magazine. 2013. Vol. 77. P. 275-326.

227. Krivovichev S.V. Which Inorganic Structures are the Most Complex? // Angewandte Chemie. 2014. Vol. 53. P. 654-661.

228. Krivovichev S. V. Structure description, interpretation and classification in mineralogical crystallography // Crystallogr Rev. 2017. Vol. 23. P. 2-71.

229. Kunz M., Armbruster T., Lager G.A., Schultz A.J., Goyette R.J., Lottermoser W., Amthauer G. Fe, Ti ordering and octahedral distortions in acentric neptunite: Temperature dependent X-ray and neutron structure refinements and Mössbauer spectroscopy // Phys Chem Minerals. 1991. Vol. 18. P. 199-213.

230. Kunz M., Brown I.D. Out-of-center distortions around octahedrally coordinated d^0-transition metals // J Solid State Chem. 1994. Vol. 115. P. 395-406.

231. Kuznicki S.M., Bell V.A, Nair S., Hillhouse H.W, Jacubinas R.M. , Braunbaith CM, Toby B.H., Tsapatis M. A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules // Nature. 2001. Vol. 412. P. 720-724.

232. Laird J. and Albee A.L. Chemical composition and physical, optical, and structural properties of benitoite, neptunite and joaquinite // Am Mineralogist. 1972. Vol. 57. P. 85-102.

233. Langreiter T., Kahlenberg V. TEV – a program for the determination and visualization of the thermal expansion tensor from diffraction data. Institute of Mineralogy and Petrography, University of Innsbruck, Austria, 2014.

234. Lepp H. Stages in the oxidation of magnetite // Am Mineral. 1957. Vol. 42. P. 679-681.

235. Li G., Xiong M., Shi N., Ma Z. A new three-dimensional structure in bafertisite // Acta Geol Sinica. 2011. Vol. 85. P. 1028-1035.

236. Libowitzky E. Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H O Hydrogen Bond Lengths in Minerals // Hydrog. Bond Res. 1999. Vol. 1059. P. 103-115.

237. Liebau F. Classification of silicates. In: Ribbe PH (ed) Orthocilicates. Rev Mineral. Vol 5. Mineral Soc Am. 1982. P. 1–24.

238. Liebau F. Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding and Classification. Springer-Verlag, Berlin. 1985. 347 pp.

239. Lin Z., Almeida Paz F.A. and Rocha J. Layered titanosilicates // In: Brigatti, M.F., Mottana A. (eds) EMU Notes in Mineralogy. 2011. Vol 11. P. 123-145.

240. Linthout K., Nobel F.A., Lustenhouwer W.J. First occurrence of dalyte in extrusive rock // Mineral Mag. 1988. Vol. 52. P. 705-708.

241. Lunkenheimer P., Krohns S., Gemander F., Schmahl W.W., Loidl A. Dielectric Characterization of a Nonlinear Optical Material // Sci Rep. 2014. Vol. 4. P. 1-5.

242. Lyalina L.M., Zolotarev A.A. (Jr), Selivanova E.A., Savchenko Ye.E., Zozulya D.R., Krivovichev S.V., Mikhailova Yu.A. Structural characterization and composition of Y-rich hainite from Sakharjok nepheline syenite pegmatite (Kola Peninsula, Russia) // Mineral Petrol. 2015. Vol. 109. P. 443-452.

243. Lyalina L.M., Zolotarev A.A. Jr, Selivanova E.A., Savchenko Ye.E., Krivovichev S.V., Mikhailova Yu.A., Kadyrova G.I., Zozulya D.R. Batievaite-(Y), $Y_2Ca_2Ti[Si_2O_7]_2(OH)_2(H_2O)_4$, a new mineral from nepheline syenite pegmatite in the Sakharjok massif, Kola Peninsula, Russia // Mineral Petrol. 2016. Vol. 110. P. 895-904.

244. Lykova I.S., Chukanov N.V., Kazakov A.I., Tarasov V.P., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Chervonnaya N.A. Murmanite and lomonosovite as Ag-selective ionites: kinetics and products of ion exchange in aqueous $AgNO_3$ solutions // Phys Chem Miner. 2013b. Vol. 40. P. 625-633.

245. Lykova I.S., Pekov I.V., Zubkova N.V., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Chervonnaya N.A., Zolotarev A.A. Crystal chemistry of cation-exchanged forms of epistolite-group minerals, Part I. Agand Cu-exchanged lomonosovite and Ag-exchanged murmanite // Eur J Mineral. 2015a. Vol. 27. P. 535-549.

246. Lykova I.S., Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Chervonnaya N.A., Zolotarev A.A., Giester G. Crystal chemistry of cationexchanged forms of epistolite-group minerals. Part II. Vigrishinite and Zn-exchanged murmanite // Eur J Mineral 2015b. Vol. 27. P. 669-682.

247. Makovicky E. ed. Merlino S. Modular Aspects of Minerals. European Mineralogical Union Notes in Mineralogy. Vol. 1. Budapest: Eötvös University Press. 1997. P. 315-343.

248. Malinovskii Yu.A., Burzlaff H. and Rothammel W. Structures of the lovozerite-type – a quantitative investigation // Acta Cryst. 1993. Vol. B39. P. 158-164.

249. McDonald A.M., Grice J.D., Chao G.Y. The crystal strcuture of yoshimuraite, a layered Ba-Mn-Ti silicophopshate, with comments of five-coordinated Ti4+ // Can Miner. 2000. Vol. 38. P. 649-656.

250. Merlino S., Perchiazzi N. Modular mineralogy in the cuspidine group of minerals // Can Mineral. 1988. Vol. 26. P. 933-943.

251. Merlino S., Bonaccorsi E. and Armbruster T. Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character // Am Mineralogist. 1999. Vol. 84. P. 1613-1621.

252. Mills S.J., Christy A.G., Génin J.M.R., Kameda T., Colombo F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides // Mineral Mag. 2012. Vol. 76. P. 1289-1336.

253. Milton Ch., Mrose M. E., Fahey J. J., Chao E. C. T. Labuntsovite from the Trona Mine, Sweetwater County, Wyoming // Bull Geol Soc Amer. 1958. Vol. 69. P. 1614-1621.

254. Momma K., Izumi F. Vesta 3 for free-dimensional visualization of crystals, volumetric and morphology data // J Appl Crystallogr. 2011. Vol. 44. P. 1272-1276.

255. Moore P.B., Louisnathan S.J. The crystal structure of fresnoite, $Ba_2(TiO)Si_2O_7$ // Z Kristallogr. 1969. Vol. 130. P. 438-448.

256. Moore P., Araki T. Pinakiolite, warwikite and wightmanite: Crystal chemistry of complex 3Å wallpaper structures // Am Mineral. 1974. Vol. 59. P. 985-1004.

257. Muller F., Drits V.A., Tsipursky S.I., Plançon A. Dehydroxylation of Fe^{3+}, Mg-rich dioctahedral micas: (II) cation migration // Clay Minerals. 2000. Vol. 35. P. 505-514.

258. Murad E., Wagner U. The thermal behaviuor of an Fe-rich illite // Clay Miner. 1996. Vol. 31. P. 45-52.

259. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, theory and applications in inorganic chemistry. Wiley, Hoboken. Part A. 2008. 432 pp.

260. Németh P., Ferraris G., Radnóczi G., Ageeva O. A. TEM and X-ray study of syntactic intergrowths of epistolite, murmanite and shkatulkalite // Can Mineral. 2005. Vol. 43. P. 973-987.

261. Nickel E.H., Rowland J.F., Charette D.J. Niobophyllite – the niobium analogue of astrophyllite; a new mineral from Seal Lake, Labrador // Can Mineral. 1964. Vol. 8. P. 40-52.

262. Nickel E.H. Solid solutions in mineral nomenclature // Can Mineral. 1992. Vol. 30. P. 231-234.

263. Niedermayr G., Gault R.A., Petersen O.V., Brandstatter F. Korobitsynite from the Aris phonolites, Windhoek, Namibia // N Jb Miner Mh. 2002. H1. P. 42-48.

264. Nockolds S.R. On the Occurrence of Neptunite and Eudialyte in Quartz-bearing Syenites from Barnavave Carlingford, Ireland // Miner Mag. 1950. Vol.29. P. 27-33.

265. Noh Y.D., Komarneni S., Mackenzie K.J.D. Titanosilicates: Giant exchange capacity and selectivity for Sr and Ba // Sep. Purif. Technol. 2012. Vol 95. P. 222-226.

266. Oberti R., Della Ventura G., Dyar M.D. Combining structure refinement and spectroscopies: hints and warnings for more efficient tolls to decipher the mechanism of deprotonation in amphiboles // Period Mineral. 2015. ECMS 2015. P. 131-132.

267. Oberti R., Boiocchi M., Zema M., Hawthorne F.C., Redhammer G.J., Susta U., Della Ventura G. The high-temperature behaviour of riebeckite: expansivity, deprotonation, selective Fe oxidation and a novel cation disordering scheme for amphiboles // Eur J Mineral. 2018. Vol. 30. P. 437-449.

268. Ohsato H., Maki I. and Takéuchi Y. Structure of $Na_2CaSi_6O_{18}$ // Acta Cryst. 1985. Vol. C41. P. 1575-1577.

269. Ohsato H., Takéuchi Y. and Maki I. Structure of $Na_4Ca_4[Si_6O_{18}]$ // Acta Cryst. 1986. Vol. C42. P. 934-937.

270. Olds T.A., Plášil J., Kampf A.R., Simonetti A., Sadergaski L.R., Chen Y.S. & Burns P. C. Ewingite: Earth's most complex mineral // Geology. 2017. Vol. 45. P. 1007-1010.

271. Oleksiienko O., Wolkersdorfer C., Sillanpaa M. Titanosilicates in cation adsorption and cation exchange - a review // Chem Eng J. 2017. Vol. 317. P. 570-585.

272. Organova N.I., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Shlyukova Z.V. On the Inhomogeneities in the Structures of LGMs // Minerals as Advanced Materials I. Springer, Heidelberg. 2008. P. 95-100.

273. Pankova Y. A., Gorelova L. A., Krivovichev S. V. & Pekov I. V. The crystal structure of ginorite, $Ca_2[B_{14}O_{20}(OH)_6]\cdot 5H_2O$, and the analysis of dimensional reduction and structural complexity in the $CaO\text{-}B_2O_3\text{-}H_2O$ system // Eur J Mineral. 2018. Vol. 30. P. 277-287.

274. Passaglia E., Gualtieri A. & Marchi E. The crystal chemistry of paulingite // Eur J Mineral. 2011. Vol. 13. P. 113-119.

275. Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Y., Mikhailova J.A., Krivovichev S.V., Bocharov V.N., Kalashnikov A.O. Selivanovaite, $NaTi_3(Ti,Na,Fe,Mn)_4[(Si_2O_7)_2O_4(OH,H_2O)_4]\cdot nH_2O$, a new rock-forming mineral from the eudialyte-rich malignite of the Lovozero alkaline massif (Kola Peninsula, Russia) // Eur J Mineral. 2018. Vol. 30. P. 525-535.

276. Pekov I.V., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N., Armbruster T. and Pakhomovsky Ya.A. // Crystal chemistry and nomenclature of the lovozerite group. Eur J Mineral. 2009. Vol. 21. P. 1061-1071.

277. Philippou A., Anderson M.W. Structural investigation of ETS-4 // Zeolites. 1996. Vol. 16. P. 98-107.

278. Phillips M.W., Popp R.K., Clowe C.A. Structural adjustments accompanying oxidation-dehydrogenation in amphiboles // Am. Mineral. 1988. Vol. 73. P. 500-506.

279. Phillips M.W., Draheim J.E., Popp R.K., Clowe C.A., Pinkerton A.A. Effects of oxidation-dehydrogenation in tschermakitic hornblende // Am Mineral. 1989. Vol. 74. P. 764-773.

280. Piilonen P.C., Lalonde A.E., Mcdonald A.M., Gault R.A. Niobokupletskite, a new astrophyllite-group mineral from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada: description and crystal structure // Can Mineral. 2000. Vol. 38. P. 627-639.

281. Piilonen P.C., McDonald A.M., LaLonde A.E. Kupletskite polytypes from the Lovozero massif, Kola Peninsula, Russia: Kupletskite-1A and kupletskite-Ma2b2c // Eur J Mineral. 2001. Vol. 13. P. 973-984.

282. Piilonen P.C., LaLonde A.E., McDonald A.M., Gault R.A., Larsen A.O. Insights into astrophyllite–group minerals. I. Nomenclature, composition and development of a standardized general formula // Can Mineral. 2003a. Vol. 41. P. 1-26.

283. Piilonen P.C., McDonald A.M., LaLonde A.E. Insights into astrophyllite–group minerals. II. Crystal chemistry // Can Mineral. 2003b. Vol. 41. P. 27-54.

284. Pillonen P.C., Pekov I.V., Back M., Steede T., Gault R.A. Crystal-structure refinement of a Zn-rich kupletskite from Mont Saint-Hilaire, Quebec, with contributions to the geochemistry of zinc in peralkaline environments // Mineral Mag. 2006. Vol. 70. P. 565-578.

285. Prech J. Catalytic performance of advanced titanosilicate selective oxidation catalysts - a review // Catal Rev Sci Eng. 2018. Vol. 60. P. 71-131.

286. Rastsvetaeva R.K., Pushcharovskii D.Y. and Atencio D. Crystal structure of giannetite // Crystallogr Rep. 1995. Vol. 40. P. 574-578.

287. Rinaldi R., Artioli G., Wilson C.C., McIntyre G. Octahedral cation ordering in olivine at high temperature. I: In situ neutron single-crystal diffraction studies on natural mantle olivines (Fa12 and Fa10) // J Phys Chem. 2000. Vol. 27. P. 623-629.

288. Robbins C.R. Synthesis and growth of fresnoite ($Ba_2TiSi_2O_8$) from a TiO_2 flux and its relation to the system $BaTiO_3$-SiO_2 // J Res Natl Stand. Sec A. 1970. Vol. 74A. P. 229-232.

289. Robins B., Furnes H. and Ryan P.D. A new occurrence of dalyite // Mineral Mag. 1983. Vol. 47. P. 93-94.

290. Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra // Science. 1971. Vol. 172. P. 567-570.

291. Rocha J., Brandao P,. Lin Z., Esculcas A.P., Ferreira A., Anderson M. W. Synthesis and structural studies of microporous titanium-niobiumsilicates with the structure of nenadkevichite // J Phys Chem. 1996a. Vol. 100. P. 14978-14983.

292. Rocha J., Brandao P,. Lin Z., Kharlamov A., Anderson M. W. Novel microporous titanium-niobiumsilicates with the structure of nenadkevichite // Chem Commun. 1996b. Vol. 5. P. 669-670.

293. Rocha J., Anderson M.W. Microporous titanosilicates and other novel mixed octahedral–tetrahedral framework oxides // Eur J Inorg Chem. 2000. Vol. 5. P. 801-818.

294. Rønsbo J.G., Sørensen H., Roda-Robles E., Fontan F. and Monchoux P. Rinkite-nacareniobsite-(Ce) solid solution series and hainite from the Ilímaussaq alkaline complex: occurrence and compositional variation // Bulletin of the Geological Society of Denmark. 2014. Vol. 62. P. 1-15.

295. Rozhdestvenskaya I.V., Kogure T., Abe E. & Drits V.A. The structure model for charoite // Mineral Mag. 2009. Vol. 73. P. 883-890.

296. Rozhdestvenskaya I.V., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Reinholdt A. & Weirich, T. The structure of charoite, (K,Sr,Ba,Mn)15-16(Ca,Na)32[(Si70(O,OH)180)](OH,F)4.0·nH2O, solved by conventional and automated electron diffraction // Mineral Mag. 2010. Vol. 74. P. 159-177.

297. Rozhdestvenskaya I.V., Mugnaioli E., Schowalter M., Schmidt M.U., Czank M., Depmeier W. & Rosenauer A. The structure of denisovite, a fibrous nanocrystalline polytypic disordered 'very complex' silicate, studied by a synergistic multi-disciplinary approach employing methods of electron crystallography and X-ray powder diffraction // IUCrJ. 2017. Vol. 4. P. 223-242.

298. Russell R.L., Guggenheim S. Crystal structures of near-end-member phlogopite at high temperatures and heat-treated Fe-rich phlogopite: the influence of the O, OH, F site // Can Miner. 1999. Vol. 37. P. 711-729.

299. Sahama T.G. and Hytönen K. Götzenite and combeite, two new silicates from the Belgian Congo // Mineral. Mag. 1957. Vol. 31. P. 503-510.

300. Sandell E.B. Micro determination of water by the Penfield method // Microchimica Acta. 1951. Vol. 38. P. 487-491.

301. Schmahl W.W., Tillmanns E. Isomorphic substitutions, straight Si-O-Si geometry, and disorder of tetrahedral tilting in batisite, (Ba,K)(K,Na)Na(Ti,Fe,Nb,Zr)Si_4O_{14} // Neu Jb Mineral Mh. 1987. P. 107-118.

302. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. 1976. Vol. A32. P.751-767.

303. Sharygin V.V., Stoppa F. and Kolesov B.A. Zr-Ti disilicates from the Pian di Celle volcano, Umbria, Italy // Eur J Mineral. 1996. Vol. 8. P. 1199-1212.

304. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // Acta Cryst. 2008. Vol. A64. P. 112-122.

305. Sheldrick G.M. SADABS; University of Goettingen: Goettingen, Germany, 2007.

306. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. 2015. Vol. C71. P. 3-8.

307. Shi J., Ganschow S., Klimm D., Simon K., Bertram R., Becker K-D. Octahedral Cation Exchange in $(Co_{0.21}Mg_{0.79})_2SiO_4$ Olivine at High Temperatures: Kinetics, Point Defect Chemistry, and Cation Diffusion // J Phys Chem. 2009. Vol. 113. P. 6267-6274.

308. Shi N., Ma Z., Li G., Yamnova N.A., Pushcharovsky D.Y. Structure refinement of monoclinic astrophyllite // Acta Cryst. 1998. Vol. B54. P. 109-114.

309. Shino I., Li Z. Mössbauer studies of baotite and bafertisite // Hyperfine Interact. 1998. Vol. 116. P. 189-196.

310. Smith J.V. Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures. Subvol. A. Tetrahedral Frameworks of Zeolites, Clathrates and Related Materials. Landolt-Börnstein. Group IV. Vol. 14. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 2000. 266 pp.

311. Sokolova E., Hawthorne F. C. The crystal chemistry of epistolite // Can Mineral. 2004. Vol. 42. P. 797-806.

312. Sokolova E. Hawthorne F.C. Khomyakov A.P. Polyphite and sobolevite: revision of their crystal structures // Can Mineral. 2005. Vol. 43. 1527-1544.

313. Sokolova E. From structure topology to chemical composition. I. Structural hierarchy and stereochemistry in titanium disilicate minerals // Can Mineralogist. 2006. Vol. 44. 1273-1330.

314. Sokolova E. and Cámara F. From structure topology to chemical composition. II. Titanium silicates: revision of the crystal structure and chemical formula of delindeite. Can Mineral. 2007. Vol. 45. P.1247-1261.

315. Sokolova E., Cámara F. Re-investigation of the crystal structure of magnesium astrophyllite // Eur J Mineral. 2008. Vol. 20. P. 253-260.

316. Sokolova E Further developments in the structure topology of the astrophyllite-group minerals // Mineral Mag. 2012. Vol. 76. P. 863-882.

317. Sokolova E., Cámara F. From structure topology to chemical composition; XVI, New developments in the crystal chemistry and prediction of new structure topologies for titanium disilicate minerals with the TS block // Can Mineral. 2013. Vol. 51. P. 861-891.

318. Sokolova E., Hawthorne F.C. From structure topology to chemical composition. XIV. Titanium silicates: refinement of the crystal structure and revision of the chemical formula of mosandrite, $(Ca_3REE)[(H_2O)_2Ca_{0.5}\square_{0.5}]Ti(Si_2O_7)_2(OH)_2(H_2O)_2$, a Group-I mineral from the Saga mine, Morje, Porsgrunn, Norway // Mineral Mag. 2013. Vol. 77. P. 2753-2771.

319. Sokolova E. and Hawthorne F.C. The crystal structure of zircophyllite, $K_2NaFe^{2+}{}_7Zr_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$, an astrophyllite-supergroup mineral from Mont Saint-Hilaire, Québec, Canada // Can Mineral. 2016. Vol. 54. P. 1539-1547.

320. Sokolova E. and Cámara F. The seidozerite supergroup of TS-block minerals: nomenclature and classification, with change of the following names: rinkite to rinkite-(Ce), mosandrite to mosandrite-(Ce), hainite to hainite-(Y) and innelite-1T to innelite-1A // Mineral Mag. 2017. Vol. 81. P. 1457-1484.

321. Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C., Cirotti M. The astrophyllite supergroup: nomenclature and classification // Mineral Mag. 2017a. Vol. 81. P. 143-150.

322. Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C., Semenov E.I., Cirotti M. Lobanovite $K_2Na(Fe^{2+}{}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$, a new mineral of astrophyllite supergroup and its relation to magnesioastrophyllite // Mineral Mag. 2017b. Vol. 81. P. 175-181.\

323. Sokolova E., Day M.C., Hawthorne F.C., Kristiansen R. Heyerdahlite, $Na_3Mn_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F(H_2O)_2$, a new mineral of the astrophyllite supergroup from the Larvik Plutonic complex, Norway: Description and crystal structure // Mineral Mag. 2018. Vol. 82. P. 243-255.

324. Spek A.L. Structure validation in chemical crystallography // Acta Crystallogr. 2009. Vol. D65. P. 148-155.

325. Stepanov A.V., Bekenova G.K., Levin V.L., Sokolova E., Hawthorne F.C., Dobrovol'skaya E.A. Tarbagataite, $(K,□)_2(Ca,Na)(Fe^{2+},Mn)_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4(OH,F)$, a new astrophyllite-group mineral species from the Verkhnee Espe Deposit, Akjailyautas Mountains, Kazakhstan: Description and crystal structure // Can Mineral. 2012. Vol. 50. P. 159-168.

326. Stimpfl M., Ganguly J., Molin G. Kinetics of Fe^{2+}-Mg order-disorder in orthopyroxene: Experimental studies and applications to cooling rates of rocks // Contrib Mineral Petrol. 2005. Vol. 150. P. 319-334.

327. Susta U., Della Ventura G., Bellatreccia F., Hawthorne F.C., Oberti R. HT-FTIR spectroscopy of riebeckite // Period Mineral. 2015. ECMS 2015. P. 167-168.

328. Taran M.N. and Matsyuk S.S. Fe^{2+}, Mg-distribution among non-equivalent structural sites M1 and M2 in natural olivines: an optical spectroscopy study // Phys Chem Miner. 2013. Vol. 40. P. 309-318.

329. Tutti F., Dubrovinsky L.S., Nygren M. High-temperature study and thermal expansion of phlogopite // Phys Chem Miner. 2000. Vol. 27. P. 599-603.

330. Uvarova Y.A., Sokolova E.V., Hawthorne F.C., Liferovich R.P., Mitchell R.H. The crystal chemistry of shcherbakovite from the Khibina massif, Kola Peninsula, Russia // Can Mineral. 2003. Vol. 41. P. 1193-1201.

331. Uvarova Y.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., Agakhanov A.A., Pautov L.A. The crystal structure of nalivkinite, a new lithium member of the astrophyllite group // Can Mineral. 2008. Vol. 46. P. 651-659.

332. Uvarova Y.A., Sokolova E.V., Hawthorne F.C., Liferovich R.P., Mitchell R.H., Pekov I.V., Zadov A.E. Noonkanbahite, $BaKNaTi_2(Si_4O_{12})O_2$, a new mineral species: description and crystal structure // Mineral Mag. 2010. Vol. 74. P. 441-450.

333. Van Tassel R., Hey M.H. Dalyite, a new potassium zirconium silicate, from Ascension Island, Atlantic // Mineral Mag. 1952. Vol. 29. P. 850-857.

334. Veith J.A., Jackson M.L. Iron oxidation and reduction effects on structural hydroxyl and layer charge in aqueous suspensions of micaceous vermiculites // Clays Clay Miner. 1974. Vol. 22. P. 345-353.

335. Ventruti G., Zema M., Scordari F., Pedrazzi G. Thermal behavior of a Ti-rich phlogopite from Mt. Vulture (Potenza, Italy): An in situ X-ray single-crystal diffraction study // Am Mineral. 2008. Vol. 93. P. 632-643.

336. Viani A., Palermo A., Zanardi S., Demitri N., Petrı´cek V., Varini F., Belluso E., Ståhl K., Gualtieri A.F. Structure and stability of $BaTiSi_2O_7$ // Acta Cryst. 2015. Vol. B71. P. 1-11.

337. Vladykin N.V. Petrology and composition of Mesozoic rare-metal alkaline rocks in the South Gobi Desert, Mongolia // Russian Geology and Geophysics. 2013. Vol. 54. P. 413-432.

338. Wang L., Moon N., Zhang Y., Dunham W., Essene E. Fe-Mg order-disorder in magnesian orthopyroxenes. Geochim Cosmochim Acta. 2005. Vol. 69. P. 5777-5788.

339. Weibye P.C. Beiträge zur topographischen Mineralogie Norwegens // Archiv für Mineralogie, Geognosie, Bergbau und Hüttenkunde. 1848. Vol. 22. P. 465-544.

340. Welch M.D., Cámara F., Della Ventura G., Iezzi G. Non-87 ambient in situ studies of amphiboles // Rev Mineral Geochem. 2007. Vol. 67. P. 223-260.

341. Welch M.D., Reece J.J., Redfern S.A.T. Rapid intracrystalline exchange of octahedrally-coordinated divalent cations in amphiboles: an in situ high-temperature neutron diffraction study of synthetic potassic richterite $AKB(NaCa)C(Mg_{2.5}Ni_{2.5})Si_8O_{22}(OH)_2$ // Mineral Mag. 2008. Vol. 72. P. 877-886.

342. Welch M.D., Cámara F., Oberti R. Thermoelasticity and high-T behaviour of anthophyllite // Phys Chem Miner. 2011. Vol. 38. P. 321-334.

343. White W.B. Infrared characterization of water and hydroxyl ion in the basic magnesium carbonate minerals // Am Mineral. 1971. Vol. 56. P. 46-53.

344. Williams D.J. Organic polymeric and non-polymeric materials with large optical nonlinearities // Angew Chem. 1984. Vol. 23. P. 690-703.

345. Woodrow P.J. The crystal structure of astrophyllite // Acta Cryst. 1967. Vol. 22. P. 673-678.

346. X-ray Laboratory, Hubei Geologic College. The crystal chemistry of astrophyllite group minerals // Sci Sinica. 1974. P. 18-33. (in Chinese)

347. Yadav A.K., Singh P. A review of structure of oxide glasses by Raman spectroscopy // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 67583-67609.

348. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. Khibiny; Wall, F., Ed.; Laplandia. Minerals: Apatity. Russia. 2005. 486 p.

349. Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A., Pakhomovsky Ya.A., Korchak J.A., Spiridonova D.V., Zalkind O.A. and Krivovichev, S.V. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif

(Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T // Ame Mineral. 2009. Vol. 94. P. 1450-1458.

350. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Y.A., Selivanova E.A., Men'shikov Yu.P., Korchak J.A., Krivovichev S.V., Spiridonova D.V. and Zalkind O.A. Punkaruaivite, $LiTi_2[Si_4O_{11}(OH)](OH)_2 \cdot H_2O$, a new mineral species from hydrothermal assemblages, Khibiny and Lovozero alkaline massifs, Kola peninsula, Russia // Can Mineral. 2010. Vol. 48. P. 41-50.

351. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Y., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Y.A., Selivanova E.A., Korchak J.A., Men'shikov Y.P., Drogobuzhskaya S.V., Zalkind O.A. Eliseevite, $Na_{1.5}Li[Ti_2Si_4O_{12.5}(OH)_{1.5}] \cdot 2H_2O$, a new microporous titanosilicate from the Lovozero alkaline massif (Kola Peninsula, Russia) // Am Mineral. 2011. Vol. 96. P. 1624-1629.

352. Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Ivanyuk G.Y., Pakhomovsky Ya.A., Selivanova E.A., Zhitova E.S., Kalashnikova G.O., Zolotarev A.A., Mikhailova J.A., Kadyrov G.I. Kihlmanite-(Ce), $Ce_2TiO_2[SiO_4](HCO_3)_2(H_2O)$, a new rare-earth mineral from the pegmatites of the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia // Mineral Mag. 2014. Vol. 78. P. 483-496.

353. Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Zolotarev A.A., Mikhailova J.A., Bocharov V.N., Krivovichev S.V., Ivanyuk G.Y. Chirvinskyite, $(Na,Ca)_{13}(Fe,Mn,\square)_2(Ti,Nb)_2(Zr,Ti)_3(Si_2O_7)_4(OH,O,F)_{12}$, a new mineral with a modular wallpaper structure, from the Khibiny alkaline massif (Kola Peninsula, Russia) // Minerals. 2019. Vol. 9. 219.

354. Yang Z., Cressey G., Welch M. Reappraisal of the space group of bafertisite // Powder Diffr. 1999. Vol. 14. P. 22-24.

355. Zema M., Ventruti G., Lacalamita M., and Scordari F. Kinetics of Fe-oxidation/deprotonation process in Fe-rich phlogopite under isothermal conditions. Am Mineral. 2010. Vol. 95. P. 1458-1466.

356. Zema M., Welch M.D., Oberti R. High-T behaviour of gedrite: Thermoelasticity, cation ordering and dehydrogenation // Contrib Mineral Petrol. 2012. Vol. 163. P. 923-937.

357. Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Hawthorne F.C., Krzhizhanovskaya M.G., Zolotarev A.A., Abdu Y.A., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Goncharov A.G. High-temperature behaviour of astrophyllite, $K_2NaFe_7^{2+}Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$: a combined X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopic study // Phys Chem Minerals. 2017a. Vol. 44. P. 595-613.

358. Zhitova E.S., Zolotarev A.A. Jr., Krivovichev S.V., Goncharov A.G., Gabdrakhmanova F.A., Vladykin N.V., Krzhizhanovskaya M.G., Shilovskikh V.V., Vlasenko N.S., Zolotarev

A.A. Temperature-induced iron oxidation in bafertisite $Ba_2Fe_4^{2+}Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$: X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study // Hyperfine Interactions. 2017b. V. 238. 96.

359. Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Hawthorne F.C., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., & Goncharov A. G. High-temperature Fe oxidation coupled with redistribution of framework cations in lobanovite, $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$ - The first titanosilicate case // Acta Cryst Section B. 2019. Vol. 75. P. 578-590.

360. Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Armbruster T., Pakhomovsky Y.A. Trigonal members of the lovozorite group: A reinvestigation. in ‘‘Minerals as advanced material I’’, S. Krivovichev, ed. 2008. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. P. 79-86.

361. Zolotarev A.A. Jr., Zhitova E.S., Gabdrakhmanova F.A., Krzhizhanovskaya M.G., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V. Batisite, $Na_2BaTi_2(Si_4O_{12})O_2$, from Inagli massif, Aldan, Russia: crystal-structure refinement and high-temperature X-ray diffraction study // Mineral Petrol. 2017. Vol. 111. P. 843-851.

362. Zolotarev A.A. Jr., Selivanova E.A., Krivovichev S.V., Savchenko Y.E., Panikorovskii T.L., Lyalina L.M., Pautov L.A., Yakovenchuk V.N. Shkatulkalite, a rare mineral from the Lovozero Massif, Kola Peninsula: A re-investigation // Minerals. 2018. Vol. 8. 303.

SAINT-PETRSBURG STATE UNIVERSITY

manuscript copyright

Zolotarev Andrey Anatolevich

THE CRYSTAL CHEMISTRY OF NATURAL TITANOSILICATES

Specialization 25.00.05 – mineralogy, crystallography

Dissertation submitted for the degree of doctor of geological and mineralogical sciences

Scientific consultant
Prof. Doctor of Geological and Mineralogical Sciences,
Corr. Member of RAS
Krivovichev S.V.

Saint-Petersburg
2019

Table of contents

Introduction 229
Chapter 1. Crystal chemical features of new minerals 236
1.1. Crystal chemical features of the new mineral chirvinskyite, $(Na,Ca)_{13}(Fe,Mn,□)_2(Ti,Nb)_2(Zr,Ti)_3(Si_2O_7)_4(OH,O,F)_{12}$ 236
1.2. Crystal chemical features of the new mineral kihlmanite-(Ce), $Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2(H_2O)$ 249
1.3. Crystal structure of high-yttrium hainite-(Y) 263
1.4. Crystal structure of a new mineral batievaite-(Y), $Y_2Ca_2Ti(Si_2O_7)_2(OH)_2(H_2O)_4$ 273
Chapter 2. New structural data 287
2.1. Crystal structure of shkatulkalite, $Na_{10}MnTi_3Nb_3(Si_2O_7)_6(OH)_2F·12H_2O$ 287
2.2. Crystal structure of ilmajokite 299
Chapter 3. Influence of cation ordering to the symmetry of mineral 313
3.1. Cationic ordering of the labuntsovite group minerals 313
3.2. Nomenclature of the lovozerite group 322
3.3. Crystal chemical features of neptunite, $KNa_2Li(Fe,Mg,Mn)_2Ti_2Si_8O_{24}$ 331
3.4. Crystal chemistry features of batisite, $Na_2BaTi_2(Si_4O_{12})O_2$ 345
Chapter 4. High-temperature crystal chemistry of layered titanosilicates 359
4.1. High-temperature crystal chemistry of astrophyllite, $K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$ 359
4.2. High-temperature crystal chemistry of bafertisite, $Ba_2Fe^{2+}_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$ 381
4.3. High-temperature crystal chemistry of lobanovite, $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$ 390
Conclusion 410
Reference list 413

Introduction

Relevance of the topic. Titanosilicates (titanium-niobio-zirconosilicates) are usually rare accessory minerals of alkaline rocks (nepheline syenites) and associated pegmatites and metasomatites, which are found mainly in large alkaline massifs, including the Kola Peninsula (Khibiny, Lovozero, etc.). Many factors contribute to the structural and chemical diversity of natural titanium-niobio-zirconosilicates, including natural cationic exchange, decationization and protonation. The heteropolyhedral structures of these minerals are characterized by the presence of channels and pores, which are occupied by alkaline and/or alkaline-earth cations and water molecules, which makes it possible to classify minerals of this class as microporous compounds. Titanosilicates represent an important group of minerals that have found many applications as materials.

The problem of the safe management of radioactive waste is one of the most actually problems of modern nuclear energy: effective modern technologies to selectively extract Cs-137 and Sr-90 from aqueous environments are needed. One of the possible solutions is the use of micro-nanoporous materials with ion-exchange properties for removal radioactive isotopes from aqueous environments. Unfortunately, currently used resins and polymeric materials are not radiation resistant, which creates serious problems for their burial in environmental conditions. A possible alternative is the use of natural minerals, which have an ability to keep cesium and strontium in its crystal structures. Inorganic crystal materials synthesized on its basis will have several advantages: radiation resistance, uniform porous structure, environmental cleanliness and universality. One example of such inorganic material is aluminosilicate zeolite. However, the disadvantage of zeolites is their non-universality due to their solubility in alkaline environments. Over the past ten years, observed a shifting of interest from inorganic zeolites to complex nanoporous crystalline hetero-silicates with ion-exchange properties such as titanates and titanosilicates. In this regard, the study of natural titanosilicates is important from the point of view of the further production and development of nanoporous radiation-stable ion-exchange materials for processing liquid radioactive waste in a wide range of physicochemical conditions.

Thus, natural titano- niobio- zirconosilicates with framework structures have attracted increasing attention of researchers as compounds with potential ion-exchange properties selective for removal of Cs-137 and Sr-90 (Kuznicki et al., 2001; Al-Attar and Dyer, 2001; Al-Attar et al., 2003a; Al-Attar et al., 2003b; Behrens and Clearfield, 1997).

Due to their unique microporosity and catalytic activity, a number of synthetic analogues of microporous titanosilicates continue to attract considerable attention in the fields of material science and nanochemistry: including such technological areas as catalysis, gas separation,

adsorption, ion exchange (Rocha and Anderson, 2000; Philippou and Anderson, 1996; Crucianti et al., 1998; Bortun et al., 1999; Braundbarth et al., 2000; Zubkova et al., 2005; Zubkova et al., 2006; Noh et al., 2012; Lykova et al., 2013a; Lykova et al., 2013b; Oleksiienko et al., 2017; Hu et al., 2017; Prech 2018).

With a certain degree of approximation, we can speak about the structures of titanosilicates as molecular sieves, which is due to the presence of pores (channels) in frameworks. Controlled the temperature, it is possible to "adjust" the properties of the compound associated with its porosity. So, for ETS-4 titanosilicate (Engelhardt titanosilicate-4; Kuznicki et al., 2001) which is a synthetic analogue of zorite (Mer'kov et al., 1973), it was found that heat treatmentmet leads to a change in the pore size – so called «molecular gate effect». In this regard, one of the goal of the current work is to obtain new crystal chemical characteristics of titanosilicates upon heating, mainly using the method of high-temperature X-ray diffraction. This method allows *in situ* to qualitatively estimate the character of changes in the structures of minerals upon heating: to determine the temperature of phase transitions, the temperature of dehydration, and the overall stability of minerals. Such high-temperature data are important for characterizing the properties of minerals from both the fundamental (mineralogical and genetic) and material science points of view.

Microporous minerals of alkaline massifs are important objects in the context of a common understanding of the crystal chemistry of micro- and mesoporous mineral phases with mixed octohedra-tetrahedral frameworks. Minerals with mixed octohedra-tetrahedral frameworks are based upon a structural unit (framework, layers, chain, block) consisting of Ti (Zr, Nb) octahedra and silicon-oxygen tetrahedra, which can be realized in different minerals within the same group or class. For example, the basis of microporous structures of the lintisite-kukisvumite group minerals is the titanosilicate block $[Ti_2Si_4(O,OH)_{14}]$, which is realized in different minerals of this group: vinogradovite $Na_4Ti_4Si_8O_{26}•2H_2O$ (Semenov et al., 1956); punkaruaivite $LiTi_2Si_4O_{11}(OH)•3H_2O$ (Yakovenchuk et al., 2010); lintisite $Na_3LiTi_2Si_4O_{14}•2H_2O$ (Khomyakov et al., 1990); eliseevite $Na_{1.5}LiTi_2Si_4O_{12.5}(OH)_{1.5}•2H_2O$ (Yakovenchuk et al., 2011). That is, in an idealized version, we can talk about a constructor based on the assembly of titanosilicate blocks.

Goals. A detailed crystal chemical description of rare, new, and poorly studied natural titanium-niobio-zirconosilicates: (1) refinement and detailed description of crystalline structures, including super complex ones; (2) a crystal chemical description of cationic ordering and the formation of superstructures; (3) crystal chemical description of new minerals; (5) a study of the high-temperature behavior of minerals.

Research goals:

(1) structural study of minerals by modern analytical methods: determining the symmetry and unit cells parameters, atom coordinates, bond lengths and angles, degree of occupation of atomic positions, displacement parameters of atoms, coordination of polyhedra

(2) determination of the chemical composition of minerals and comparison of the obtained data with structural data

(3) the study of cation ordering schemes in minerals and the description of superstructures as a result of ordering

(4) determination of the typomorphic features of the studied minerals in connection with the thermodynamic parameters of their formation under natural conditions

(5) determining of the high-temperature behavior of the minerals: obtaining models of structural changes; determining the dehydration temperatures, phase transition temperatures and stability of samples at high temperatures; determining the temperature dependence of the unit cell parameters; calculating of thermal expansion tensors and its visualization; a comparison of the character of thermal expansion with the crystal chemical features of the structures.

Objects and methods of research.

Objects of research: rare, new and poorly studied titanium-niobio-zirconosilicate minerals of alkaline complexes, selected from private collections (V.N. Yakovenchuk, I.V. Pekov, N.V. Vladykin), and from the collections of Mineralogical Museums (Mineralogical Museum of St. Petersburg State University, Mineralogical Museum of the Geological Institute of Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, Fersman Mineralogical Museum).

Research Methods:

1. Methods of studying the structure of minerals: the method of X-ray diffraction on single and poly- crystals. Research Park of SPbSU: single crystal diffractometers STOE IPDS II, Agilent Technologies Excalibur Eos, Bruker APEX II, Bruker APEX DUO, Rigaku R-AXIS Rapid; powder diffractometers Rigaku Miniflex II, Rigaku Ultima IV.

2. Research methods for the composition and stability of minerals:

a) infrared spectroscopy. Research Park of SPbSU: Bruker Vertex 70 IR Fourier spectrometer

b) electron microprobe analysis. Research Park of SPbSU: Hitachi S-3400N scanning electron microscope (SEM), OXFORD EDS analyzer, INCA WDS analyzer. Geological Institute of Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences (GI KSC RAS), Apatity: SEM LEO-1450,

Quantax EDS analyzer, CAMECA MS46 microprobe analyzer. University of Manitoba: CAMECA SX-100 microprobe analyzer. Fersman Mineralogical Museum: JEOL Superprobe 733 microprobe analyzer.

c) high-temperature X-ray diffraction of polycrystals. Research Park of SPbSU: research complex with a high-temperature attachment Rigaku SHT-1500 based on a Rigaku Ultima IV diffractometer.

d) DSC and TGA - to study the thermal stability of minerals in a wide temperature range. Research Park of SPbSU: NETZSCH STA 449 F3 Jupiter Differential Scanning Calorimeter.

e) Mössbauer spectroscopy. Institute of Precambrian geology and geochronology of the Russian Academy of Sciences (IPGG RAS): Mössbauer spectrometer SM-1201.

f) Raman spectroscopy. Research Park of SPbSU: Jobin-Yvon LabRam HR 800 spectrometer.

Scientific novelty. For synthesis of advanced materials, first of all, it is necessary to study the composition, properties and structure of natural analogues, that is, minerals. The structure is the main functional parameter of ion-exchange minerals (materials), because determines the pore size and the characteristic of the system of extra-framework channels. A detailed crystal chemical analysis of minerals, including a detailed study of the structure of minerals by the X-ray diffraction (primarily) method using modern equipment to base the scientific novelty of the work.

The crystal chemical features of 3 new minerals (chirvinskyite, kihlmanite-(Ce), batievaite- (Y)) are described in the work. The crystal structures of 2 minerals (ilmayokite, shkatulkalite) have been identified and described for the first time: corrected crystal chemical formulas are proposed for them. Based on the previously obtained experimental data, together with colleagues from Moscow State University (I.V. Pekov), a nomenclature of minerals of the lovozerite group was development. A new approach to describe the nature and degree of *C–D* cation ordering for the of the labuntsovite group minerals which result to the formation of superstructures is proposed. The relationship of cation ordering/disordering and non-centrosymmetric/centrosymmetric of structures for neptunite and batisite is shown. For the first time, the high-temperature behavior of astrophyllite, lobanovite and bafertisite in detail has been determined: the formation of high-temperature modifications due to the processes of thermal oxidation of iron.

Practical significance. The synthesis of functional materials based on the structures of natural titanosilicates may become a new direction of the development of matrixes with potential ion-exchange properties, selective for some radionuclides. Refinement results for crystal structures

are included in structural databases. The mineral samples studied in the work were selected both from private collections and from the collections of the Mineralogical Museums, which is important from the point of view of systematizing these collections. Detailed crystal chemical studies of minerals with important typomorphic properties are important from the point of view of further development of models for the formation of mineral deposits.

Thesis statements to be defended:

1. The crystal structures of the new minerals chirvinskyite, kihlmanite-(Ce), batievaite-(Y), and the previously known shkatulkalite belong to new structural types of minerals and inorganic compounds. Kihlmanite-(Ce) and bathievaite-(Y) have layered structures and are modified versions of tundrite-(Ce) and hainite-(Y), respectively, while chirvinskyite is a new type of wallpaper framework structure. Shkatulkalite belongs to the lamprophyllite group of the seidozerite supergroup and has a structure based on heterophyllosilicate (*HOH*) blocks.
2. From a structural point of view, most natural titanosilicates are medium complex (10-500 bits/cell). A striking exception is the ilmayokite $Na_{11}KBaCe_2Ti_{12}Si_{37.5}O_{94}(OH)_{31}\cdot 29H_2O$ (8.468 bits/atom and 11990.129 bits/cell), which is the third most complex mineral species known to date. The crystal structure of ilmayokite is a hierarchically complex framework structure formed by trigonal-prismatic titanosilicate nanoclusters linked through silicate tetrahedra.
3. The systematics of the crystal structures of minerals of the lovozerite group is based on the following basic characteristics: (a) the type of stacking of pseudocubic clusters containing a six-dimensional silicate ring; (b) the occupancy of cationic positions (*M*, *A*, *B*, *C*) of high- - (Ti^{4+}, Zr^{4+}, Fe^{3+}) and low- (Na^{+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}) valence cations.
4. The formation of cation-ordered superstructures in the minerals of the labuntsovite group is associated with the formation of one-dimensional rods from orderly alternating *C*-*D* blocks (... C-D-C-D ...) along the *c* axis and a strict negative correlation between adjacent *C*-*D* blocks in the *xy* plane. The observed diffuse scattering in the *xy* plane is associated with a decrease in the degree of cation ordering in adjacent *C*-*D* blocks.
5. Upon heating of layered titanosilicates containing Fe^{2+} ions (astrophyllite, lobanovite, bafertisite) at temperatures of 450-550 ° C, transofrmation of primary mineral phases into oxidized high-temperature modifications is observed. Their formation can be accompanied by dehydroxylation (astrophyllite, bafertisite, lobanovite) and defluorination (astrophyllite), as well as redistribution of cations by structural positions (lobanovite).

Approbation of the study. The main results of the study were reported and discussed at various Russian and International conferences and meetings, including the results of the study of the crystal chemical features of titanium- niobic- zirconosilicates minerals were reported on: 15th international conference “X-ray diffraction and crystal chemistry of minerals” (St. Petersburg, 2003); conference «Micro- and Mesoporous Mineral Phases. Mineralogical, Crystallographic and Technological aspects» (Rome, 2004); Russian Conference of Graduate Students and Students in the priority direction «Environmental Management» (Yaroslavl, 2005); Fedorov session 2006 (St. Petersburg, 2006); 19th Congress of the International Mineralogical Association (Japan, Kobe, 2006); International scientific conference “Crystal chemistry and spectroscopy 2007” (Ekaterinburg, 2007); International meeting «Minerals as Advanced Materials I» (Apatity, 2007); Russian Youth Scientific Conference «Minerals: structure, properties, research method» (Miass, 2009); International conference «Clays, Clay minerals and layered materials» (Zvenigorod, 2009); International meeting «Minerals as Advanced Materials II» (Kirovsk, 2010), International conference «Crystal Chemistry, X-ray diffraction, Spectroscopy 2011» (St. Petersburg, 2011), III Russian Youth Scientific Conference «Minerals: structure, properties, research method 2011» (Miass, 2011); Fedorov session 2012 (St. Petersburg, 2012); International conference «28th Meeting of The European Crystallographic Association 2013» (UK, Coventry 2013); 3rd International Conference “Crystallogenesis and Mineralogy” (Novosibirsk, 2013); International meeting «Minerals as Advanced Materials III» (Apatity, 2013); 21th Congress of the International Mineralogical Association (Johannesburg, 2014); International conference «European Conference on Mineralogy and Spectroscopy » (Rome, 2015); XII Congress of the Russian Mineralogical Society (St. Petersburg, 2015); XIII Fersman scientific session (Apatity, 2016); Fedorov session 2016 (St. Petersburg, 2016); VIII Russian Youth Scientific Conference «Minerals: structure, properties, research method» (Ekaterinburg, 2016); 2d International conference «Mineralogical European Conference» (Rimini, 2016); at the RMO Anniversary Congress (St. Petersburg, 2017); International conference «The International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect» (St. Petersburg, 2017); 22th Congress of the International Mineralogical Association (Melbourne, 2018); International conference «Earth Magmatism and associated strategic metals deposits» (St. Petersburg, 2019); scientific conference «Mineralogical museums 2019. Mineralogy yesterday, today, tomorrow» (St. Petersburg, 2019).

Publications. On the subject of the thesis 53 works were published, including 23 articles in peer-reviewed scientific journals (20 of them are included in the international citation systems Scopus and Web of Science) and 30 abstracts at Russian and International conferences.

Scope and structure of the thesis. The thesis consists of an introduction, 4 chapters, conclusion and references. The work with a total volume of 214 pages includes 75 figures, 78 tables and a list of references from 362 works of domestic and foreign authors.

Acknowledgments. The study was carried out at the Department of Crystallography of St. Petersburg State University under supervision by Corresponding member RAS, Prof., Doctor of Geological and Mineralogical Sciences S.V. Krivovichev to whom the author expresses sincere gratitude for the invaluable help. The study was financial supported by Russian President grants for leading scientific schools Nsh-3079.2018.5, Nsh-10005.2016.5, Nsh-1583.2014.5; Russian President grants for young candidates of sciences MK-3296.2015.5, MK-1783.2010.5; Russian Science Foundation grants 16-05-00427, 12-05-31190. The author is grateful for the advice and help to all members of the Department of Crystallography of the Institute of Earth Sciences of St. Petersburg State University and the staff of the Center of X-ray diffraction studies at the Research park of St. Petersburg State University. The author is also grateful to the staff of the Mineralogical Museums for the samples provided for research (Mineralogical Museum of St. Petersburg State University, Mineralogical Museum of the Geological Institute of Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, Fersman Mineralogical Museum). At the different stages of the work the author was helped by T. Armbruster, D.I. Belakovskiy, V.N. Bocharov, S.N. Britvin, O.G. Bubnova, N.V. Vladykin, N.S. Vlasenko, A.G. Goncharov, O.S. Grunskiy, V.V. Gurzhy, F. Hawthorne, G.Yu. Ivanyuk, M.G. Krzhizhanovskaya, L.M. Lyalina, I.S. Lykova, Ya. A. Pakhomovsky, L.A. Pautov, I.V. Pekov, N.V. Platonova, Ye.E. Savchenko, V.V. Shilovskikh, E.A. Selivanova, V.N. Yakovenchuk and A.Al. Zolotarev which support is very appreciated by author. The author is especially grateful to E.S. Zhitova and T.L. Panikorovskii for invaluable help and fruitful joint work. The author would like to express special thanks to his family and friends, and to his wife, E.A. Zolotareva for moral support at all stages of work.

Chapter 1. Crystal chemical features of new minerals

1.1.Crystal chemical features of the new mineral chirvinskyite, $(Na,Ca)_{13}(Fe,Mn,\square)_2(Ti,Nb)_2(Zr,Ti)_3(Si_2O_7)_4(OH,O,F)_{12}$

Zircono– and titanosilicates of the wöhlerite group are characteristic minerals of the alkaline complexes including the Khibiny massif in the Kola Peninsula, Russia. All these minerals have complex modular crystal structures formed by Si_2O_7 groups and complex zigzag octahedral walls similar to those observed in borates with wallpaper structures (Belov, 1976; Grice et al., 1999). The chemical composition and configuration of these walls vary widely (Merlino & Perchiazzi, 1988; Biagioni et al., 2012), and this group currently includes 10 approved structurally investigated members and five of them (wöhlerite, låvenite, normandite, cuspidine and attributed to them new mineral chirvinskyite) are found in the Khibiny massif (Yakovenchuk et al., 2005).

At first, thinnest split fibers of an unknown låvenite–like mineral were found by late Yuri Men'shikov (1934-2013) during investigation of the apatite/molybdenite/parakeldyshite deposit at Mt. Takhtarvumchorr (Yakovenchuk et al., 2005). Yuri Men'shikov obtained chemical and powder XRD data on this mineral and proposed to name it in honor of Prof. Petr Nikolaevich Chirvinsky. However, the quality of crystals available at the time did not allow to solve the crystal structure of the mineral, which was necessary for its approval as a new mineral species. In 2015, we collected much larger radiated aggregates of this mineral in albitized alkaline pegmatites of the same locality, which permitted us to solve its crystal structure and finish the chirvinskyite investigation (Yakovenchuk et al., 2019).

Type material is deposited in the collections of the Mineralogical Museum of St. Petersburg State University, Russia, under catalogue number 19657 and in the Geological and Mineralogical Museum of the Geological Institute of the Kola Science Centre, Apatity, Russia, under catalogue number GIM 7609.

Chirvinskyite forms sheaf-like and radiating aggregates up to 6 mm in diameter (fig. 1a). They consist of separated fibers of the mineral with numerous inclusions of natrolite, albite, aegirine, parakeldyshite, lorenzenite, and fluorcalciopyrochlore between them (fig. 1b).

The origin of chirvinskyite can be related to the alteration of earlier låvenite by Na-rich hydrothermal solutions accompanied by replacement of zircon and eudialyte by parakeldyshite and titanite by lorenzenite (Yakovenchuk *et al*., 2005).

The chemical composition of chirvinskyite was determined by wavelength–dispersive spectrometry on a Cameca MS–46 electron microprobe (Geological Institute, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity) operating at 20 kV, 20–30 nA. The H2O content was calculated from the structural data and confirmed by the Penfield method (Sandell, 1951). Other elements, atomic number of that exceeds 5, were not detected. The analyses were performed with the beam size of 5 μm and the counting time of 10–20/10 s on peaks/background for every chemical element and every of 5–10 measurement points. The standards used included lorenzenite (Na), pyrope (Mg), diopside (Si, Ca), wadeite (K), rutile (Ti), synthetic MnCO3 (Mn), hematite (Fe), synthetic ZrSiO4 (Zr) and LiNbO3 (Nb).

Table 1 provides the mean analytical results for 17 chirvinskyite aggregates. Taking into account structural data, the average empirical formula of chirvinskyite (based on Si = 8 apfu) can be written as:

$(Na_{9.81}Ca_{3.28}K_{0.01})_{\sum 13.10}(Fe_{0.72}Mn_{0.69}\square_{0.54}Mg_{0.05})_{\sum 2.00}(Ti_{1.81}Nb_{0.19})_{\sum 2.00}(Zr_{2.27}Ti_{0.63})_{\sum 2.90}(Si_2O_7)_4\{(OH)_{5.94}O_{3.09}F_{2.97}\}_{\sum 12.00}$. Taking into account the structural data, the simplified formula of the mineral is $(Na,Ca)_{13}(Fe,Mn,\square)_2(Ti,Nb)_2(Zr,Ti)_3(Si_2O_7)_4(OH,O,F)_{12}$, or $A_{13}B_2C_2D_3(T_2O_7)_4X_{12}$, where A = Na, Ca, K; B = Fe, Mn, Mg, vacancy; C = Ti, Nb; D = Zr, Ti; T = Si, X = O, OH, F. The formula of a theoretical end member is $(Na_8Ca_5)Fe^{2+}{}_2Ti_2Zr_3(Si_2O_7)_4O_6(OH)_6$.

Despite the fact that iron predominates in the *B*-position of chirvinskyite, manganese is its significant constituent as well. The total content of Fe, Mn, and Mg in chirvinskyite linearly decreases with the increase of the Ca content (fig. 2a). The Zr content decreases with the increase of the Ti content from Zr3Ti2 to Zr2Ti3 (fig. 2b). Therefore, the main isomorphic substitutions in chirvinskyite can be written as the following formula shown below.

$Fe^{2+}{}_B \rightarrow Mn^{2+}{}_B$;

$2Na^{+}{}_A + (Fe, Mn, Mg)^{2+}{}_B \rightarrow 2Ca^{2+}{}_A + \square_B$;

$Zr^{4+}{}_D \rightarrow Ti^{4+}{}_D$.

In limiting cases, these substitutions can lead to the formation of the following compounds, correspondingly: $(Na_8Ca_5)Mn_2Ti_2Zr_3(Si_2O_7)_4O_6(OH)_6$; $(Na_8Ca_5)\square_2Ti_2Zr_3(Si_2O_7)_4O_6(OH)_6$ and $(Na_8Ca_5)Fe_2Ti_5(Si_2O_7)_4O_6(OH)_6$.

The Raman spectrum of chirvinskyite was measured using a Jobin–Yvon LabRam HR 800 spectrometer.

The Raman spectrum of chirvinskyite (fig. 3) contains characteristic bands of the O–H stretching vibrations (table 2) in the range from 2900 to 3600 cm−1. The intensive bands at 607, 636s, and 652 as well as 330, 347w, 413w, and 445 cm−1 can be assigned to the Si–O–Si and O–Si–O asymmetric and symmetric modes of bending vibrations in the [Si2O7]–groups. The bands observed in the ranges of 900 to 1000 and 700 to 850 cm−1 can be related to the

asymmetric and symmetric vibrations of the same bonds (Yadav & Singh, 2015, Galuskin et al., 2012). The bands at 481s, 497, 538, 593, 177, and 196 cm−1 are assigned to the bending and stretching vibrations of the Ti–O, Zr–O, Mn–O, and Fe–O bonds in respective cation-centered octahedra (Yakovenchuk et al., 2014, Frost et al. 2014). The bands at the 233, 256s, 272, 289, and 303 cm−1 correspond to the bending/stretching vibrations of the Ca–O and Na–O bonds of the Ca(Na)O8 and Ca(Na)O7 coordination polyhedra. The bands below 150 cm−1 can be assigned to the lattice vibrations. The absence of absorption bands in the range of 1100 to 1650 cm−1 indicates the absence of boron-bearing groups and water molecules. The dcalc(O…O) distances calculated according to the Libowitzky (Libowitzky, 1999) formula for the peaks at 3554, 3504, 3073, and 2918 cm−1 are equal to 3.32, 3.21, 2.97, and 2.94 (Å). The band at 3554 cm–1 (dcalc = 3.32 Å) corresponds to the X(18)…O(15) bond. The respective O…O distance in the structure is 3.282 Å. The band at 3504 cm−1 (dcalc = 3.21 Å) may be associated with the following O…O distances corresponding to weak hydrogen bonds: 3.205 Å for (X(18)…O(8) and 3.206 Å for X(19)…O(12), respectively. The bands at 3073 and 2918 cm-1 with dcalc = 2.97 and 2.94 Å may be related to short contacts X(16)…O(12) and X(16)…O(8), with corresponding distances in the structure of 2.710 and 2.736 Å. These two bands may also be associated with an organic impurity.

The powder X-ray diffraction pattern of chirvinskyite was obtained using a Rigaku R-AXIS RAPID II diffractometer equipped with a cylindrical image plate detector, with the Debye-Scherrer geometry (d = 127.4 mm, CoKα radiation). The data were integrated using the software package OSC2XRD (Britvin et al., 2017). Unit-cell dimensions were determined from the corrected X-ray powder-diffraction by Rietveld refinement using the program Topas (Bruker AXS, 2009). The unit-cell parameters of chirvinskyite determined from the powder pattern (table 3) are: 7.0485(6), b = 9.8557(8), c = 12.2233(8) Å, α = 77.95(1), β = 82.05(1), γ = 90.03(1)°, V = 822.1(1) $Å^3$, Z = 1, which are in good agreement with the single-crystal data. The strongest X-ray powder-diffraction lines (listed as d in Å (I) (hkl)) are as follows: 7.00(34)(100), 5.907(17)(002), 3.956(23)(013), 3.416(33)(023), 2.886(57)(132), 2.796(100)(024), 1.7407(25)(402), and 1.6461(16)(037).

The single-crystal X-ray diffraction study was performed using the Bruker Kappa APEX DUO diffractometer operated at 45 kV and 0.6 mA and equipped with a CCD area detector by means of a monochromatic MoKα X-radiation, frame widths of 1° in ω, and 200 s counting time for each frame. The intensity data were reduced and corrected using the Bruker software APEX2 (Bruker-AXS, 2014). A semi-empirical absorption-correction based upon the intensities of equivalent reflections was applied (SADABS, Sheldrick, 2008). The structure was solved and refined with the ShelX program package (Sheldrick, 2008; Sheldrick, 2015) within the Olex2

shell (Dolomanov et al., 2009) to R1 = 0.0736 for 3826 independent reflections with F2 > 4σ(F2). Occupancies of the cation sites were calculated from the experimental site-scattering factors considering empirical chemical composition.

Crystal data, data-collection information, and structure-refinement details are given in table 4, atom coordinates, occupancies, bond valence sums, and displacement parameters are given in table 5 and table 6, and selected interatomic distances are given in table 7.

The simplified formula of chirvinskyite is $A_{13}B_2C_2D_3(T_2O_7)_4X_{12}Y_2$, where *A* = Na, Ca, K; *B* = Fe, Mn, Mg, vacancy; *C* = Ti, Nb; *D* = Zr, Ti; *T* = Si, and X = O, OH, F. There are seven different A sites (table 5, fig. 4) with coordination numbers varying from 6 (*A*4) and 7 (*A*3, *A*5, *A*6) to 8 (*A*1, *A*2, *A*7) (table 7) with the average <*A*-φ> bond lengths (φ = O, OH) from 2.369 to 2.520 Å. There are one pure Ca (*A*1) and one pure Na (*A*4) sites, whereas the other five *A* sites have mixed Na-Ca occupancies with different Na/Ca ratios (table 5). The *A*2 and *A*7 sites are dominantly occupied by Ca, whereas Na is the dominant amount in the *A*3, *A*5, and *A*6 sites. Fe is prevalent in the *B* site even though it also contains a significant amount of Mn. The *B* site has an octahedral coordination with the average <*B*-φ> bond length equal to 2.237 Å. The octahedral *C* site is occupied by Ti with the minor admixture of Nb with the average <*C*-φ> bond length of 2.011 Å. The CO_6 octahedra are strongly distorted due to the electronic second-order Jahn-Teller effect (Kunz and Brown, 1994). There are one short (1.813 Å) and one long (2.209 Å) *C*-φ apical bonds and four intermediate (1.988–2.031 Å) equatorial *C*-O bonds (table 7). There are two octahedrally coordinated *D* sites, *D*1 and *D*2, which are predominantly occupied by Zr. The *D* sites have nearly regular octahedral coordinations with the average <*D*1-φ> and <*D*2-φ> distances of 2.071 and 2.082 Å, respectively. The four *T*-sites are occupied by Si and have tetrahedral coordination with the average <*T*-O> bond lengths ranging from 1.611 to 1.617 Å. The *T*-O-*T* bridges in the Si2O7 groups are almost linear with *T*1-O4-*T*2 = 166° and *T*3-O11-*T*4 = 175°.

There are six anion *X* sites, *X*15–*X*20, not bonded to Si and occupied by different proportions of O, OH, and F. Taking into account the bond-valence sums and local coordination environments, it can be suggested that the fourfold coordinated *X*15, *X*17, and *X*20 sites are occupied by O^{2-} and F^- anions, whereas threefold coordinated hydroxyl groups are dominant in the *X*16, *X*18, and *X*19 sites (table 5). For the ideal end-member formula, the amounts of O and OH/F should be equal, which results in the composition of $Na_8Ca_5Fe_2Ti_2Zr_3(Si_2O_7)_4$.

Chirvinskyite belongs to the new structure type of Ti-Zr disilicates. Its crystal structure can be described in modular terms adopted for the minerals of the wöhlerite family (Merlino and Perchiazzi, 1988; Biagioni et al., 2012). From this point of view, the crystal structure of chirvinskyite consists of octahedral walls and Si2O7 groups (fig. 5). Note that this description is

valid in the case that only the A–O bonds shorter than 2.6 Å are taken into account and, therefore, the coordination of the A sites may be treated as octahedral. There are three kinds of walls consisting of four chains, three chains, and five chains of edge-sharing octahedra (fig. 6). The three-membered and five-membered octahedra walls share a common chain of edge-sharing octahedra to form a continuous layer with a zigzag section parallel to (001). The four-membered walls are linked to the layers by sharing common X15 sites and through the disilicate groups. Each Si2O7 group is linked to three adjacent octahedral walls. The crystal structure of chirvinskyite considered in this aspect belongs to the new structure type of wallpaper structures that are very common in borates (Moore and Araki, 1974; Grice et al., 1999). Belov (1976) pointed out that wallpaper borates and silicates of the wöhlerite-cuspidine group have much in common in terms of the structure architecture. Therefore, chirvinskyite can be described as a new type of a titanozircono-sorosilicate with the new kind of wallpaper structure. Its structural formula, $Na_8Ca_5(Fe,Mn)_2Ti_2(Zr,Ti)_3(Si_2O_7)_4O_6(OH)_6$, is in good agreement with the simplified formula determined by the chemical analysis.

This mineral may contain some additional non-structural molecular H_2O, which is detected by the Penfield method and Raman spectroscopy. However, by analogy with similar minerals (such as murmanite, selivanovaite, etc.), the crystal-chemical formula of chirvinskyite does not take these H_2O molecules into account.

Chirvinskyite belongs to a new structure type of minerals and inorganic compounds. The related structures are those of låvenite and other “octahedral-wall” titanosilicates. In this study, we define chirvinskyite as a mineral with Fe dominant in the *B* site. However, large contents of Mn and Ca in some aggregates allows us to predict Mn-dominant and vacancy-dominant analogues of chirvinskyite.

Table 1. Chemical composition of chirvinskyite.

wt%	**Mean**	**Min**	**Max**
H_2O *,	3.14		
F	3.32	3.12	3.52
Na_2O	17.85	16.90	20.59
MgO	0.13	0.00	0.29
SiO_2	28.22	27.76	29.44
K_2O	0.03	0.00	0.05
CaO	10.80	10.21	11.36
TiO_2	11.46	9.79	12.80
MnO	2.87	2.17	3.89
FeO	3.03	2.32	3.99
ZrO_2	16.43	13.63	19.43
Nb_2O_5	1.46	0.88	2.06
F=O	−1.40		
Total	97.34		

* water content calculated from structural data

Table 2. Raman bands in the chirvinskyite spectrum and their interpretation

Raman shift, cm^{-1}	**Assignment**	**Type**
2918, 3073, 3054sh, 3554	OH	ν_1
704s, 729sh, 802, 848	Si_2O_7	ν_1
898, 924sh, 960, 997	Si_2O_7	ν_3
330, 347w, 413w, 445	Si_2O_7	ν_2
607, 636s, 652	Si_2O_7	ν_4
481s, 497, 538, 593	MeO_6	ν_1, ν_2
177, 196	MeO_6	ν_3, ν_4
233, 256s, 272, 289, 303	MeO_7; MeO_8	ν_1, ν_2
91s, 123, 145		*lattice vibrations*

sh = shoulder; s = strong intensity; w = weak

Table 3. X-ray powder-diffraction data for chirvinskyite.

I_{meas}	$d_{meas,}$ Å	$d_{calc,}$ Å	*hkl*	I_{meas}	$d_{meas,}$ Å	$d_{calc,}$ Å	*hkl*
5	11.86	11.83	001	2	2.382	2.381	134
5	9.67	9.63	010	12	2.326	2.327	025
2	8.40	8.39	011	2	2.276	2.277	302
34	7.00	6.98	100	9	2.193	2.195	-115
2	6.41	6.42	101	4	2.131	2.132	035
17	5.907	5.916	002	5	2.109	2.107	-233
1	5.197	5.179	-111	9	2.018	2.018	016
9	4.844	4.832	021	2	2.007	2.004	-2-32
6	4.632	4.638	-1-11	3	1.9878	1.9846	2-15
3	4.222	4.228	-102	8	1.9677	1.9664	0-25
5	4.139	4.137	-112	3	1.9275	1.9268	050
15	4.039	4.024	121	3	1.9029	1.8985	-151
23	3.956	3.955	013	11	1.8610	1.8617	216
1	3.724	3.718	122	7	1.7670	1.7651	154
5	3.656	3.651	-1-12	6	1.7528	1.7514	-2-15
2	3.489	3.489	200	25	1.7407	1.7413	402
33	3.416	3.427	023	2	1.6927	1.6927	-341

7	3.245	3.243	-103	1	1.6814	1.6833	-411
3	3.212	3.210	202	1	1.6722	1.6712	3-41
2	3.143	3.140	-211	16	1.6461	1.6458	037
11	3.012	3.012	014	2	1.6260	1.6262	-146
6	2.985	2.982	-2-11	4	1.6117	1.6144	14-4
4	2.932	2.941	-1-22	7	1.6041	1.6057	060
57	2.886	2.890	132	6	1.5724	1.5727	-315
100	2.796	2.798	024	6	1.5536	1.5528	30-5
3	2.706	2.708	124	4	1.5475	1.5461	33-3
2	2.637	2.632	-2-12	6	1.4943	1.4961	-3-42
7	2.614	2.618	2-13	13	1.4854	1.4849	4-24
4	2.588	2.589	-222	7	1.4677	1.4676	4-15
2	2.522	2.531	-133	1	1.4382	1.4368	-20-8
12	2.451	2.448	034	1	1.4182	1.4187	-31-7
9	2.413	2.415	042	6	1.3974	1.3982	4-25

Table 4. Data and structure refinement parameters for chirvinskyite.

Crystal system	Triclinic
Space group	*P*–1
a, Å	7.0477(5)
b, Å	9.8725(5)
c, Å	12.2204(9)
α, °	77.995(5)
β, °	82.057(6)
γ, °	89.988(5)
Volume, Å^3	823.35(9)
Z	1
D_{calc}, g/cm^3	3.332
μ, mm^1	3.260
F(000)	802.0
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range for data collection, °	3.442 to 57.998
Index ranges	–9 ≤ h ≤ 9, –13 ≤ k ≤ 13, –11 ≤ l ≤ 16
Reflections collected	11456
Independent reflections	4394 [R_{int} = 0.0384, R_{sigma} = 0.0345]
Data/restraints/parameters	4394/0/319
GooF	1.111
Final *R* indexes [*I*>=2σ (I)]	R_1 = 0.0736, wR_2 = 0.2016
Final *R* indexes [all data]	R_1 = 0.0813, wR_2 = 0.2067
Largest diff. peak/hole / e Å$^{–3}$	2.23/–1.47

Table 5. Atomic coordinates, occupancies, bond valence sums and equivalent isotropic displacement parameters ($Å^2 \times 10^3$) of chirvinskyite.

Site	*x*	*y*	*z*	Occupancy	BVS*	U^{iso}
*A*1	–0.0800(2)	0.9365(1)	0.3232(1)	Ca	2.37	13.7(3)
*A*2	–0.0613(3)	0.4585(2)	0.2439(2)	$Ca_{0.59}Na_{0.41}$	1.96 [2.35]	16.0(7)
*A*3	–0.1393(4)	0.3604(2)	0.5589(2)	$Na_{0.78}Ca_{0.22}$	1.46 [1.32]	17.3(10)
*A*4	–0.2550(4)	0.5007(3)	–0.0016(2)	Na	1.32	19.9(7)
*A*5	–0.2851(3)	0.2105(2)	0.1348(2)	$Na_{0.77}Ca_{0.23}$	1.51 [1.36]	14.6(10)
*A*6	0.2193(4)	0.2111(3)	0.1328(2)	$Na_{0.90}Ca_{0.10}$	1.38 [1.32]	15.2(11)
*A*7	0	0	0	$Ca_{0.54}Na_{0.46}$	1.82 [2.24]	18.3(11)
*B***	–0.3655(2)	0.6437(1)	0.4443(1)	$Fe_{0.36}Mn_{0.345}$ $□_{0.27}Mg_{0.025}$	2.17	11.1(4)
C	0.5607(2)	0.5380(1)	0.74501(9)	$Ti_{0.94}Nb_{0.06}$	3.76 [3.71]	8.9(4)
*D*1	0.5	0	0	$Zr_{0.53}Ti_{0.47}$	3.58 [4.17]	8.1(4)
*D*2	0.5777(1)	0.06435(8)	0.68359(6)	$Zr_{0.58}Ti_{0.42}$	3.59 [4.12]	8.2(3)
*T*1	0.2745(3)	0.2522(2)	0.8359(2)	Si	4.09	8.9(4)
*T*2	0.8063(3)	0.2503(2)	0.8348(2)	Si	4.10	8.4(4)
*T*3	0.3281(3)	0.8055(2)	0.6049(2)	Si	4.15	12.5(4)
*T*4	–0.1382(3)	0.8016(2)	0.6059(2)	Si	4.15	9.2(4)
O1	0.3024(9)	0.1492(6)	0.9513(4)	O	2.04 [2.17]	19.3(11)
O2	0.3360(9)	0.4102(6)	0.8257(5)	O	2.02 [2.05]	23.1(12)
O3	0.3512(9)	0.1947(5)	0.7235(4)	O	2.00 [2.06]	19.0(11)
O4	0.039(1)	0.2577(7)	0.8365(6)	O	2.08 [2.11]	32.5(14)
O5	0.7206(8)	0.1492(6)	0.9520(4)	O	2.01 [2.13]	18.5(11)
O6	0.7874(8)	0.1889(5)	0.7244(4)	O	2.10 [2.17]	17.0(11)
O7	0.7468(9)	0.4085(6)	0.8230(5)	O	1.98 [2.01]	23.6(12)
O8	0.3643(9)	0.6787(5)	0.7045(5)	O	2.10 [2.11]	22.0(12)
O9	0.3743(9)	0.9497(6)	0.6342(5)	O	2.11 [2.21]	22.9(12)
O10	0.3976(8)	0.7876(5)	0.4788(4)	O	1.96 [1.99]	15.4(10)
O11	0.0896(9)	0.8051(8)	0.6215(6)	O	2.10 [2.11]	35.1(15)
O12	–0.2231(9)	0.6766(6)	0.7078(5)	O	2.08 [2.10]	23.2(12)
O13	–0.200(1)	0.9498(6)	0.6309(5)	O	2.01 [2.10]	26.0(13)
O14	–0.149(1)	0.7765(6)	0.4828(5)	O	2.10 [2.05]	25.0(13)
*X*15	0.5817(8)	0.4853(6)	0.6104(4)	$O_{0.70}F_{0.30}$	1.76 [1.68]	19.2(11)
*X*16	0.5228(6)	0.6215(4)	0.9006(4)	(OH)	1.32 [1.28]	6.2(8)
*X*17	0.5369(7)	0.9556(5)	0.8415(4)	$O_{0.89}F_{0.11}$	1.83 [2.03]	15.8(10)
*X*18	–0.1189(8)	0.5239(5)	0.3995(4)	$(OH)_{0.90}O_{0.10}$	1.48 [1.51]	14.3(10)
*X*19	–0.0248(7)	0.3710(4)	0.0870(4)	$(OH)_{0.95}O_{0.05}$	1.34 [1.39]	9.4(9)
*X*20	–0.0394(6)	0.0669(5)	0.1592(4)	$O_{0.70}F_{0.30}$	1.76 [1.83]	8.1(8)

* BVS – bond valence sums calculated using bond–valence parameters taken from Brese and O'Keeffe, 1991; values in square brackets are for the site compositions for the end–member with the formula $Na_8Ca_5Fe_2Ti_2Zr_3(Si_2O_7)_4O_6(OH)_6$; ** *B* occupancy based on the chemical data

Table 6. Anisotropic displacement parameters (Å2) for chirvinskyite.

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
A1	0.0167(7)	0.0087(6)	0.0139(7)	0.0010(5)	–0.0015(5)	0.0011(5)
A2	0.0204(11)	0.0103(10)	0.0175(11)	–0.0016(7)	–0.0052(7)	0.0007(6)
A3	0.0229(16)	0.0116(14)	0.0149(14)	0.0018(9)	–0.0006(9)	0.0022(9)
A4	0.0230(16)	0.0207(16)	0.0148(15)	–0.0015(12)	–0.0021(12)	0.0005(13)
A5	0.0153(14)	0.0126(13)	0.0169(14)	–0.0056(9)	–0.0022(9)	0.0005(8)
A6	0.0178(17)	0.0125(15)	0.0173(16)	–0.0072(10)	–0.0031(10)	0.0018(10)
A7	0.0240(17)	0.0151(15)	0.0150(15)	–0.002(1)	–0.0025(10)	0.0024(10)
B	0.0137(7)	0.0088(6)	0.0107(6)	–0.0009(4)	–0.0028(4)	–0.0004(4)
C	0.0112(6)	0.0048(5)	0.0097(6)	0.0007(4)	–0.0017(4)	0.0006(4)
D1	0.0091(6)	0.0051(6)	0.0093(6)	0.0007(4)	–0.0019(4)	0.0003(4)
D2	0.0100(4)	0.0050(4)	0.0099(4)	–0.0020(3)	–0.0021(3)	0.0004(3)
T1	0.0158(9)	0.035(7)	0.0069(8)	0.0000(6)	–0.0008(6)	–0.0003(6)
T2	0.0137(8)	0.046(7)	0.0065(8)	–0.0004(6)	–0.0013(6)	0.0009(6)
T3	0.023(1)	0.056(8)	0.0091(8)	–0.0017(6)	–0.0022(7)	0.0011(7)
T4	0.0143(9)	0.048(7)	0.0090(8)	–0.0018(6)	–0.0030(6)	0.0020(6)
O1	0.033(3)	0.017(2)	0.008(2)	–0.0018(18)	–0.001(2)	0.004(2)
O2	0.038(3)	0.014(2)	0.017(3)	–0.003(2)	–0.005(2)	–0.002(2)
O3	0.034(3)	0.014(2)	0.009(2)	–0.0016(18)	–0.001(2)	0.002(2)
O4	0.027(3)	0.037(4)	0.035(3)	–0.008(3)	–0.008(3)	0.001(3)
O5	0.029(3)	0.019(3)	0.007(2)	–0.0016(18)	0.0000(2)	–0.003(2)
O6	0.029(3)	0.011(2)	0.011(2)	–0.0034(18)	–0.003(2)	–0.002(2)
O7	0.036(3)	0.014(2)	0.020(3)	–0.004(2)	–0.003(2)	0.002(2)
O8	0.042(4)	0.009(2)	0.015(2)	–0.0014(19)	–0.007(2)	0.008(2)
O9	0.037(3)	0.011(2)	0.022(3)	–0.006(2)	–0.004(2)	–0.004(2)
O10	0.025(3)	0.013(2)	0.007(2)	–0.0023(17)	0.0031(19)	–0.0040(19)
O11	0.020(3)	0.045(4)	0.039(4)	–0.008(3)	–0.004(3)	0.003(3)
O12	0.037(3)	0.012(2)	0.018(3)	–0.001(2)	0.0000(2)	–0.005(2)
O13	0.042(4)	0.014(3)	0.024(3)	–0.006(2)	–0.008(3)	0.005(2)
O14	0.045(4)	0.019(3)	0.012(2)	–0.005(2)	–0.006(2)	0.001(2)
X15	0.026(3)	0.017(3)	0.013(2)	–0.0026(19)	0.001(2)	0.005(2)
X16	0.009(2)	0.0025(18)	0.0059(19)	0.0023(15)	–0.0006(15)	–0.0009(15)
X17	0.012(2)	0.015(2)	0.019(2)	0.0006(19)	–0.0041(19)	–0.0011(18)
X18	0.025(3)	0.010(2)	0.008(2)	–0.0024(17)	–0.0007(18)	–0.0008(19)
X19	0.014(2)	0.0021(19)	0.011(2)	0.0018(16)	–0.0028(17)	–0.0007(16)
X20	0.008(2)	0.008(2)	0.007(2)	0.0023(16)	–0.0015(16)	–0.0007(16)

Table 7. Selected interatomic distances (Å) for the crystal structure of chirvinskyite.

B	O3[4]	2.310(5)	*T2*	O4	1.643(7)	*A3*	O6[5]	2.348(6)
B	O10[5]	2.245(6)	*T2*	O5	1.606(5)	*A3*	O10[2]	2.484(6)
B	O14	2.174(6)	*T2*	O6	1.612(5)	*A3*	O11[2]	2.990(8)
B	*X15*[2]	2.242(6)	*T2*	O7	1.599(6)	*A3*	O14[2]	2.493(7)
B	*X15*[5]	2.275(5)		<*T2*-O>	1.615	*A3*	*X*15[5]	2.400(6)
B	*X18*	2.173(5)				*A3*	*X18*	2.243(5)
	<*B1-φ**>	2.237	*T3*	O8	1.602(6)	*A3*	*X18*[2]	2.318(6)
			T3	O9	1.583(5)		<*A3-φ*>	2.468
C	O2[5]	2.031(6)	*T3*	O10	1.597(5)			
C	O7	2.025(6)	*T3*	O11	1.665(7)	*A4*	O2[4]	2.484(6)
C	O8	1.998(6)		<*T3*-O>	1.612	*A4*	O7[21]	2.496(6)
C	O12[11]	1.988(6)				*A4*	*X*[2]	2.298(5)
C	*X15*	1.813(5)	*T4*	O11	1.644(7)	*A4*	*X*[21]	2.286(5)
C	*X16*	2.209(4)	*T4*	O12	1.607(6)	*A4*	*X19*	2.313(6)
	<*C1-φ*>	2.011	*T4*	O13	1.604(6)	*A4*	*X19*[20]	2.338(5)
			T4	O14	1.587(6)		<*A4-φ*>	2.369
D1	O1[5]	2.080(6)		<*T4*-O>	1.611			
D1	O1[6]	2.080(6)				*A5*	O5[18]	2.428(6)
D1	O5[7]	2.078(6)	*A1*	O3[4]	2.503(6)	*A5*	O8[13]	2.440(6)
D1	O5	2.078(6)	*A1*	O4[4]	2.994(7)	*A5*	O9[13]	2.919(6)
D1	*X17*[8]	2.055(5)	*A1*	O6[4]	2.468(6)	*A5*	*X16*[13]	2.376(5)
D1	*X17*[9]	2.055(5)	*A1*	O9[13]	2.404(6)	*A5*	*X17*[13]	2.363(6)
	<*D1-φ*>	2.071	*A1*	O11[13]	2.770(8)	*A5*	*X19*[16]	2.353(5)
			A1	O13[13]	2.458(7)	*A5*	*X20*	2.250(5)
D2	O3[15]	2.118(6)	*A1*	O14	2.234(6)		<*A5-φ*>	2.447
D2	O6[16]	2.098(5)	*A1*	*X20*	2.127(5)			
D2	O9	2.056(6)		<*A1-φ*>	2.495	*A6*	O1[18]	2.417(6)
D2	O10[12]	2.192(5)				*A6*	O12[13]	2.437(6)
D2	O13[11]	2.041(6)	*A2*	O2[4]	2.479(7)	*A6*	O13[13]	2.977(7)
D2	*X17*	1.986(5)	*A2*	O4[4]	2.766(7)	*A6*	*X16*[12]	2.391(5)
	<*D2-φ*>	2.082	*A2*	O7[4]	2.522(7)	*A6*	*X17*[12]	2.386(6)
			A2	O8[2]	2.463(7)	*A6*	*X19*[16]	2.379(5)
T1	O1	1.593(5)	*A2*	O11[2]	2.766(8)	*A6*	*X20*	2.259(5)
T1	O2	1.594(6)	*A2*	O12[2]	2.479(7)		<*A6-φ*>	2.464
T1	O3	1.619(5)	*A2*	*X18*	2.120(5)			
T1	O4	1.662(7)	*A2*	*X19*	2.246(5)	*A7*	O1[18]	2.521(6)
	<*T1*-O>	1.617		<*A2-φ*>	2.480	*A7*	O1[4]	2.521(6)
						A7	O4[18]	2.876(7)
						A7	O4[4]	2.876(7)
						A7	O5[18]	2.520(6)
						A7	O5[4]	2.520(6)
						A7	*X20*[19]	2.164(4)
						A7	*X20*	2.164(4)
							<*A7-φ*>	2.520

[1]1+X,-1+Y,1+Z; [2]-X,1-Y,1-Z; [3]+X,-1+Y,1+Z; [4]1-X,1-Y,1-Z; [5]-1+X,+Y,+Z; [6]2-X,-Y,2-Z; [7]1-X,-Y,2-Z; [8]+X,-1+Y,+Z; [9]1-X,1-Y,2-Z; [10]1+X,+Y,1+Z; [11]1+X,+Y,+Z; [12]1-X,2-Y,1-Z; [13]-X,2-Y,1-Z; [14]1+X,1+Y,+Z; [15]-1+X,1+Y,+Z; [16]+X,1+Y,+Z; [17]-1-X,1-Y,1-Z; [18]-1+X,1+Y,-1+Z; [19]-X,2-Y,-Z; [20]-X,1-Y,-Z; [21]-1+X,+Y,-1+Z; [22]+X,1+Y,-1+Z; [23]1+X,-1+Y,+Z

[*]*φ* = O, OH

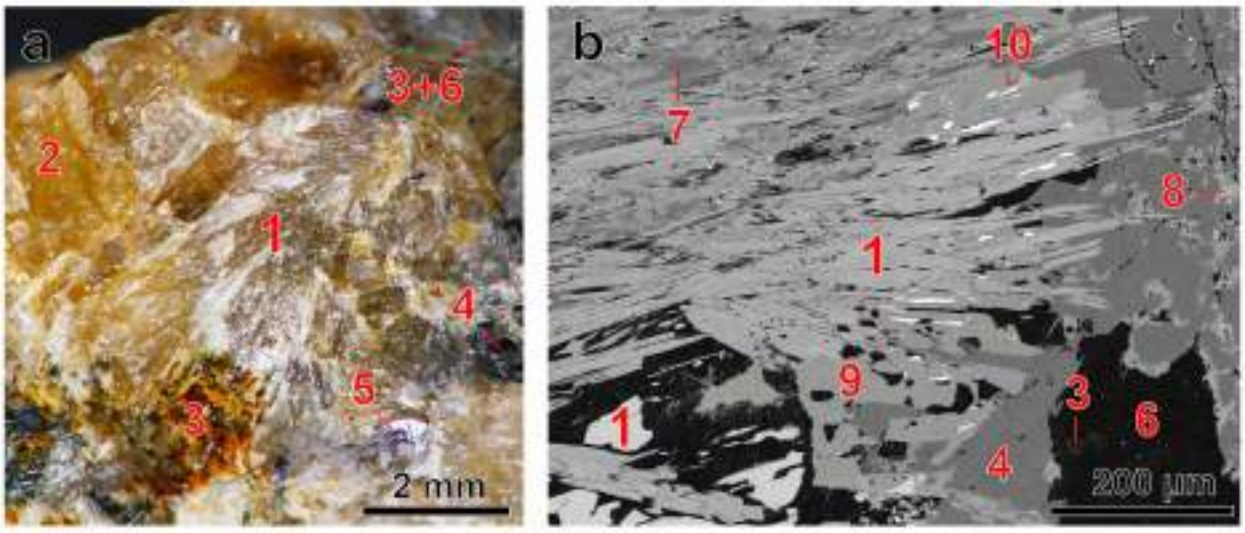


Fig. 1. Radiated aggregate of chirvinskyite (1) in apatite segregation from albitized eudyalite–aegirine–microcline pegmatite in foyaite of Mt. Takhtarvumchorr (a) and BSE–image of such aggregate (b). 2 – fluorapatite, 3 – albite, 4 – aegirine, 5 – molybdenite.

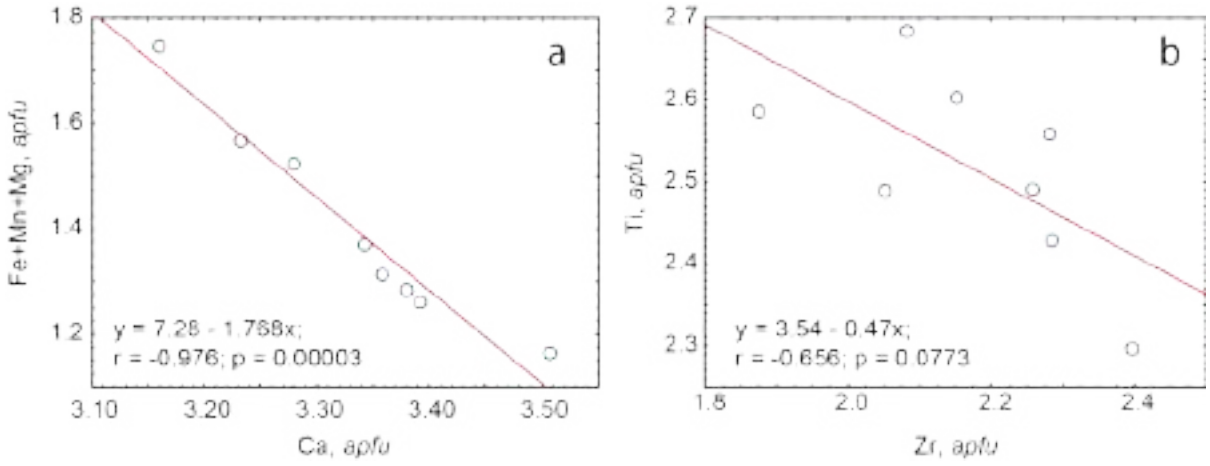


Fig. 2. The relations between the cation contents in the *B* (a) and *C–D* (b) sites in chirvinskyite.

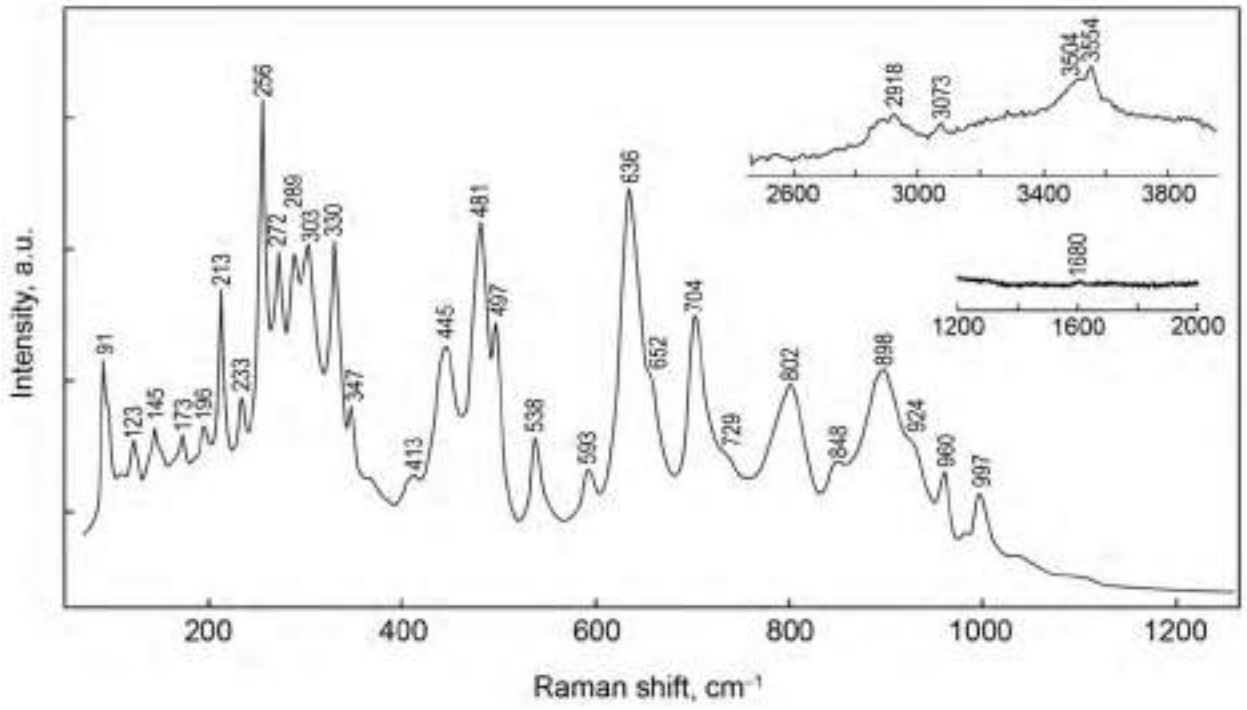


Fig. 3. Raman spectrum of chirvinskyite.

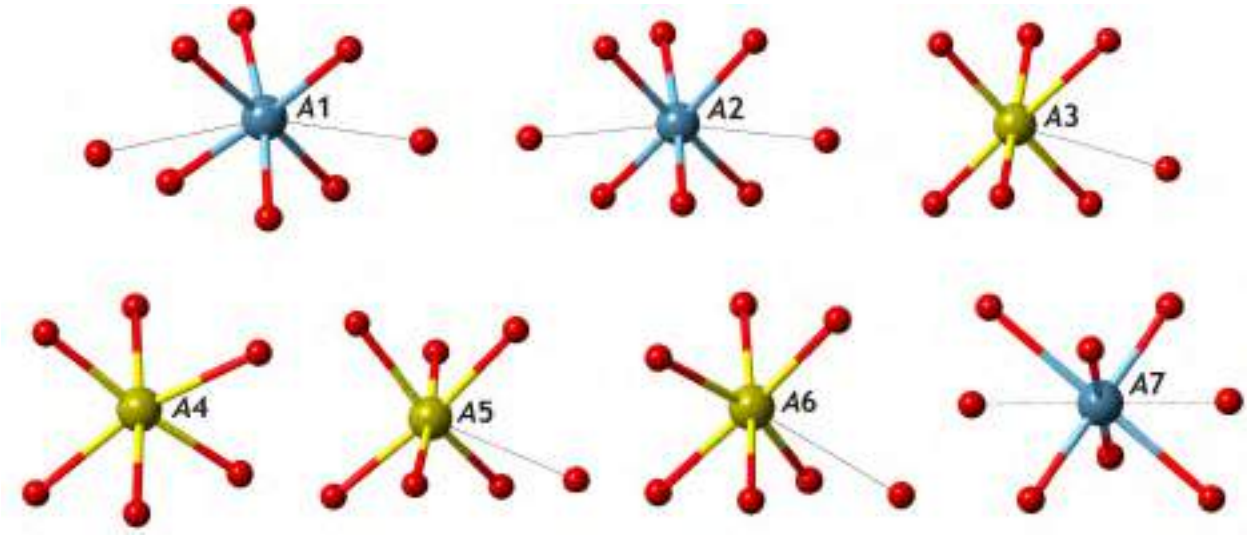


Fig. 4. Coordination of the A-type cations in the crystal structure of chirvinskyite. The A-O bonds longer than 2.6 Å are shown as black single lines. Legend: Ca = blue, Na = yellow, O = red.

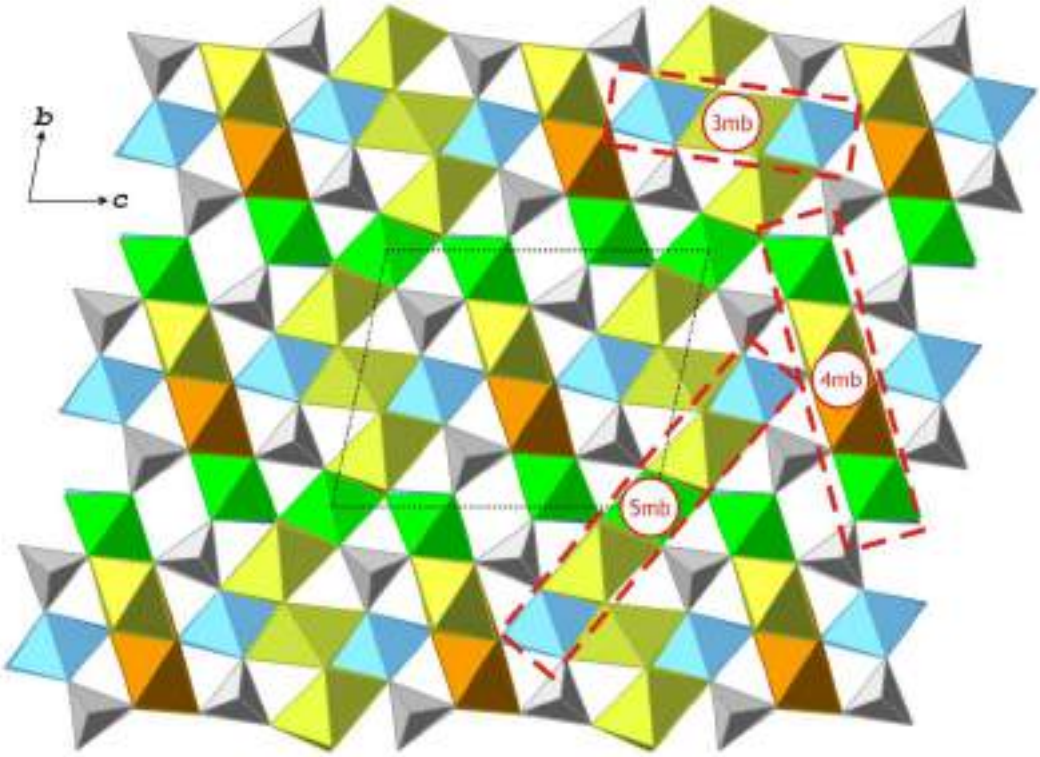


Fig. 5. The crystal structure of chirvinskyite projected along the *a* axis. Red dashed lines outline sections of three-, four- and five-membered (3mb, 4mb, 5mb, respectively) octahedral walls. For the *A* sites, only the *A*-O bonds shorter than 2.6 Å are taken into account. Legend: Ca polyhedra = light-blue, Fe polyhedra = brown, Na polyhedra = yellow, Zr polyhedra = green, Si tetrahedra = gray.

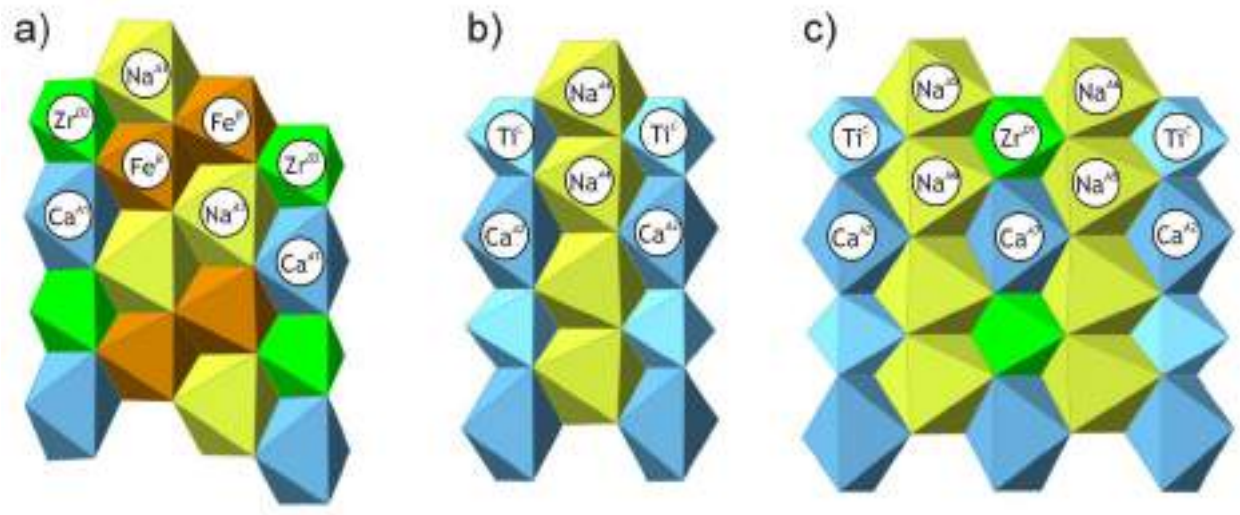


Fig. 6. Three types of octahedral walls in the crystal structure of chirvinskyite: four- (a), three- (b) and five- (c) membered. Note that the three- and five- membered walls have one octahedral column in common. For the *A* sites, only the *A*-O bonds shorter than 2.6 Å are taken into account. Legend as in Fig. 5.

1.2.Crystal chemical features of the new mineral kihlmanite-(Ce), $Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2(H_2O)$

Kihlmanite-(Ce) $Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2(H_2O)$, is a cation-deficient analogue of tundrite-(Ce), $Na_2Ce_2TiO_2(SiO_4)(CO_3)_2$, a rare heterophyllosilicate discovered in the Lovozero alkaline massif by Semenov (1963). Tundrite- (Ce) was later described by Shlyukova et al. (1973) in alkaline pegmatites within fenitized metavolcanic rocks at the foot of the Kihlman Mountain in the Khibiny massif, the same locality as kihlmanite-(Ce), which was firstly discovered and described arfvedsonite-aegirine-microcline vein in fenitised metavolcanic rock of the Imandra-Varzuga green-stone belt at Mt. Kihlman (Chil'man) (Yakovenchuk et al., 2005).

Both tundrite-(Ce) and kihlmanite-(Ce) are products of low-temperature hydrothermal alteration of rinkite and loparite-(Ce) and frequently occur in intergrowths. There is no direct evidence that kihlmanite-(Ce) is an alteration product of tundrite-(Ce). Type material is deposited in the collections of the Mineralogical Museum of St Petersburg State University, Russia, under catalogue number 1/19598 and in the Geological and Mineralogical Museum of the Geological Institute of the Kola Science Centre, Apatity, Russia, under catalogue number GIM 6790.

Kihlmanite-(Ce) occurs as brown spherulites (up to 2 cm diameter) and sheaf-like aggregates of prismatic crystals up to 0.5 mm diameter, elongated along [001] and flattened on {010}.

The chemical compositions of kihlmanite-(Ce) and co-existing tundrite-(Ce) were determined by wavelength-dispersive spectrometry using a Cameca MS-46 electron microprobe (at the Geological Institute, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity) operating at 20 kV, 20_30 nA, with a 10 mm beam diameter. The standards used were: lorenzenite (Na, Ti), pyrope (Al), diopside (Si), fluorapatite (Ca), synthetic MnCO3 (Mn), hematite (Fe), synthetic ZnO (Zn), metallic niobium (Nb), synthetic LaCeS2 (La, Ce), synthetic LiPr(WO4)2 (Pr), synthetic LiNd(MoO4)2 (Nd), synthetic LiSm(MoO4)2 (Sm), synthetic LiEu(MoO4)2 (Eu), synthetic LiGd(MoO4)2 (Gd) and synthetic LiDy(WO4)2 (Dy). The H2O and CO2 contents were determined by the Penfield method (Sandell, 1951) and wet chemical methods on purified material, respectively. Table 8 provides the mean analytical results for eight different specimens of kihlmanite-(Ce) and tundrite-(Ce). The crystals are, in general, chemically homogeneous, with slight variations in the Na and Ca contents. Taking into account the results of the single-crystal X-ray diffraction study and infrared (IR) spectroscopy the empirical formula of the holotype kihlmanite-(Ce) can be written as:

$(Ca_{0.16}Na_{0.11}Mn_{0.02})_{\Sigma=0.29}[(Ce_{0.98}La_{0.47}Pr_{0.09}Nd_{0.29}Sm_{0.06}Gd_{0.02})_{\Sigma=1.91}(Ti_{0.82}Nb_{0.12})_{\Sigma=0.94}O_2(Si_{0.97}Al_{0.03})_{\Sigma=1.00}O_{4.02}(HCO_3)_{2.01}](H_2O)_{0.96}$ {based on Si+Al = 1 atoms per formula unit (a.p.f.u.) } or $Ca_{0.16}Na_{0.03}Mn_{0.02})_{\Sigma=0.21}[(Ce_{0.99}La_{0.47}Pr_{0.09}Nd_{0.29}Sm_{0.06}Gd_{0.02})_{\Sigma=1.92}(Ti_{0.82}Nb_{0.12})_{\Sigma=0.94}O_2(Si_{0.98}Al_{0.03})_{\Sigma=1.01}O_4(HC_{1.01}O3)_2](H_{1.94}O)_{0.96}$ {based on O = 13 a.p.f.u.}. The simplified formula is $Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2 \cdot H_2O$. Statistical analysis of the data given in table 8 shows that about half of the specimens studied have a sum of alkali metal and alkaline earth cations exceeding 0.50 a.p.f.u. According to the '50% rule', such species must be regarded as tundrite-(Ce) and the single-crystal X-ray diffraction study confirms their structural identity with tundrite-(Ce) from Mont Saint-Hilaire (Grice et al., 2008). The compositions of both minerals depend linearly on substitution of Mn, Ca and Nb for Na, REE and Ti (fig. 7). However, this substitution cannot compensate for the deficit of Na in kihlmanite-(Ce). This is achieved by the protonation of carbonate groups according to the equation: $Na^+ + CO_3^{2-} \leftrightarrow \square + HCO_3^-$.

The IR spectrum of kihlmanite-(Ce) (fig. 8) was obtained using a Nicolet 6700 Fourier-transform IR spectrometer. It is similar to that of tundrite-(Ce) (Grice et al., 2008) but is simpler in the region of the SiO vibrations between 400-1000 cm^{-1} and has more intensive bands of O-H stretching vibrations at 3380, 2850 and 2920 cm^{-1}. Most of the bands can be interpreted by comparison of the IR spectrum of kihlmanite-(Ce) with spectra of other (hydro)-carbonates (White, 1971; Farmer and White, 1974; Grice et al., 2008; Frost and Palmer, 2010). A medium-strong shoulder at 1620 cm^{-1} corresponds to the bending vibrations of H_2O molecules, whereas specific bands of hydroxyl vibrations at 3400-3600 cm^{-1} are not observed. Strong bands at 1520 and 1385 cm^{-1} can be assigned to asymmetric stretching vibrations of the $[CO_3]^{2-}$ or $[HCO_3]^-$ groups, whereas medium to strong bands at 1054 and 1020 cm^{-1} may be assigned to symmetric stretching vibrations of the $[HCO_3]^-$ groups. The strong bands at 653 and 700 cm^{-1} are probably caused by in-plane bending vibrations of the $[CO_3]^{2-}$ or $[HCO_3]^-$ groups. The weak peak at 1780 cm^{-1} can be considered as the sum of asymmetric stretching vibrations of the $[CO_3]^{2-}$. Isolated $[SiO_4]^{4-}$-groups induce symmetric stretching vibrations at 846-943 cm^{-1} and bending vibrations at 557 cm^{-1}.

The crystal of kihlmanite-(Ce) selected for data collection was mounted on a Bruker APEX CCD diffractometer operated at 50 kV and 40 mA. The unit-cell dimensions were refined on the basis of 1554 reflections (table 9). The data were reduced using the Bruker programs (Bruker-AXS, 2014). The SHELX system of programs (Sheldrick, 2008) was used for the solution and refinement of the crystal structure. The occupancies of the cation positions were refined from the experimental site-scattering factors in accordance with the empirical chemical composition. Hydrogen sites could not be located. Refinement of all atom position parameters, allowing for the anisotropic displacement of all atoms except partially occupied sites resulted in

a final agreement index (R_1) of 0.069, calculated for the 2441 observed unique reflections (|Fo| > 4sF). The final atom parameters are in table 10 and selected interatomic distances in table 11.

The structure of kihlmanite-(Ce) is closely related to that of tundrite-(Ce) (Shumyatskaya et al., 1969, 1976; Grice et al., 2008). It contains two nine-coordinated Ce sites with CeO distances in the range 2.377-2.800 Å (fig. 9). Close to the main Ce sites, two ghost peaks were observed, Q1 and Q2, located at 0.63(6) and 0.59(7) Å from the Ce1 and Ce2 sites, respectively. If occupancies of these sites are refined using Ce site-scattering functions, they appear to be very low [0.027(7) and 0.034(9), respectively]. Similarly, to the Ce1 and Ce2 sites, the Q1 and Q2 sites are ninecoordinated, but display a strong deviation of coordination with the Q-O bond lengths in the range of 1.92-3.30 Å. The appearance of these peaks cannot be explained but one suggestion is that they may be the result of the presence of Ce^{4+} cations partially substituting the Ce^{3+} cations at the Ce sites. Another possible explanation is that the ghost peaks are due to the admixture of tundrite slabs in the studied crystal, which provide extra electron density close to the Ce positions. One Ti site is octahedrally coordinated to six O atoms. There are two symmetrically independent HCO_3^- groups each coordinated by three adjacent Ce atoms. Each group has one O atom (O7 for $C1O_3$ and O8 for $C2O_3$) bonded to two Ce atoms; the respective C-O bond is elongated (C1-O7 = 1.32 Å and C2-O8 = 1.33 Å). Two other O atoms of each group are coordinated by one Ce atom only and the respective C-O distances are in the range of 1.25-1.34 Å. Taking into account the presence of the HCO_3^- groups in kihlmanite-(Ce) detected by IR spectroscopy, protonation is assumed to occur in a statistical fashion to the mono-coordinated O atoms of the carbonate groups (i.e. to the O9-O12 sites). There are two Ca sites in the structure of kihlmanite-(Ce). The Ca1 site is located in the interlayer and is only 25% occupied. The Ca2 site is in between the chains of TiO_6 octahedra and has 20% occupancy. Both sites are each coordinated by six O atoms.

The structure of kihlmanite-(Ce) is based upon complex $[Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2]$ layers parallel to (001) (fig. 10a). The layers consist of chains of edge-sharing TiO_6 octahedra interlinked by isolated SiO_4 tetrahedra (fig. 10b). The Ce^{3+} cations are located on both sides of the layers and are further coordinated by HCO_3^- anions (fig. 10c). There are two Ca sites with less occupancy. The Ca1 site is located in the interlayer space, whereas the Ca2 is inside the layers, directly between the chains of TiO_6 octahedra. The structure of tundrite-(Ce) is based upon structurally identical layers (fig. 11b), but replacement of HCO_3 groups by CO_3 groups as well as different Ca and H_2O content results in considerable modification of the structure type. The difference between the two structures might be described in terms of mutual relationships between adjacent $[Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3/CO_3)_2]$ layers as follows (fig. 11). The interlayer is considerably expanded in kihlmanite-(Ce); the distance between the layers is 13.57 Å in tundrite-

(Ce) and 14.93 Å in kihlmanite-(Ce). In addition, the layers are shifted in kihlmanite-(Ce) relative to each other by ~1.9 Å in a direction perpendicular to the extension of titanate octahedral chains. The crystal-chemical formula of kihlmanite-(Ce) calculated on the basis of the crystal structure refinement can be written as $Ca_{0.35}Ce_2(Ti_{0.76}Nb_{0.24})O_2(SiO_4)(HCO_3)_{1.06}(CO_3)_{0.94}(H_2O)_{0.84}$, which is, in general, in good agreement with the results of electron microprobe analysis, taking into account the possibility of Ca - Na substitution at the Ca sites.

The X-ray powder diffraction pattern of kihlmanite-(Ce) was obtained using a STOE IPDS II instrument (in Gandolfi mode using MoKa radiation) operating at 40 kV and 30 mA (table 12). Refined unit-cell parameters are as follows: a = 4.994(2), b = 7.54(2), c = 15.48(4) Å, α = 103.5(4), β = 90.7(2), γ = 109.2(2) º, V = 533(1) $Å^3$, Z = 2, which are in good agreement with the single-crystal data (table 9).

Kihlmanite-(Ce) is closely related to tundrite-(Ce) (Table 6), though it has distinctly different properties and crystallographic parameters. Both these minerals are of hydrothermal origin and crystallized from solutions enriched in Ti and Ce that result from alteration of primary rinkite and/or loparite-(Ce). At first glance, kihlmanite-(Ce) itself could be regarded as a result of decationization and protonation of tundrite-(Ce) according to the following reaction:

$Na_2Ce_2TiO_2(SiO_4)(CO_3)_2 + 3H_2O = Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2 \cdot H_2O + 2Na(OH)$

However, treatment of tundrite-(Ce) and kihlmanite-(Ce) with a dilute solution of K and Cs chlorides (pH = 6.0-6.2) resulted in a leaching of 2-3 wt.% of silica, whereas the contents of REE, Ti and even Na remained intact. In acidic solutions (pH = 1-2), both these minerals transform rapidly into an amorphous powder. Therefore, there is no evidence to suggest that kihlmanite-(Ce) is the result of a natural transformation of tundrite-(Ce). These minerals co-exist in the same locality without any indication of a chemical transition, which also testifies against the transformation hypothesis. Most probably, tundrite-(Ce) was the first phase in the paragenetic sequence, whereas crystallization of kihlmanite-(Ce) started when the alkalinity of a hydrothermal solution decreased due to the precipitation of Na-rich minerals.

From the point of view of crystal chemistry, kihlmanite-(Ce) is a protonated analog of the tundrite-(Ce) (i.e., with the presence of additional protons in the structure) (Bulakh, 2011). However, the results of microprobe analysis of the series of minerals indicate the existence of a phase that is intermediate in the amount of Na (high sodium kihlmanite-(Ce), table 8, samples 6-8) and therefore intermediate between tundrite-(Ce) and kihlmanite-(Ce). The chemical composition (table 8, samples 6-8) of high-sodium kihlmanite-(Ce) differs from the composition of the kihlmanite-(Ce) in a high Na content (up to 5 wt.% Na_2O versus 0.13 wt.%). The empirical formula calculated on the basis of Si = 1

$(Na_{0.95}Ca_{0.11})_{1.06}(Ce_{0.98}La_{0.40}Nd_{0.33}Pr_{0.08}Sm_{0.05})_{1.85}(Ti_{0.91}Nb_{0.08})_{0.99}O_2Si_{1.00}O_4[(HCO_3)_{1.24}(CO_3)_{0.76}]_2 \cdot H_2O$.

The Raman spectrum of high sodium kihlmanite-(Ce) was obtained using a Horiba Jobin-Yvon LabRam HR 800 spectrometer on the surface of the {001} face of a high sodium kihlmanite-(Ce) crystal (at room temperature and wavelength 514 nm). The Raman spectrum of Na-containing kihlmanite-(Ce) is shown in figure 12. The main features: the bands at 919 and 964 cm $^{-1}$ relate to stretching vibrations of CO_3/HCO_3 groups, and the band at 675 cm $^{-1}$ refers to its deformation vibrations (Frost et al., 2007). The 1069 cm $^{-1}$ band can be assigned to the stretching vibrations of the HCO_3 group. Thus, the results of Raman spectroscopy allow us to conclude that the structure of high-sodium kihlmanite-(Ce) contains both CO_3^{2-} and HCO_3^- groups.

Single crystal studies of high sodium kihlmanite-(Ce) were carried out on an Oxford Diffraction Excalibur Eos diffractometer (MoKα radiation, scan step 1º, exposure time 30 s). The data were reduced using the CrysAlisPro program (Agilent Technologies, 2012). The unit-cell dimensions were refined on the basis of 1518 reflections, absorption correction introduced semi-empirical using the CrysAlisPro software package. The SHELX system of programs (Sheldrick, 2008) was used for the solution and refinement of the crystal structure. The refinement of the crystal structure in the space group *P*-1 resulted in a final agreement index (R_1) of 0.054, calculated for the1842 observed unique reflections ($|F_o| > 4\sigma F$). The crystallographic and refinement parameters of the structure are in table 13, atomic coordinates and isotropic displacements parameters in table 14, selected interatomic distances in table 15.

The crystal structure of high-sodium kihlmanite-(Ce) is close to the structure of kihlmanite-(Ce). Unlike to holotype kihlmanite-(Ce) in the interlayer space of high-sodium kihlmanite-(Ce) there are not one, but two sodium positions - Na(2) and Na(3) (fig. 13). Their position is similar to the arrangement of Na positions in the interlayer space of the structure of tundrite-(Ce) (Grice et al., 2008). The octahedral positions of Na(2) and Na(3) are coordinated by the apical oxides of carbonate groups and by the water molecules Wt(13), Wt(14), Wt(15). The scattering factors of the Na(2) and Na(3) positions are 6.49 ē and 2.42 ē, which corresponds to the populations $(Na_{0.39}Ca_{0.11})_{0.50}$ and $(Na_{0.22})$, respectively. The presence of two sodium positions strengthens the bonding of the two adjacent “tundrite” packets, which explains the significant decreasing of the parameter *c* from 15.407 (5) to 15.334 (2) Å with a general increasing of the sodium content in the structure of high-sodium kihlmanite-(Ce) compared to holotype kihlmanite-(Ce).

The crystal chemical formula of high-sodium kihlmanite based on X-ray diffraction data can be written as: $(Na_{1.10}Ca_{0.11})_{1.21}Ce_{2.00}$ $[(Ti_{0.77}Nb_{0.23})_{1.00}O_{2.00}Si_{1.00}O_{4.00}]$

$[(CO_3)_{1.55}(HCO_3)_{0.45}]_{2.00}\cdot H_2O_{1.16}$. It is in good agreement with the results of microprobe analysis and Raman spectroscopy.

Thus, high-sodium kihlmanite-(Ce) is a transitional phase between kihlmanite-(Ce) and tundrite- (Ce). The most interesting aspect of the structure is the influence of occupancies of the sodium sites on the interlayer space, when the additional Na(3) position enhances the interaction between the “tundrite” layers in the structure, reducing the parameter *c* by ~ 0.1 Å.

As noted, the genetic relationship between kihlmanite-(Ce) and tundrite-(Ce) is not yet clear, since we did not find any signs of the development of one mineral in another. At the same time, in high-temperature structural studies (Panikorovskii et al., 2015), an irreversible transition of kihlmanite-(Ce) to a cation-deficient analog of tundrite-(Ce) upon heating to 250 ºC was established, accompanied by the removal of water molecular from the interlayer space (with a corresponding reduction to 13.5 Å) and H^+ from the bicarbonate groups. It is very unexpected that a similar transformation of kihlmanite-(Ce) firstly into Na-kihlmanite-(Ce), and then to tundrite-(Ce) occurs at the hydrothermal stage of pegmatite formation, however, the expected reverse transformation of tundrite-(Ce) to kihlmanite-(Ce) could not be carried out either through acid leaching or during hydrothermal experiments at 200 °C: in both cases there is a destruction of the crystal structure of the mineral.

Table 8. Chemical composition of kihlmanite-(Ce) from Mt. Kihlman.

wt.%	1*	2	3	4	5	6	7	8
Na_2O	0.13	0.37	0.86	2.41	3.56	4.70	4.82	4.97
Al_2O_3	0.24	-	-	-	-	-	-	-
SiO_2	9.91	11.11	12.15	9.57	9.66	9.73	9.68	9.88
K_2O	-	-	-	1.05	-	-	-	
CaO	1.50	1.16	0.88	0.63	1.19	1.01	0.47	1.34
TiO_2	11.04	11.85	11.51	11.98	11.26	11.71	11.91	11.60
MnO	0.26	0.43	0.70	-	0.07	0.08	-	0.00
Fe_2O_3	0.05	-	0.07	-	-	-	-	-
ZnO		0.43						
Nb_2O_5	2.795	2.93	2.33	0.81	2.69	1.97	0.94	2.58
La_2O_3	12.95	7.54	7.49	9.82	9.52	9.47	11.74	10.68
Ce_2O_3	27.33	25.40	25.37	27.92	25.27	25.83	26.85	25.99
Pr_2O_3	2.45	2.89	2.51	3.04	1.99	2.11	2.74	1.85
Nd_2O_3	8.12	10.44	10.29	8.93	9.45	9.55	9.47	8.00
Sm_2O_3	1.67	1.81	1.95	1.43	2.11	1.50	1.08	1.31
Eu_2O_3	-	0.51	0.73	-	-	-	-	-
Gd_2O_3	0.49	1.45	1.18	1.05	-	-	0.73	-
Dy_2O_3	-	0.66	0.43	-	-	-	-	-
CO_2	15.00							
H_2O	6.00							
Total	99.93	78.98	78.45	78.64	76.77	77.66	80.07	78.20
Na (a.p.f.u.)	0.11	0.07	0.14	0.49	0.72	0.94	0.97	0.98
K				0.14				
Ca	0.16	0.11	0.08	0.07	0.13	0.11	0.05	0.15
Mn	0.02	0.03	0.05		0.01	0.01		
Zn		0.03						
La	0.47	0.25	0.23	0.38	0.36	0.36	0.45	0.40
Ce	0.98	0.84	0.76	1.07	0.96	0.97	1.02	0.96
Pr	0.09	0.10	0.08	0.12	0.08	0.08	0.10	0.07
Nd	0.29	0.34	0.30	0.33	0.35	0.35	0.35	0.29
Sm	0.06	0.06	0.06	0.05	0.08	0.05	0.04	0.05
Eu		0.02	0.02					
Gd	0.02	0.04	0.03	0.04			0.01	
Dy		0.02	0.01					
Ti	0.82	0.80	0.71	0.94	0.88	0.91	0.93	0.88
Nb	0.12	0.12	0.09	0.04	0.13	0.09	0.04	0.12
Si	0.97	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Al	0.03							
C	2.01							
H	3.93							
∑	13.01							

* holotype specimen of kihlmanite-(Ce). The proportions of cations are calculated on the basis of Si + Al = 1 a.p.f.u.

Table 9. Crystal data, data collection and structure refinement parameters for kihlmanite-(Ce).

Crystal data	
Temperature	293 K
Radiation, wavelength	MoKa, 0.71073 A˚
Crystal system	triclinic
Space group	$P1^{-}$
Unit-cell dimensions a, b, c (A˚)	5.009(5), 7.533(5), 15.407(5)
α, β, γ (º)	103.061(5), 91.006(5), 109.285(5)
Unit-cell volume (A˚3)	531.8(7)
Z	2
Calculated density (g/cm3)	3.694
Absorption coefficient (mm-1)	5.177
Crystal size (mm)	0.18x0.16x0.06
Data collection	
θ range	2.94–27.61º
h, k, l ranges	-6 → 6, -9 → 9, -19 → 20
Total reflections collected	5715
Unique reflections (Rint)	2441 (0.042)
Unique reflections F > 4σ(F)	1978
Structure refinement	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F2
Weighting coefficients a, b	0.0611, 34.4773
Extinction coefficient	0.0094(24)
Data/restraints/parameters	2441/0/191
R1 [F > 4σ(F)], wR2 [F > 4σ(F)],	0.069, 0.157
R1 all, wR2 all	0.086, 0.167
Goodness-of-fit on F2	1.016
Largest diff. peak and hole, e A˚-3	2.74, -2.91

Table 10. Atom coordinates, occupancies, and equivalent displacement parameters of atoms (Å^2) for kihlmanite-(Ce).

Atom	occupancies	*x*	*y*	*z*	U_{iso}
Ce1	$Ce_{0.973(7)}$	0.2288(3)	0.38821(13)	1.19835(7)	0.0223(4)
Ce2	$Ce_{0.996(9)}$	-0.0536(4)	-0.17637(15)	1.19757(8)	0.0241(5)
Ti	$Ti_{0.76(2)}Nb_{0.24(2)}$	0.3073(4)	0.6148(3)	0.99972(15)	0.0176(8)
Si	Si	0.5023(8)	0.0684(6)	1.1289(3)	0.0178(8)
O1	O	0.282(2)	-0.1476(13)	1.0759(7)	0.015(2)
O2	O	0.467(2)	0.2281(13)	1.0762(7)	0.015(2)
O3	O	0.351(2)	0.1174(15)	1.2207(8)	0.022(2)
O4	O	-0.050(2)	0.5288(13)	0.9250(6)	0.014(2)
O5	O	0.615(2)	0.6098(13)	1.0747(7)	0.015(2)
O6	O	0.823(2)	0.0764(15)	1.1475(8)	0.024(2)
O7	O	-0.213(3)	-0.4933(17)	1.2369(8)	0.030(3)
O8	O	0.402(3)	0.7438(16)	1.2395(9)	0.033(3)
O9	O	-0.429(4)	-0.516(2)	1.3591(11)	0.057(4)
O10	O	-0.008(4)	-0.575(3)	1.3441(12)	0.065(5)
O11	O	0.271(6)	0.894(3)	1.3593(14)	0.088(7)
O12	O	0.769(6)	0.945(3)	1.3429(14)	0.090(7)
C1	C	-0.218(4)	-0.524(3)	1.3181(14)	0.042(5)
C2	C	0.494(6)	0.866(3)	1.3193(18)	0.055(6)
Ca1	$Ca_{0.22(4)}$	0.312(3)	0.489(2)	1.4839(8)	0.015(5)
Ca2	$Ca_{0.18(4)}$	0	0	0	0.033(10)
OW1	$H_2O_{0.52(4)}$	0.304(4)	0.583(4)	1.4924(13)	0.038(8)
OW2	$H_2O_{0.32(7)}$	0	0	½	0.04(2)

Q1	$Ce_{0.027(7)}$	0.342(10)	0.370(4)	0.2025(18)	0.007(11)
Q2	$Ce_{0.034(9)}$	0.046(12)	0.197(5)	0.206(2)	0.021(11)

Table 11. Selected bond lengths (Å) in the structure of kihlmanite-(Ce).

Ce1-O4	2.377(9)	Ce2-O5	2.384(10)
Ce1-O3	2.407(11)	Ce2-O3	2.406(11)
Ce1-O8	2.451(12)	Ce2-O6	2.456(11)
Ce1-O6	2.495(11)	Ce2-O7	2.473(12)
Ce1-O2	2.536(10)	Ce2-O12	2.51(2)
Ce1-O10	2.56(2)	Ce2-O1	2.539(10)
Ce1-O7	2.651(13)	Ce2-O8	2.647(13)
Ce1-O7	2.674(13)	Ce2-O8	2.716(14)
Ce1-O9	2.795(18)	Ce2-O11	2.80(2)
<Ce1-O>	2.550	<Ce2-O>	2.549
Ti-O5	1.925(9)	C1-O9	1.25(3)
Ti-O4	1.943(10)	C1-O7	1.32(2)
Ti-O1	1.949(10)	C1-O10	1.32(3)
Ti-O2	1.958(10)	<C1-O>	1.30
Ti-O4	1.969(9)		
Ti-O5	1.976(9)	C2-O12	1.31(3)
<Ti-O>	1.953	C2-O8	1.33(3)
		C2-O11	1.34(3)
Na1-H2O1	2.21(3)	<C2-O>	1.33
Na1-O9	2.34(2)		
Na1-O9	2.43(2)		
Na1-O10	2.52(2)	Si-O6	1.604(11)
Na1-H2O1	2.99(2)	Si-O3	1.642(12)
Na1-O10	3.13(2)	Si-O2	1.647(10)
<Na1-O>	2.60	Si-O1	1.647(10)
		<Si-O>	1.635
Na2-O6	2.470(12) 2x		
Na2-O2	2.479(10) 2x		
Na2-O1	2.485(10) 2x		
<Na2-O>	2.478		

Table 12. X-ray powder diffraction data for kihlmanite-(Ce).

Irel	d_{obs} (Å)	d_{calc} (Å)	*hkl*
100	**15.11**	14.978	$00\bar{1}$
20	**7.508**	7.489	$00\bar{2}$
12	**6.912**	6.962	$0\bar{1}1$
2	5.851	5.859	$0\bar{1}2$
14	**4.993**	4.993	$00\bar{3}$
7	4.715	4.695	$1\bar{1}0$
4	4.134	4.120	$1\bar{1}2$
7	3.830	3.850	$1\bar{1}\bar{2}$
		3.816	1·0·2
15	**3.563**	3.560	$0\bar{2}1$
10	3.454	3.444	$11\bar{1}$
11	**3.198**	3.243	$0\bar{2}\bar{1}$
		3.187	$0\bar{2}3$ $0\bar{2}\bar{1}$
12	**3.065**	3.064	$1\bar{2}3$
9	3.001	2.996	$00\bar{5}$
15	**2.896**	2.895	$1\bar{2}\bar{2}$

10	2.775	2.792	$11\bar{4}$
		2.766	$1\bar{2}4$
2	2.618	2.616	$1\bar{1}5$
9	2.491	2.497	$2\bar{1}0$
		2.496	$00\bar{6}$
7	2.362	2.362	$0\bar{3}1$
6	2.293	2.318	$0\bar{2}6$
1	2.133	2.140	$00\bar{7}$
6	2.048	2.047	$21\bar{1}$
4	1.965	1.963	2·1·1
6	1.911	1.909	$21\bar{4}$
7	1.886	1.887	$2\bar{3}\bar{2}$
		1.886	$13\bar{2}$
4	1.778	1.780	2·1·3

Table 13. Crystal data, data collection information, refinement details for the structure model of Na-enriched kihlmanite-(Ce).

Crystal system	triclinic
Space group	*P*-1
a, Å	5.0005(3)
b, Å	7.5273(6)
c, Å	15.3344(16)
α, °	101.950(8)
β, °	92.938(7)
γ, °	109.323(7)
V, Å^3	528.37(8)
Z	2
Absorption coefficient μ/mm^{-1}	10.514
F(000)	759.0
Crystal size, мм	0.27 × 0.12 × 0.05
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ° range	7.076 - 52.992
h,*k*,*l*	$-6 \le h \le 5$, $-9 \le k \le 7$, $-17 \le l \le 19$
Total reflections	3402
Unique reflections	2140 [R_{int} = 0.0322, R_{sigma} = 0.0579]
N paramaters	210
GoF	1.122
R_1, wR_2 [I>=2σ (I)]	0.0544, 0.1174
R_1, wR_2, all data	0.0651, 0.1233
ρ_{max}, ρ_{min}, e·Å^{-3}	2.48, -2.12

Table 14. Atom coordinates, isotropic displacement parameters (U_{iso}, in Å^2) and site occupancies in the structure of Na-enriched kihlmanite-(Ce).

Atom	occupancies	*x*	*y*	*z*	U_{iso}
Ce(1)	$Ce_{0.901(17)}$	0.9648(2)	0.8248(3)	0.2029(3)	0.0150(6)
CeQ(1)	$Ce_{0.099(17)}$	0.967(3)	0.800(3)	0.173(2)	0.024(4)
Ce(2)	$Ce_{0.987(4)}$	0.2497(2)	0.38507(10)	0.19922(5)	0.0192(3)
CeQ(2)	$Ce_{0.013(4)}$	1.116(14)	0.401(6)	0.196(3)	0.050*
Ti(1)	$Ti_{0.773(13)}Nb_{0.227(13)}$	0.3072(4)	0.6140(2)	0.00027(12)	0.0146(7)
Si(1)	Si	0.5123(6)	0.0666(5)	0.1293(2)	0.0113(12)
Na(1)	$Na_{0.491(18)}$	1.0000	1.0000	0.0000	0.024(3)

C(1)	C	0.507(3)	0.860(2)	0.3196(11)	0.032(3)
C(2)	C	0.820(3)	0.468(2)	0.3173(11)	0.033(3)
O(1)	O	0.4737(15)	0.2260(11)	0.0749(5)	0.0133(17)
O(2)	O	0.3711(17)	0.1157(12)	0.2222(6)	0.0181(18)
O(3)	O	0.030(3)	0.4209(18)	0.3426(8)	0.050(3)
O(4)	O	0.8114(19)	0.5001(13)	0.2363(6)	0.0212(19)
O(5)	O	0.0534(15)	0.4667(11)	0.0738(5)	0.0124(16)
O(6)	O	0.4298(18)	0.7397(12)	0.2377(6)	0.022(2)
O(7)	O	0.6258(16)	0.6086(11)	0.0754(6)	0.0158(17)
O(8)	O	0.8388(17)	0.0762(12)	0.1473(6)	0.0202(19)
O(9)	O	0.2852(15)	0.8507(11)	0.0772(5)	0.0117(16)
O(10)	O	0.769(2)	0.9389(18)	0.3469(8)	0.041(5)
O(11)	O	0.295(3)	0.8849(17)	0.3576(8)	0.047(3)
O(12)	O	0.611(3)	0.4811(17)	0.3592(8)	0.044(3)
Na(2)	$Na_{0.39}Ca_{0.11}$	0.3495(14)	0.4908(11)	0.4813(4)	0.018(3)
Na(3)	$Na_{0.224(18)}$	0.109(5)	0.983(3)	0.4825(15)	0.024(6)
Wt(13)	$H_2O_{0.39(3)}$	0.112(7)	0.740(4)	0.5075(19)	0.047(3)
Wt(14)	$H_2O_{0.36(3)}$	0.534(8)	0.237(5)	0.488(2)	0.047(3)
Wt(15)	$H_2O_{0.41(3)}$	0.244(6)	0.225(4)	0.4526(19)	0.044(3)

* displacement parameters for the CeQ (2) position were fixed as 0.05 in the process of refinement of the structure

Table 15. Selected interatomic distances (Å) in the structure of Na-enriched kihlmanite-(Ce).

Ce(1)-O(7)	2.422(9)	Ti(1)-O(1)	1.952(8)		<C1-O>	1.291
Ce(1)-O(2)	2.395(8)	Ti(1)-O(5)	1.922(8)			
Ce(1)-O(4)	2.478(9)	Ti(1)-O(5)	1.961(8)		C(2)-O(3)	1.28(18)
Ce(1)-O(8)	2.472(8)	Ti(1)-O(7)	1.934(8)		C(2)-O(12)	1.273(18)
Ce(1)-O(6)	2.665(9)	Ti(1)-O(7)	1.967(8)		C(2)-O(4)	1.314(17)
Ce(1)-O(6)	2.647(9)	Ti(1)-O(9)	1.962(8)		<C2-O>	1.289
Ce(1)-O(10)	2.564(13)	<Ti1-O>	1.950			
Ce(1)-O(11)	2.688(13)				Na(2)-O(12)	2.403(13)
Ce(1)-O(9)	2.567(8)	Si(1)-O(1)	1.651(8)		Na(2)-O(3)	2.447(12)
<Ce1-O>	2.544	Si(1)-O(2)	1.649(9)		Na(2)-WT(13)	2.43(3)
		Si(1)-O(8)	1.617(8)		Na(2)-WT(13)	2.51(3)
Ce(2)-O(1)	2.547(8)	Si(1)-O(9)	1.649(8)		Na(2)-WT(14)	2.40(3)
Ce(2)-O(5)	2.394(8)	<Si1-O>	1.642		Na(2)-WT(15)	2.40(3)
Ce(2)-O(2)	2.386(8)				<Na2-O>	2.432
Ce(2)-O(4)	2.656(9)	Na(1)-O(1)	2.464(8)	x2		
Ce(2)-O(4)	2.643(9)	Na(1)-O(8)	2.457(9)	x2	Na(3)-O(10)	2.55(3)
Ce(2)-O(8)	2.483(8)	Na(1)-O(9)	2.477(7)	x2	Na(3)-O(10)	2.51(2)
Ce(2)-O(6)	2.447(9)	<Na1-O>	2.466		Na(3)-WT(13)	2.64(4)
Ce(2)-O(12)	2.785(12)				Na(3)-WT(14)	2.88(4)
Ce(2)-O(3)	2.514(13)	C(1)-O(6)	1.340(18)		Na(3)-WT(14)	2.32(4)
<Ce2-O>	2.539	C(1)-O(10)	1.252(18)		Na(3)-WT(15)	2.36(4)
		C(1)-O(11)	1.281(17)		<Na3-O>	2.543

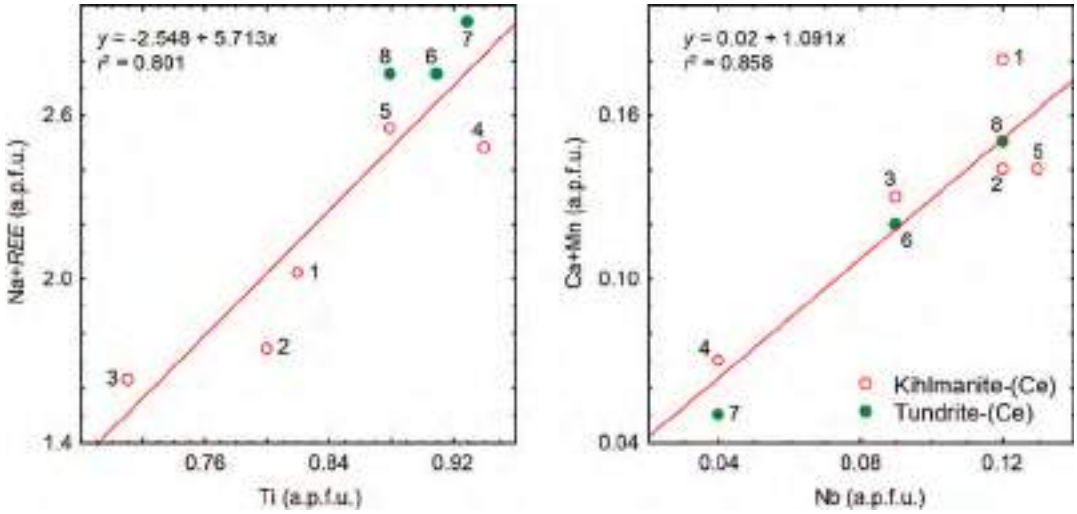


Fig. 7. The relations between the concentration of different chemical elements in kihlmanite-(Ce) (open circles) and tundrite-(Ce) (green circles).

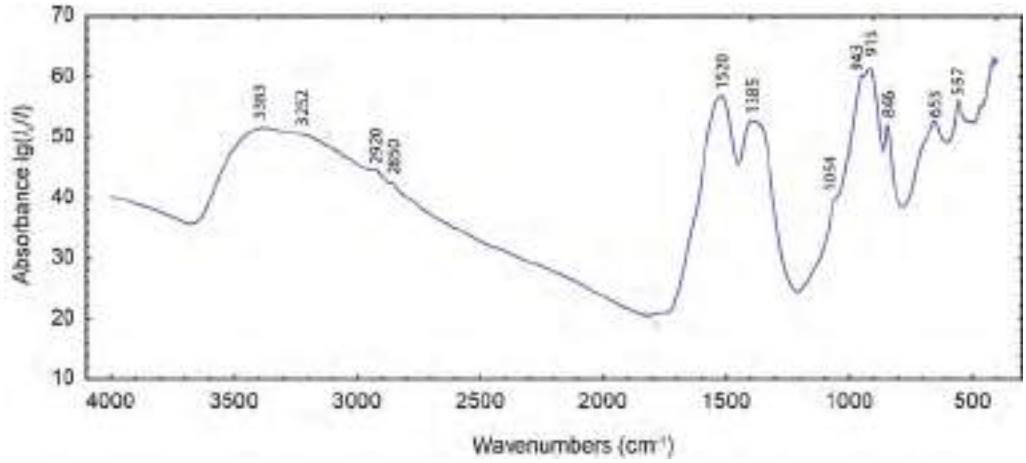


Fig. 8. Infrared absorption spectrum for kihlmanite-(Ce).

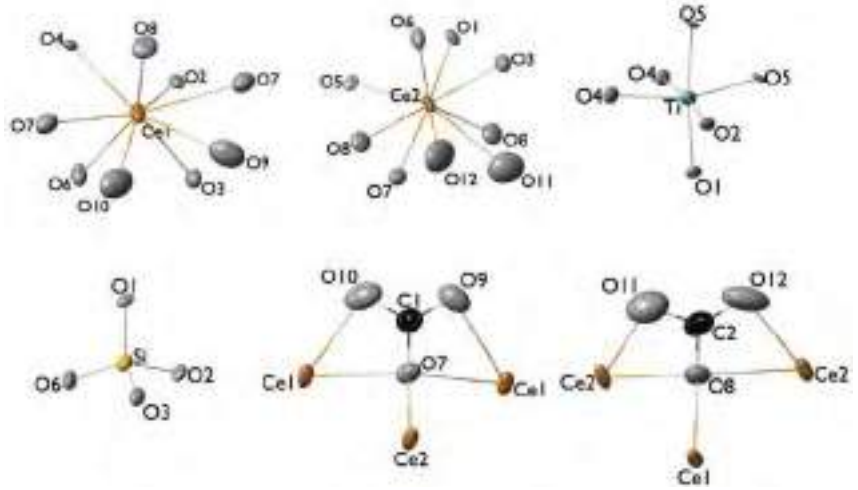


Fig. 9. Coordination of cations in the structure of kihlmanite-(Ce). Displacement ellipsoids are drawn at the 50% probability level.

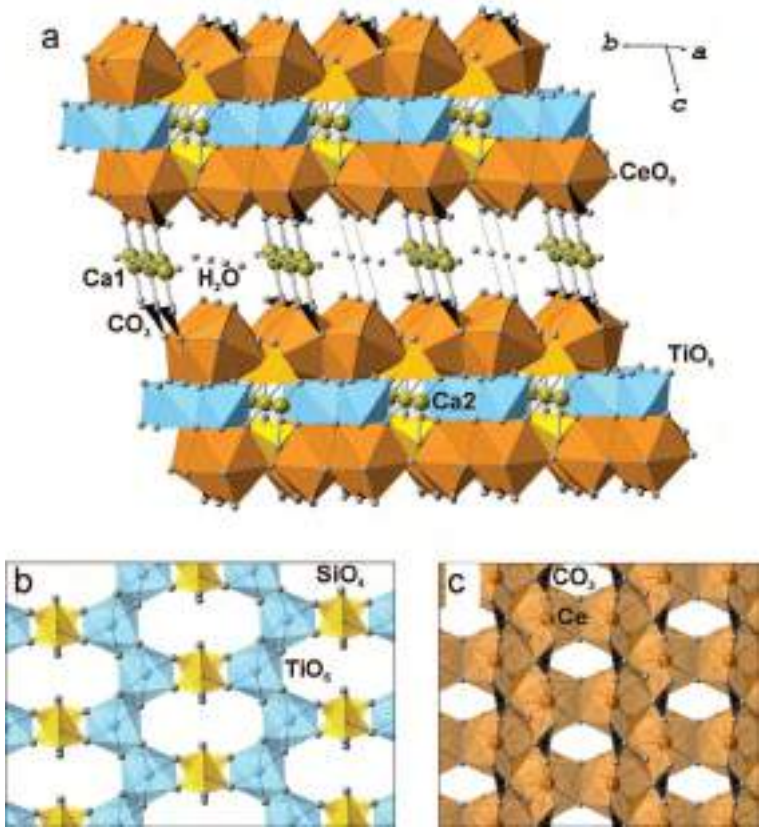


Fig. 10. (a) Projection of the crystal structure of kihlmanite-(Ce), (b) Structure of titanosilicate and (c) Ce-CO_3 layers.

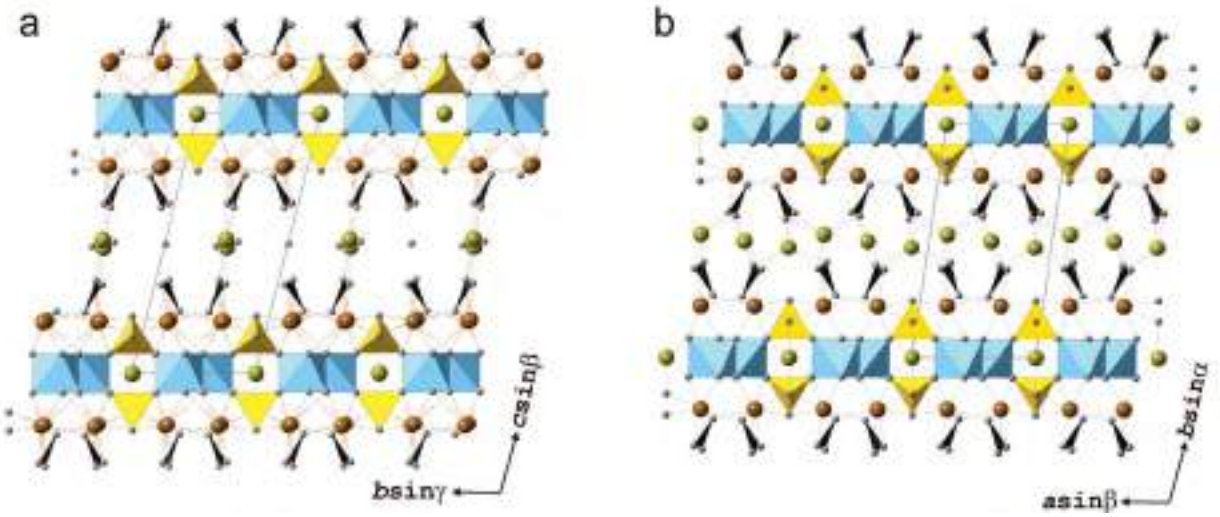


Fig. 11. The crystal structures of (a) kihlmanite-(Ce) and (b) tundrite-(Ce) projected along the a and c axes, respectively. Legend as in Fig. 4.

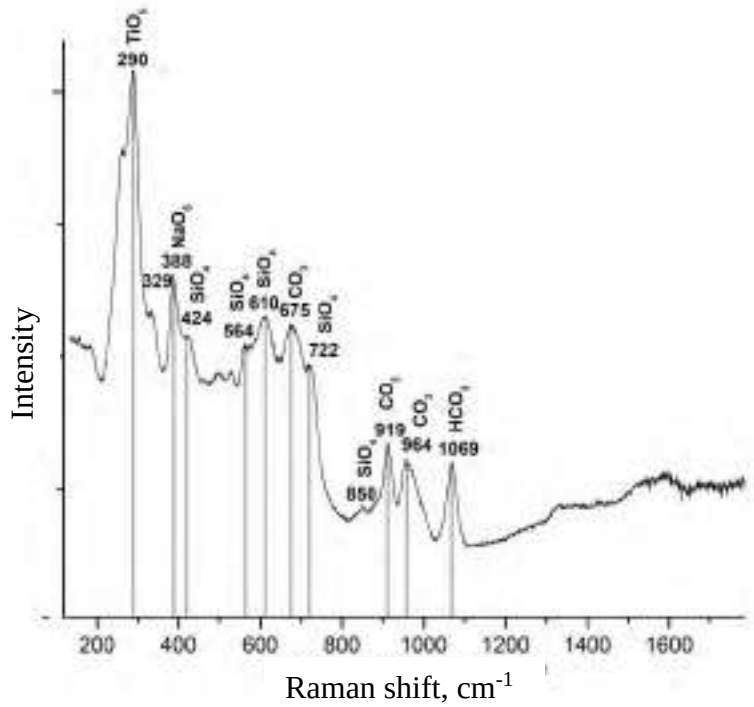


Fig. 12. The Raman spectrum of Na-enriched kihlmanite-(Ce).

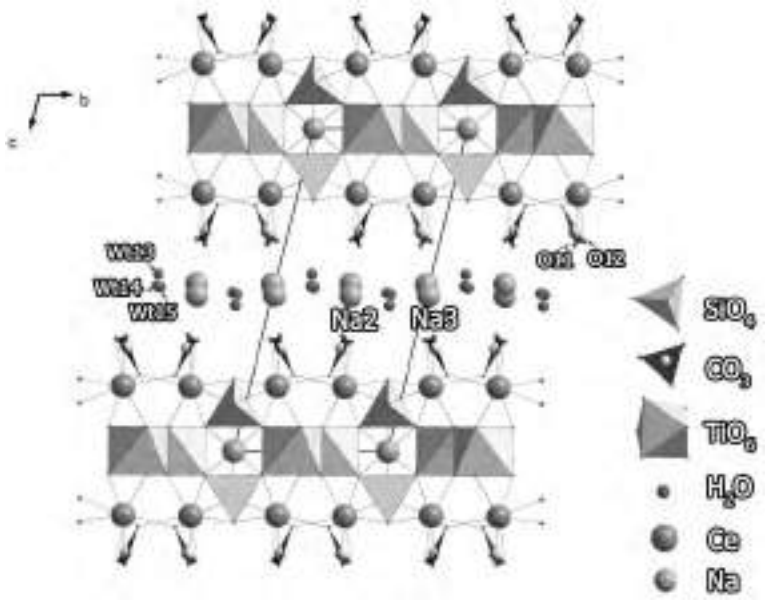


Fig. 13. The crystal structure of Na-enriched kihlmanite-(Ce). Proton positions are not included in the refining model and don't showed on figure.

1.3.Crystal structure of high-yttrium hainite-(Y)

The crystal structure of high-yttrium hainite-(Y) from nepheline-feldspar pegmatite of the Sakharjok massif, Kola Peninsula, was refined (fig. 14). Hainite-(Y), $Na_2Ca_4(Y,REE)Ti(Si_2O_7)_2OF_3$ is a complex Ca-Na layered titanium-zirconosilicate belonging to the rinkite group of the seidozerite supergroup (Sokolova and Cámara, 2017; Christiansen et. al., 2003). The crystal structure is based on HOH blocks (in terms of heterophyllosilicates) or is based on TS- (titanosilicate) blocks (Sokolova, 2006).

Hainite-(Y) was originally described by Blumrich (1893) in phonolites and tinguaites from Hradište, Northern Bohemia, and was named after the place of its discovery, the Hoher Hain Mountain. A comprehensive investigation of the type material was reported by Johan and Čech (1989). Crystal structure of hainite-(Y) from type locality was solved by Giester et al. (2005). Another find of hainite-(Y) was reported from phonolites of the PoÇos de Caldas massif, Minas Gerais, Brazil (Guimarães 1948; Atencio et al., 1999). Hainite-(Y) had also been reported from pegmatites related to nepheline syenites of the Langesund Fjord, Norway (Christiansen et al. 2003) and pulaskites of the Ilímaussaq alkaline complex, Greenland (Rønsbo et al. 2014). Hainite-(Y) is of late- and post-magmatic origin and occurs in pegmatites and volcanic vugs. Hainite-(Y) and götzenite, $NaCa_6Ti(Si_2O_7)_2OF_3$, are closely related in their composition and crystal structure. Hainite is different from the götzenite in that it contains more Na and Y, which occupy separate sites in the crystal structure (Christiansen et al., 2003). It is noteworthy that hainite-(Y) samples from the all previously known occurrences display relatively wide chemical and structural variations. Therefore, the proper identification of hainite-(Y) requires both detailed chemical and structural study.

It is also worth noting that until recently, additional suffix -(Y) did not use, and only in 2017 the name of the mineral was changed from hainite to hainite-(Y) as part of the nomenclature revision and the creation of the seidozerite supergroup (Sokolova and Cámara, 2017). Including due to the results of our studies of this mineral (Lyalina et al., 2015), which will be discussed below. So, recently, hainite-(Y) was firstly described in alkaline rocks of the Sakharjok massif (Kola Peninsula, Russia) (Lyalina et al., 2015). The mineral was found in a nepheline syenite pegmatite, and probably crystallized at late stage of pegmatite formation. Hainite-(Y) exhibits two morphological types: (1) separate prismatic crystals, and (2) rims around batievaite-(Y).

Chemical composition of hainite-(Y) from Sakharjok was determined by an electron microprobe at the Geological Institute, Kola Science Centre, Apatity, using a Cameca MS-46 microprobe. The accelerating voltage was 22 kV and the probe current was 30–40 nA.

Quantitative point analyses were made with a defocused (10–15 μm) beam. The following standards were used: wollastonite (SiKα, CaKα), hematite (FeKα1), lorenzenite (NaKα, TiKα), forsterite (MgKα), MnCO3 (MnKα1), metallic Nb (NbLα), ZrSiO4 (ZrLα), SrSO4 (SrLα), Y3Al5O12 (YLα, AlKα), (La,Ce)S (LaLα1), CeS (CeLα1), LiNd(MoO4)2 (NdLα1), GdS (GdLα1), TbPO4 (TbLα1), Dy3Al5O12 (DyLα1), Ho3Ga5O12 (HoLβ1), ErPO4 (ErLα1), Tm3Al5O12 (TmLα1) , Yb3Al5O12 (YbLα1), Y2.8Lu0.2Al5O12 (LuLα1), UO2 (UMα). Fluorine content was determined using LEO-1450 SEM equipped with an XFlash-5010 Bruker Nano GmbH EDS. The electron microscope operated at acceleration voltage 20 kV, current intensity 0.5 nA, accumulation time 200 s, procedure of standard-free analysis by the P/B–ZAF method of the QUANTAX system. Representative analyses are given in table 16. All analyzed samples show cation deficiency (sum of cations is 7.30-7.90 against theoretical 8). Zoning is manifested mainly in different contents of Nb, Zr and Ti. Most significant variations in the analyzed samples have been found for Zr (threefold times) and Nb (fivefold times). The Sakharjok hainite-(Y) is rich in Y and REE (average values 0.65 and 0.22 apfu, correspondingly), which is significantly higher than that observed for hainite-(Y) from Ilímaussaq, Langesund, and Minas Gerais. Hainite-(Y) differs from götzenite in the higher Zr and Na contents (Bulakh and Kapustin, 1973; Christiansen et al., 2003; Bellezza et al., 2004; Cundari and Ferguson, 1994; Sharygin et al., 1996; Kapustin, 1980). At the same time, Sakharjok hainite-(Y) is characterized by the elevated Y and Nb contents compared to the finds from other localities. This can be explained by a high activity of Y and Nb in the Sakharjok nepheline syenite magma and postmagmatic products.

Single-crystal measurement of high-yttrium hainite- (Y) was carried out on a Bruker DUO CCD diffractometer operated at 45 kV and 0.65 mA. Data were collected using monochromatic MoKα X-radiation. The intensity data were reduced and corrected using the Bruker software (Bruker-AXS, 2014). A semi-empirical absorption-correction based upon the intensities of equivalent reflections was applied (SADABS, Sheldrick, 2007). The structure was solved and refined using ShelX program (Sheldrick, 2008; Sheldrick, 2015) in space group *P*-1 to R_1 = 3.33% for 3991 independent reflections with F2 > 4σ(F2). The basic refinement parameters are given in table 17. The final coordinates and isotropic displacement parameters ($Å^2$) are listed in table 18, selected interatomic distances (Å) are in table 19 and anisotropic displacement parameters are in table 20. Table 21 presents occupancy, coordination number, and average bond length of the cation sites of high-yttrium hainite-(Y) in comparison with hainite-(Y) and götzenite (Christiansen et. al., 2003). Table 22 shows the results of the bond valence calculation (with parameters taken from Brese and O'Keeffe, 1991).

The crystal structure of high-yttrium hainite-(Y) is similar to the structures of hainite and götzenite (Atencio et al., 1999; Булах и Капустин 1973; Cannillo et al., 1972; Johan and Čech 1989; Sokolova 2006; Sokolova and Cámara 2013; Rastsvetaeva et al., 1995). The crystal structure consists of *HOH* layers (fig. 15), where H is a heteropolyhedral sheet composed of cations in the octahedral *M1* and *M3* positions linked to Si_2O_7 tetrahedral groups. The O-sheet consists of the octahedra centered by the *M2*, *M4*, and *M5* cations (fig. 16). Compared to hainite-(Y), there is a significant amount of Y in the *M1* site and corresponding Ca decrease and the absence of Zr, which is a key feature of our sample. The *M3* site is fully occupied by Ca. The average <*M1*-O> bond length is 2.308 Å, whereas individual *M1*-O bond lengths vary in the range of 2.250-2.359 Å. The average <*M3*-O/F> bond length is 2.482 Å with the variation range from 2.278 to 2.926 Å. The *M2*, *M4*, *M5* cation positions form the O layer. In the case of our structure, the layer can be considered as consisting of two columns extending along the *c* axis (fig. 16): one column formed by the $M2O_6$ octahedra, and the second formed by alternating *M4* and *M5* octahedra. The *M2* site is occupied by Na and Ca in the 0.60:0.40 ratio, with the average <*M2*-O> bond length of 2.374 Å. The *M4* position (CN=8) is mainly occupied by Na with the average <*M4*-O> bond length of 2.478 Å. It is noteworthy that all Zr is in the M5 site that is different from the data reported by Christiansen et al., (2003). Thus, Ti, Zr, Nb are concentrated in the *M5* site with the average <*M5*-O> bond length of 1.994 Å. There is no ordering of Na and Ca in the octahedral layer, which is in agreement with the observations by Christiansen et al., (2003). This suggests that the triclinic structure of hainite-(Y) is centrosymmetric. We note, however, that Rastsvetaeva et al. (1995) and Atencio et al. (1999) described hainite-(Y) with completely ordered Ca- and Na-atoms in two crystallographically independent sites (space group *P*1). Similarly, to hainite-(Y) the crystal structure of high-yttrium hainite-(Y) contains separate F site with the F:O ratio close to 1:1.

Thus, the sample studied is the Y-rich variety of hainite-(Y) with the amount of Y approximately 2 times higher than that in hainite-(Y). The crystal chemical formula can be written as:

$(Ca_{1.04}Y_{0.63}REE_{0.24}Mn_{0.02})_{\Sigma 1.93}(Na_{0.92}Ca_{0.77})_{\Sigma 1.69}Ca_{2.00}(Na_{0.65}Ca_{0.10})_{\Sigma 0.75}(Ti_{0.60}Zr_{0.21}Nb_{0.15}Fe_{0.03})_{\Sigma 0.99}((Si_{4.00}Al_{0.02})_{\Sigma 4.02}O_{14})(F_{2.61}O_{1.39})_{\Sigma 4.00}$, (based on Si=4 apfu).

It is established that in high-yttrium hainite-(Y) studied Y and REE substitute Ca in the *M1* site, Nb and Zr substitute Ti in the *M5* site. Further increases of yttrium content may lead to Y predominance in the *M1* site with formation of new mineral species respectively. Charge balance at substitution of divalent calcium by trivalent yttrium can be achieved in various ways, for example: 1) $Ca^{2+} \leftrightarrow Y^{3+}$ (*M1*) и $Ca^{2+} \leftrightarrow Na^{+}$ (*M2* and/or *M3*); 2) $3Ca^{2+} \leftrightarrow 2Y^{3+} + \square$, where the $Y^{3+} \rightarrow Ca^{2}$ substitution occurs at the *M1* site and the *M2* and/or *M4* become predominantly

vacant. At least, the last substitution scheme is implemented in nature, that will be shown in chapter 1.4, concerning the description of the new mineral batievaite-(Y).

Table 16. Chemical composition of high-yttrium hainite-(Y).

sample	1	2	3	4		5
	N=1	N=1	N=1	N=5	min.-max.	N=1
SiO_2	30.20	30.97	31.00	30.74	30.17-31.36	31.38
Al_2O_3	0.15	0.37	0.39	0.16	0.12-0.18	0.40
TiO_2	6.55	6.95	8.64	6.09	5.66-6.71	7.72
ZrO_2	2.52	1.88	0.94	3.25	1.09-4.77	1.46
Nb_2O_5	3.23	2.81	0.58	2.56	2.10-3.31	1.58
MnO	0.27	0.22	0.15	0.20	0.16-0.23	0.18
FeO	0.17	0.29	0.28	0.27	0.18-0.36	0.12
CaO	28.88	29.30	29.87	28.08	27.91-28.21	28.75
Na_2O	6.84	7.33	7.14	6.24	5.88-6.73	6.88
Y_2O_3	9.13	9.83	10.50	9.08	8.63-9.51	10.05
La_2O_3	0.25	0.11	0.12	0.00	0.00	0.06
Ce_2O_3	0.36	0.14	0.20	0.22	0.18-0.27	0.00
Nd_2O_3	0.14	0.00	0.00	0.03	0-0.13	0.00
Gd_2O_3	0.10	0.18	0.12	0.14	0.13-0.16	0.17
Tb_2O_3	0.00	0.15	0.11	0.00	0.00	0.00
Dy_2O_3	0.33	0.45	0.55	0.44	0.42-0.49	0.35
Ho_2O_3	0.14	0.19	0.19	0.00	0.00	0.00
Er_2O_3	1.08	0.89	0.87	1.12	1.05-1.18	0.82
Tm_2O_3	0.15	0.24	0.30	0.32	0.25-0.37	0.37
Yb_2O_3	2.47	2.47	2.36	2.93	2.81-3.06	2.40
Lu_2O_3	0.44	0.34	0.30	0.50	0.48-0.52	0.45
F	n.d.	6.24	6.80	6.26	6.17-6.35	6.68
O=F2	0.00	2.63	2.86	2.64	2.60-2.67	2.81
Bcero	93.40	98.99	98.58	96.00		97.01
apfu on the basis Si=4 ($M1_2M2_2M3_2M4M5[Si_2O_7]_2X_4$)						
Si	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
Al	0.02	0.06	0.06	0.02	0.02-0.03	0.06
Ti	0.65	0.67	0.84	0.60	0.55-0.67	0.74
Zr	0.16	0.12	0.06	0.21	0.07-0.30	0.09
Nb	0.19	0.16	0.03	0.15	0.12-0.20	0.09
Mn	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02-0.03	0.02
Fe	0.02	0.03	0.03	0.03	0.02-0.04	0.01
Ca	4.10	4.05	4.13	3.91	3.86-4.13	3.93
Na	1.76	1.83	1.79	1.57	1.48-1.73	1.70
Y	0.64	0.68	0.72	0.63	0.59-0.65	0.68
La	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Ce	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Nd	0.01	0.00	0.00	0.00	0-0.01	0.00
Gd	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Tb	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Dy	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02	0.01
Ho	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
Er	0.04	0.04	0.04	0.05	0.04-0.05	0.03
Tm	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01-0.02	0.01
Yb	0.10	0.10	0.09	0.12	0.11-0.12	0.09
Lu	0.02	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02
F	0.00	2.55	2.77	2.61	2.59-2.63	2.69
Sum *M* cations	7.80	7.81	7.84	7.36		7.43

Table 17. Crystal data and structure refinement of high-yttrium hainite-(Y).

Crystal system	triclinic
Sp. gr.	P-1
a, Å	9.6054(10)
b, Å	5.6928(6)
c, Å	7.3344(7)
α, °	89.903(2)
β, °	101.082(2)
γ, °	100.830(2)
V, Å^3	386.32(7)
Z	1
Calculated density D (g/cm^3)	3.391
Absorption coefficient mm^{-1}	7.328
F(000)	381.0
Crystal size , mm	0.21×0.16×0.10
2Θ range	4.402 to 74.414°
h, k, l ranges	-16 ≤ h ≤ 16, -9 ≤ k ≤ 9, -12 ≤ l ≤ 10
Total reflections collected	15284
Unique reflections (Rint)	3991[R(int) = 0.0325]
Data/restraints/parameters	3991/0/145
GoF	0.939
R1 [F > 4σ(F)], wR2 [F > 4σ(F)],	R1 = 0.0333, wR2 = 0.0810
R1 all, wR2 all	R1 = 0.0486, wR2 = 0.0905
ρmax, ρmin, e.Å^{-3}	2.35/-1.20

Table 18. Atomic coordinates, occupancies and equivalent isotropic displacement parameters U_{eq} (Å^2×10^3) in high-yttrium hainite-(Y).

Atom	*x*	*y*	*z*	occupancy	U(eq)
M1	0.63494(3)	0.22243(4)	0.91042(3)	$Ca_{0.53}Y_{0.33}REE_{0.13}Mn_{0.01}$	10.43(7)
M2	0.99577(9)	0.4973(1)	0.2446(1)	$Na_{0.61}Ca_{0.39}$	21.0(3)
M3	0.63580(5)	0.22290(8)	0.40921(6)	Ca	16.77(13)
M4	0	0	0.5	$Na_{0.87}Ca_{0.13}$	21.7(5)
M5	0	0	0	$Ti_{0.60}Zr_{0.23}Nb_{0.14}Fe_{0.03}$	19.78(14)
Si1	0.71371(6)	0.7469(1)	0.65096(8)	Si	10.23(12)
Si2	0.72028(6)	0.7486(1)	0.21358(8)	Si	10.31(12)
O1	0.7495(2)	0.7793(4)	0.4408(3)	O	29.1(5)
O2	0.6142(2)	0.9412(3)	0.6717(3)	O	16.3(3)
O3	0.6155(2)	0.9326(3)	0.1368(3)	O	18.7(3)
O4	0.6390(2)	0.4735(3)	0.6693(3)	O	23.0(4)
O5	0.6567(3)	0.4734(3)	0.1553(3)	O	25.7(4)
O6	0.8743(2)	0.8111(4)	0.7818(3)	O	21.9(4)
O7	0.8826(2)	0.8290(4)	0.1718(3)	O	20.9(4)
X8	0.8813(2)	0.2583(3)	0.9671(2)	$F_{0.53}O_{0.47}$	20.7(4)
F9	0.8820(2)	0.3019(3)	0.4739(3)	F	28.0(4)

Table 19. Bond lengths (Å) in high-yttrium hainite-(Y).

M1-O2	2.329(2)	M3-O1	2.926(3)	M5-O6	1.988(2)
M1-O3	2.347(2)	M3-O2	2.366(2)	M5-O6	1.988(2)
M1-O3	2.359(2)	M3-O2	2.518(2)	M5-O7	1.984(2)
M1-O4	2.273(2)	M3-O3	2.550(2)	M5-O7	1.984(2)
M1-O5	2.250(2)	M3-O4	2.376(2)	M5-X8	2.011(2)
M1-X8	2.292(2)	M3-O5	2.360(2)	M5-X8	2.011(2)
<M1-O>	2.308	M3-F9	2.278(2)	<M5-O>	1.994
		<M3-O,F>	2.482		
M2-O6	2.366(2)			Si1-O1	1.645(2)
M2-O7	2.361(2)	M4-O1	2.454(2)	Si1-O2	1.617(2)
M2-X8	2.412(2)	M4-O1	2.454(2)	Si1-O4	1.604(2)
M2-X8	2.406(2)	M4-O6	2.712(2)	Si1-O6	1.629(2)
M2-F9	2.346(2)	M4-O6	2.712(2)	<Si1-O>	1.624
M2-F9	2.350(2)	M4-O7	2.562(2)		
<M2-O,F>	2.374	M4-O7	2.562(2)	Si2-O1	1.640(2)
		M4-F9	2.219(2)	Si2-O3	1.614(2)
		M4-F9	2.219(2)	Si2-O5	1.598(2)
		<M4-O,F>	2.478	Si2-O7	1.628(2)
				<Si2-O>	1.620

Table 20. Anisotropic displacement parameters ($Å^2 \times 10^3$) for high-yttrium hainite-(Y).

Атом	**U_{11}**	**U_{22}**	**U_{33}**	**U_{23}**	**U_{13}**	**U_{12}**
M1	12.73(11)	10.25(10)	7.17(10)	-0.23(7)	2.22(7)	-0.92(7)
M2	31.0(5)	16.9(4)	17.4(4)	1.4(2)	6.6(3)	8.6(3)
M3	15.0(2)	21.5(2)	11.04(19)	-1.17(14)	3.28(14)	-4.28(15)
M4	12.5(7)	26.1(8)	25.3(8)	-2.0(5)	0.0(5)	4.3(5)
M5	18.9(2)	26.3(2)	8.96(18)	-1.88(14)	3.56(14)	-9.54(15)
Si1	10.8(2)	10.9(2)	9.2(2)	0.12(17)	1.91(18)	2.66(18)
Si2	11.0(2)	11.0(2)	9.6(2)	1.09(17)	2.52(18)	3.24(18)
O1	27.9(10)	48.5(13)	9.3(7)	0.1(8)	6.1(7)	0.8(9)
O2	13.4(7)	14.0(7)	22.0(8)	-3.2(6)	2.3(6)	4.9(5)
O3	16.6(7)	18.4(8)	22.4(8)	5.2(6)	2.2(6)	8.5(6)
O4	32.9(10)	13.5(7)	21.8(8)	1.2(6)	7.6(7)	-0.3(7)
O5	40.7(12)	13.3(8)	21.5(9)	-2.6(6)	8.7(8)	-2.0(7)
O6	16.6(8)	25.4(9)	21.0(8)	-5.3(7)	-4.9(6)	6.5(7)
O7	14.2(7)	26.8(9)	24.4(9)	7.3(7)	9.2(6)	5.1(6)
X8	15.5(7)	24.7(9)	21.6(8)	0.7(6)	2.4(6)	4.0(6)
F9	19.4(7)	25.0(8)	38.7(10)	1.2(7)	3.4(7)	4.5(6)

Table 21. Site occupancy, coordination number (CN) and average bond lengths (ABL, Å) of high-yttrium hainite-(Y) in comparison with those in hainite-(Y) and götzenite (Christiansen et al., 2003).

Site	Occupancy	CN	ABL
high-yttrium hainite-(Y)			
M1	$Ca_{0.53}Y_{0.33}REE_{0.13}Mn_{0.01}$	6	2.308
M2	$Na_{0.61}Ca_{0.39}$	6	2.374
M3	Ca	6	2.408
		7	2.482
M4	$Na_{0.87}Ca_{0.13}$	8	2.478
M5	$Ti_{0.60}Zr_{0.23}Nb_{0.14}Fe_{0.03}$	6	1.994
hainite-(Y)			
M1	$Ca_{0.60}Y_{0.16}REE_{0.10}Zr_{0.1}Mn_{0.04}$	6	2.312
M2	$Na_{0.51}Ca_{0.49}$	6	2.374
M3	$Ca_{0.97}REE_{0.03}$	6	2.417
		7	2.498
M4	$Na_{0.83}Ca_{0.17}$	8	2.482
M5	$Ti_{0.78}Nb_{0.08}Fe_{0.08}Zr_{0.06}$	6	1.986
götzenite			
M1	$Ca_{0.81}REE_{0.06}Mn_{0.06}Zr_{0.04}Y_{0.03}$	6	2.344
M2	$Ca_{0.61}Na_{0.39}$	6	2.370
M3	$Ca_{0.94}REE_{0.06}$	6	2.412
		7	2.494
M4	$Na_{0.81}Ca_{0.19}$	8	2.470
M5	$Ti_{0.92}Fe_{0.05}Nb_{0.03}$	6	1.972

Table 22. Bond valence calculation for high-yttrium hainite-(Y).

Atom*	Si1	Si2	M1 M^H	M3 A^P	M2 $M^O(3)$	M4 $M^O(2)$	M5 $M^O(1)$	Σ
O1	0.94	0.92		0.08		$0.18^{x2}\downarrow$		2.12
O2	0.99		0.40	0.34				1.96
				0.23				
O3		1.02	0.38	0.22				1.99
			0.37					
O4	1.06		0.47	0.33				1.86
O5		1.04	0.50	0.34				1.88
O6	1.01				0.27	$0.09^{x2}\downarrow$	$0.69^{x2}\downarrow$	2.06
O7		1.00			0.28	$0.14^{x2}\downarrow$	$0.68^{x2}\downarrow$	2.10
X8 (X^O_M)			0.38		0.21		$0.63^{x2}\downarrow$	1.42
					0.20			
F9 (X^O_A)				0.31	0.20	$0.23^{x2}\downarrow$		0.95
					0.21			
Total	4.00	3.98	2.50	1.85	1.37	1.28	4.00	

*bond-valence values calculated on the basis of following sites composition:
M1 = $Ca_{0.5}Y_{0.5}$; M3 = Ca; M2 = $Na_{0.5}Ca_{0.5}$; M4 = Na; M5 = $Ti_{0.60}Zr_{0.25}Ni_{0.15}$; X8 = $F_{0.5}O_{0.5}$
sites are given according Christansen et al., (2003): M1-M5, X8-X9
and according to Sokolova (2006): M^H; M^O; A^P, $2X^O_M$, $2X^O_A$

Fig. 14. Prismatic crystal of high-yttrium hainite-(Y).

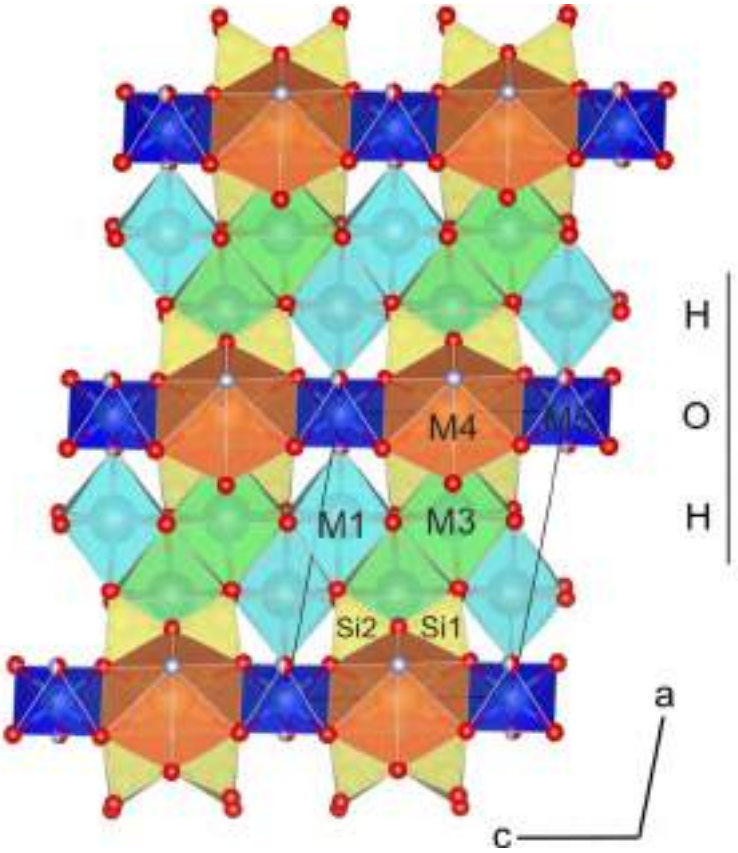


Fig. 15. Crystal structure of high-yttrium hainite-(Y). Projection along the axis *c*.

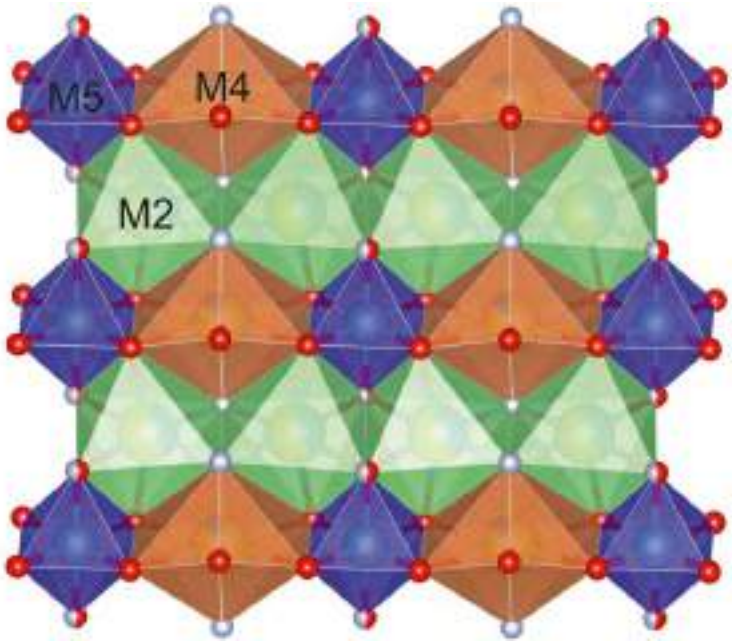


Fig. 16. *M2, M4, M5* cation positions. Two columns extending along the *c* axis: one column of *M2* octahedra, the second of alternating polyhedra *M4* and *M5*.

1.4.Crystal structure of a new mineral batievaite-(Y), $Y_2Ca_2Ti(Si_2O_7)_2(OH)_2(H_2O)_4$

New mineral batievaite-(Y), $Y_2Ca_2Ti(Si_2O_7)_2(OH)_2(H_2O)_4$, was discovered during investigations of the rare-element mineralization of a nepheline syenite pegmatite in the Sakharjok massif, Western Keivy region, Kola Peninsula, Russia (Lyalina et al., 2016). Batievaite-(Y) is an accessory mineral formed at the latepegmatitic or hydrothermal stage of pegmatite formation. Batievaite-(Y) in association with hainite (Lyalina et al., 2015) occurs in aggregates of leucocratic minerals, mainly nepheline, albite and zeolitegroup minerals. The holotype specimen of batievaite-(Y) has been deposited under catalogue number GIM 7389 at the I.V. Bel'kov Museum of Geology and Mineralogy of the Geological Institute of the Kola Science Centre of the Russian Academy of Sciences (Apatity, Murmansk region, Russia). Batievaite-(Y) occurs as small separate euhedral (elongated or tabular) crystals and their intergrowths (average length 0.25–0.3 mm; up to 1.6 mm in length) (fig. 17, 18). Grains of batievaite-(Y) are typically surrounded by hainite rims of 0.01–0.1 mm, rarely up to 0.15 mm thickness (fig. 17). The hainite rim is separated from the batievaite-(Y) core by cracks filled by aggregates of different minerals, namely calcite, albite, natrolite.

The infrared spectrum of a powdered sample of batievaite-(Y) was recorded using a Nicolet 6700 FTIR (Fourier transform infrared) spectrophotometer in the range 4000–400 cm−1 (fig. 19). The spectrum shows a very intense band at 3426 cm^{-1} and bands at 1646 and 1630 cm^{-1}, that can be assigned to stretching and bending vibrations of H_2O molecules, respectively (Nakamoto, 2008), indicating the presence of a considerable amount of H_2O. The weak band at 1732 cm^{-1} is due to bending vibration of H_3O^+ (Chukanov, 2014; Yukhnevich, 1973). The absorption bands in the 1000–800 cm^{-1} region, with two the most intense bands at 985 and 877 cm^{-1}, are assigned to Si–O stretching vibrations of the Si_2O_7 groups. Bands at 584 (weak) and 483 cm^{-1} are assigned to bending vibrations of the Si_2O_7 groups. A weak band at 649 cm^{-1} probably corresponds to Si-O-Si vibrations (Lazarev, 1968).

Chemical analyses of batievaite-(Y) were carried out by means of a Cameca MS-46 electron probe microanalyzer (wavelength-dispersive spectrometry mode, 22 kV, 20– 30 nA, 5–20 μm beam diameter). The following calibrant materials (and analytical lines) were used: wollastonite (Si- Kα, Ca-Kα), Y3Al5O12 (Al-Kα, Y-Lα), lorenzenite (Ti-Kα, Na-Kα), ZrSiO4 (Zr-Lα), Nb (Nb-Kα), MnCO3 (Mn-Kα), forsterite (Mg-Kα), hematite (Fe-Kα), wadeite (K-Kα), LaCeS2 (La-Lα), CeS (Ce-Lα), LiNd(MoO4)2 (Nd-Lα), GdS (Gd-Lα), Dy3Al5O12 (Dy-Lα), ErPO4 (Er-Lα), Tm3Al5O12 (Tm-Lα), Yb3Al5O12 (Yb-Lα), Y2.8Lu0.2Al5O12 (Lu-Lα), atacamite (Cl-Kα). The fluorine content was determined using a LEO-1450 Scanning Electron Microscope equipped with an XFlash-5010 Bruker Nano GmbH energy dispersive spectrometer.

The electron microscope was operated at an acceleration voltage of 20 kV, and beam current of 0.5 nA, for an accumulation time of 200 s. Standard-free analysis by the P/B–ZAF method of the QuanTax system was used for the analysis of F. The presence of H_2O was confirmed by FTIR spectroscopy and crystal structure analysis. The chemical composition of three different crystals is given in table 23. The empirical formula based on average of the EPMA data allotted in accord with the structure (see below) is:

$(Y_{0.81}Ca_{0.65}REE_{0.23}Mn_{0.15}Zr_{0.12}Fe^{3+}_{0.04})_{\sum 2.00}((H_2O)_{0.75}Ca_{0.70}\square_{0.55})_{\sum 2.00}Ca_{2.00}(\square_{0.61}Na_{0.25}(H_2O)_{0.14})_{\sum 1.00}(Ti_{0.76}Nb_{0.15}Zr_{0.09})_{\sum 1.00}[(Si_{3.91}Al_{0.09})_{\sum 4.00}O_{14}]((OH)_{1.56}F_{0.44})_{\sum 2.00}((H_2O)_{1.27}F_{0.73})_{\sum 2.00}$, Z=1.

The X-ray powder diffraction pattern for batievaite-(Y) was recorded using a Rigaku R-AXIS RAPID II diffractometerequipped with cylindrical image plate detector using Debye-Scherrer geometry (CoKα radiation, d =127.4 mm). The powder X-ray diffraction data are given in table 24. The data were integrated using the software package OSC2XRD (Britvin et al., 2017). Unit-cell dimensions a = 9.431(8), b = 5.556(4), c = 7.375(5) Å, α = 90.10(4), β = 101.44(8), γ = 96.60(6)°, V = 376.4(3) $Å^3$ were determined from the corrected X-ray powder-diffraction by Rietveld refinement using the program Topas (Bruker AXS, 2009).

The data for the crystal-structure determination of batievaite-(Y) were collected on a Bruker DUO CCD diffractometer operated at 45 kV and 0.65 mA using monochromatic MoKα X-radiation. The unit cell parameters were refined on the basis of 5115 unique reflections (Table 3). The intensity data were reduced and corrected using the Bruker software APEX2 (Bruker-AXS, 2014). A semi-empirical absorption-correction based upon the intensities of equivalent reflections was applied (SADABS, Sheldrick 2007). The structure was solved and refined using the ShelX program (Sheldrick 2008, Sheldrick 2015) to R_1 = 0.057. Occupancies of the cation positions were calculated from the experimental site-scattering factors, taking into account cation coordination parameters and empirical chemical composition. Data collection and refinement details are given in table 25. The final coordinates, isotropic displacement parameters, refined site-scattering values and assigned populations for selected sites are listed in table 26 (site nomenclature follows Christiansen et al., 2003), anisotropic displacement parameters are given in table 27 and selected interatomic distances are reported in table 28.

Batievaite-(Y), as well as the previously described high-yttrium hainite-(Y), belongs to the rinkite group of the seidozerite supergroup (Sokolova and Cámara, 2017). Thus, the crystal structure of batievaite-(Y) is similar to the structures of hainite-(Y) and götzenite (Atencio et al., 1999; Bulakh and Kapustin, 1973; Cannillo et al., 1972; Johan and Čech, 1989; Christiansen et al., 2003). The crystal structures of minerals of this group are based upon *HOH* blocks (fig. 20): the H-layer is a heteropolyhedral layer composed of $M1O_n$ and $M3O_n$ polyhedra (n = 6–8) linked to Si_2O_7 groups. The O-layer is an octahedral layer containing the *M2*, *M4*, *M5* cation sites. The

structure of batievaite-(Y) differs from that of hainite-(Y) in the composition of the O-layer formed by the *M2*, *M4* and *M5* sites (table 29). In batievaite-(Y), *M4* is predominantly vacant, with only 39 % total occupancy by Na and H_2O molecules (fig. 21a). The crystal structure of batievaite-(Y) contains two mixed anion positions (table 26): *X8* - (OH, F) and *X9* - (H_2O, F) (in hainite-(Y), there are one F and one half-mixed (O, F) positions). It is noteworthy that the cation (*M2*, *M4*) and anion (*X9*) positions in the structure are partially occupied by H_2O molecules, which is possible because of the vacancies present in the O-layers. Calculation of occupancies of the mixed H_2O-cation sites (*M2*, *M4*) was based upon the chemical analyses and structure refinement and was generally similar to the calculation of site populations for mosandrite (Sokolova and Hawthorne, 2013).

The refined site scattering at the *M2* position equals 10.04 e.p.f.u. (electron per formula unit). By analogy with mosandrite, we assign Ca remaining after the *M1* and *M3* sites to this site: 0.35 a.p.f.u. (atom per formula unit) = 7 e.p.f.u. The remaining site scattering 10.04 − 7 = 3.04 e.p.f.u. corresponds to 0.38 H_2O a.p.f.u. Thus, the total occupancy of *M2* site is $(H_2O)_{0.38}Ca_{0.35}\square_{0.27}$. At the same time, the refined site scattering at the *M4* site equals 3.87 e.p.f.u. Again, by analogy with mosandrite, we assign all Na to this site: 0.25 a.p.f.u. = 2.75 e.p.f.u. The remaining site scattering 3.87 − 2.75 = 1.12 e.p.f.u. corresponds to 0.14 H_2O a.p.f.u. Therefore, the total occupancy of *M4* site is $\square_{0.61}Na_{0.25}(H_2O)_{0.14}$.

The occupancies of the mixed-anion sites *X8* and *X9* (table 26) was calculated by analogy with mosandrite as well, taking into account bond-valence sums incident upon these positions (table 30). The *X8* anion site is occupied by OH groups and F (1.09 vu using cation-oxygen parameters and 0.81 vu using cation-fluorine parameters), and the *X9* anion site is mainly occupied by H_2O molecules (0.65 vu using cation-oxygen parameters and 0.47 vu using cation-fluorine parameters). The presence of F in both *X8* and *X9* anion sites is similar to the anion site speciation in mosandrite (Sokolova and Hawthorne, 2013). The presence of hydroxyl groups in the *X8* site and H_2O molecules in the *X9* site results in the overall shift of the Y^{3+} and Ca^{2+} cations away from these sites in order to satisfy their bond-valence requirements by formation bonds to other anions. As a consequence, the γ angle of batievaite-(Y) changes compared to that of hainite-(Y) (from ca. 101° to 96.6°, respectively), whereas the *a* and *b* parameters are shrinking (table 29). The observed shrinkage is accompanied by considerable re-arrangement of the layer formed by the *M1* and *M3* polyhedra (fig. 20, 21b). The *M1* site in batievaite-(Y) is preferentially occupied by Y^{3+} and has a sevenfold coordination, which distinguishes it from the octahedral (sixfold) coordination of the *M1* site in hainite which is dominantly occupied by Ca. These changes are associated with a change in the coordination of the *M3* site, which, in hainite-(Y), has a coordination number 6 or 7 and is fully occupied by Ca. In the case of batievaite-(Y),

the coordination number of the *M3* site is increased to 7 and 8. Therefore, the crystal structure of batievaite-(Y) can be considered as consisting of two basic blocks: Na-deficient O-layers (fig. 21a), typical for such TS-block minerals as mosandrite (Bellezza et al., 2009; Sokolova and Hawthorne, 2013) and delindeite (Sokolova and Cámara, 2007) and layers of *M1–M3* polyhedra (fig. 21b), similar to the layers of Ca polyhedra in tobermorite (Merlino et al., 1999), rinkite (Cámara et al., 2011), mosandrite (Bellezza et al., 2009; Sokolova and Hawthorne, 2013) and dovyrenite (Kadiyski et al., 2008). The *M1–M3* polyhedral layer is surrounded by Si_2O_7 groups thus forming H layer (fig. 21c). The empirical formula based on both chemical and single crystal study is:

$(Y_{0.80}Ca_{0.64}REE_{0.24}Mn_{0.16}Zr_{0.12}Fe^{3+}_{0.04})_{\sum 2.00}((H_2O)_{0.76}Ca_{0.70}\square_{0.54})_{\sum 2.00}Ca_{2.00}(\square_{0.61}Na_{0.25}(H_2O)_{0.14})_{\sum 1.00}(Ti_{0.76}Nb_{0.15}Zr_{0.09})_{\sum 1.00}Si_4O_{14}((OH)_{1.56}F_{0.44})_{\sum 2.00}((H_2O)_{1.27}F_{0.73})_{\sum 2.00}.$

Batievaite-(Y) $Y_2Ca_2Ti[Si_2O_7]_2(OH)_2(H_2O)_4$ can be considered as a Na-deficient Y-analogue of hainite-(Y), $Na_2Ca_4(Y,REE)Ti[Si_2O_7]_2OF_3$, or a cation deficient analogue of fogoite-(Y), $Na_3Ca_2Y_2Ti(Si_2O_7)_2OF_3$ - a new Y-rich mineral of the rinkite group of the seidozerite supergroup (Cámara et al., 2015).

The ideal structural formulae and unit-cell parameters for the rinkite group minerals (TS-block minerals of Group I) are given in table 29. In general, the relations between batievaite-(Y) and hainite-(Y) are very close to those between mosandrite and rinkite (Sokolova and Hawthorne, 2013), which are characterized by exactly the same type of substitutions at the cation (*M2*, *M4*) and anion (*X8*, *X9*) sites in the O layer: : $^{M}[(H_2O)_2 + \square_{0.5}] + {}^{X}[(OH_2)^- + (H_2O)_2] \rightarrow {}^{M}[Na^+_2 + Ca^{2+}_{0.5}] + {}^{X}[(OF)^{3-} + (F_2)^{2-}]$, where hereafter ^{M} – cation positions of the O-layer (*M2*, *M4*), ^{X} – anion positions of the O-layer (*X8*, *X9*).

In the case of batievaite-(Y) and hainite-(Y), the substitution scheme is complicated by the additional substitution $^{M1}Y^{3+} + {}^{M}\square_{0.5} \rightarrow {}^{M1}Ca^{2+} + {}^{M}Ca_{0.5}{}^{2+}$. If the latter is used to describe the relations between fogoite-(Y) (fully cation-occupied analogue of batievaite-(Y)) and hainite-(Y), it takes the following form: $^{M1}Y^{3+} + {}^{M}Na^+ \rightarrow {}^{M1}Ca^{2+} + {}^{M}Ca^{2+}$. The last scheme shows in the condition of lack of sodium in the mineral-forming environment charge increase in *M1* site compensate by a further increase in the number of vacancies in the O-layer. Thus, the relations between batievaite-(Y) and hainite-(Y) can be described by the following general substitution scheme: $^{M1}Y^{+3} + {}^{M}[(H_2O)_2 + \square_{1.0}] + {}^{X}[(OH_2)^- + (H_2O)_2] \rightarrow {}^{M1}Ca^{2+} + {}^{M}[Na^+_2 + Ca^{2+}] + {}^{X}[(OF)^{3-} + (F_2)^{2-}]$. It is possible to assume the existence of each of these schemes separately for the minerals of batievaite-(Y) – hainite-(Y) series, as well as the existence of the REE-analogue of batievaite-(Y) under suitable conditions.

It is worthy of note that Y-rich hainite-(Y) (high-yttrium hainite-(Y)) and batievaite-(Y) from the nepheline syenite pegmatite in the Sakharjok massif are closely related paragenetically:

they crystallized at the same stage of pegmatite formation and exhibit similar REE distribution. High-yttrium hainite-(Y) rims on batievaite-(Y) can be formed by the changes in the geochemical environment present during the crystal growth rather than the alteration processes, though the latter cannot be excluded after all. The analogy between hainite-(Y) and batievaite-(Y), on one hand, and rinkite and mosandrite, on the other, may also hint that mosandrite is not alteration product of rinkite as proposed previously by Slepnev (1957).

Table 23. Chemical composition of batievaite-(Y).

wt. %	sample						average
	1	2	3	4	5	6	
SiO_2	30.1	30.8	29.6	29.8	29.6	29.78	30.0
Al_2O_3	0.38	0.40	0.65	0.66	0.65	0.62	0.56
TiO_2	6.77	6.91	8.35	8.36	8.72	8.96	8.01
ZrO_2	3.89	4.18	2.07	1.63	1.89	2.67	2.72
Nb_2O_5	2.98	2.97	1.89	1.93	1.85	1.86	2.25
MnO	1.75	1.64	0.94	1.08	0.99	1.49	1.31
MgO	0.00	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01
Fe_2O_3	0.53	0.48	0.53	0.53	0.31	0.22	0.43
CaO	23.9	25.9	26.0	24.4	25.1	24.6	25.0
Na_2O	0.77	0.59	1.47	1.02	1.63	1.30	1.13
K_2O	0.00	0.00	0.05	0.00	0.04	0.05	0.02
Y_2O_3	10.6	10.6	11.8	11.5	12.2	12.0	11.4
La_2O_3	0.19	0.00	0.30	0.33	0.27	0.24	0.22
Ce_2O_3	0.29	0.27	0.23	0.44	0.43	0.36	0.33
Nd_2O_3	0.00	0.00	0.00	0.11	0.00	0.00	0.02
Gd_2O_3	0.12	0.15	0.00	0.00	0.00	0.15	0.07
Dy_2O_3	0.60	0.65	0.39	0.52	0.37	0.29	0.47
Er_2O_3	1.35	1.42	0.84	0.99	0.86	0.94	1.07
Tm_2O_3	0.30	0.39	0.18	0.27	0.17	0.21	0.25
Yb_2O_3	3.51	3.60	2.58	2.37	2.44	2.37	2.81
Lu_2O_3	0.58	0.71	0.23	0.46	0.32	0.43	0.45
F	3.96	2.58	3.89	1.98	2.57	2.28	2.88
Cl	0.15	0.04	0.21	0.20	0.35	0.17	0.19
H_2O*	4.81	6.10	5.92	6.67	5.98	5.66	6.52
$-O=F_2,Cl_2$	1.70	1.10	1.69	0.87	1.16	1.00	1.25
Total	97.4	100.5	96.5	94.7	96.4	97.0	97.1
apfu on basis Si + Al = 4							
Si	3.94	3.94	3.90	3.90	3.90	3.90	3.91
Al	0.06	0.06	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09
Ti	0.67	0.66	0.83	0.82	0.86	0.88	0.79
Zr	0.25	0.26	0.13	0.10	0.12	0.17	0.17
Nb	0.18	0.17	0.11	0.11	0.11	0.11	0.13
Mn	0.19	0.18	0.10	0.12	0.11	0.17	0.15
Mg	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	0.02	0.04
Ca	3.35	3.55	3.66	3.42	3.54	3.46	3.49
Na	0.20	0.14	0.38	0.26	0.42	0.33	0.29
K	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00
Y	0.74	0.72	0.82	0.80	0.85	0.84	0.80
La	0.01	0.01	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01
Ce	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.02	0.02
Nd	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Gd	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00
Dy	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.01	0.02
Er	0.06	0.06	0.03	0.04	0.04	0.04	0.04
Tm	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Yb	0.14	0.14	0.10	0.09	0.10	0.09	0.11
Lu	0.02	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.02
F	1.64	1.04	1.62	0.82	1.07	0.95	1.19
Cl	0.03	0.01	0.05	0.04	0.08	0.04	0.04
Ha	5.60	6.23	5.23	6.14	5.93	6.15	5.88

* according to crystal structure data

Table 24. X-ray powder diffraction data for batievaite-(Y).

I_{rel}	d_{obs}	d_{calc}	*hkl*	$I_{rel\ calc}$
17	9.145	9.154	*1 0 0*	44
36	7.238	7.225	*0 0 -1*	12
23	4.350	4.342	*0 -1 -1*	9
16	4.042	4.038	*1 1 -1*	17
13	3.745	3.740	*2 -1 0*	16
11	3.544	3.542	*2 -1 -1*	12
30	3.061	3.051	*3 0 0*	67
100	2.991	2.992	*1 1 -2*	100
16	2.819	2.808	*3 -1 0*	31
12	2.760	2.759	*0 -2 0*	16
5	2.732	2.728	*1 -2 0*	15
10	2.595	2.594	*2 0 2*	6
5	2.548	2.551	*3 1 0*	20
5	2.143	2.143	*2 -2 -2*	7
3	2.013	2.019	*1 2 2*	17
3	1.929	1.929	*3 1 2*	20
3	1.843	1.844	*1 0 -4*	25
5	1.821	1.820	*3 2 -2*	15

Table 25. Crystal structure data and refinement parameters for batievaite-(Y).

Crystal system	triclinic
Space group	*P*-1
a (Å)	9.4024(8)
b (Å)	5.5623(5)
c (Å)	7.3784(6)
α (°)	89.919(2)
β (°)	101.408(2)
γ (°)	96.621(2)
V (Å^3)	375.65(6)
Z	1
ρ_{calc} (mg/mm^3)	3.397
μ (mm^{-1})	8.751
F(000)	370.0
Crystal size (mm)	0.19 × 0.15 × 0.09
2Θ range (°)	6.44 to 86.32°
Index ranges	$-17 \le h \le 18$, $-10 \le k \le 9$, $-13 \le l \le 11$
Reflections collected	15549
Independent reflections	5115[*R*(int) = 0.0425]
Data/restraints/parameters	5115/0/147
Goodness-of-fit on F^2	1.028
Final *R* indexes [$I > 2\sigma(I)$]	R_1 = 0.0573, wR_2 = 0.1243
Final *R* indexes [all data]	R_1 = 0.1078, wR_2 = 0.1406
Largest diff. peak/hole (e Å^{-3})	3.34/-1.63

Table 26. Atomic coordinates, site-scattering values, occupancies and equivalent isotropic displacement parameters Ueq ($Å^2 \times 10^3$) for batievaite-(Y).

Atom	SSFexp (e^-)	*x*	*y*	*z*	Occupancy	SSFcalc (e^-)	U_{eq}
M1	35.31	0.38786(5)	0.74129(6)	0.09520(5)	$Y_{0.40}Ca_{0.32}REE_{0.12}Mn_{0.08}Zr_{0.06}Fe^{3+}_{0.02}$	33.72	0.0156(1)
M2	10.04	0.0006(2)	0.5030(3)	0.7480(2)	$(H_2O)_{0.38}Ca_{0.35}\square_{0.27}$	10.04	0.0279(5)
M3	22.2	0.38387(8)	0.7339(1)	0.59660(8)	Ca	20.00	0.0179(2)
M4	3.87	0	0	½	$\square_{0.61}Na_{0.25}(H_2O)_{0.14}$	3.87	0.035(3)
M5	28.6	0	0	0	$Ti_{0.76}Nb_{0.15}Zr_{0.09}$	26.47	0.0208(2)
Si1		0.2799(1)	0.2197(2)	0.3500(1)	Si		0.0150(2)
Si2		0.2740(1)	0.2187(2)	0.7829(1)	Si		0.0151(2)
O1		0.2434(4)	0.2197(8)	0.5581(4)	O		0.0401(9)
O2		0.3791(3)	0.0037(5)	0.3353(4)	O		0.0220(5)
O3		0.3764(3)	0.0076(5)	0.8522(4)	O		0.0231(5)
O4		0.3753(3)	0.4752(5)	0.3319(4)	O		0.0227(5)
O5		0.3684(4)	0.4718(5)	0.8539(4)	O		0.0275(6)
O6		0.1222(3)	0.1882(6)	0.2130(4)	O		0.0296(7)
O7		0.1154(3)	0.1782(6)	0.8341(4)	O		0.0299(7)
X8		0.1298(4)	-0.2748(8)	0.0326(5)	$OH_{0.78}F_{0.22}$		0.0300(7)
X9		0.1197(4)	0.6987(8)	0.5279(7)	$(H_2O)_{0.64}F_{0.36}$		0.048(1)

Table 27. Anisotropic displacement parameters ($Å^2$) for batievaite-(Y).

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
M1	0.0250(2)	0.01287(15)	0.00837(14)	0.00032(9)	0.00498(11)	-0.00306(12)
M2	0.0358(10)	0.0226(7)	0.0275(8)	0.0024(5)	0.0086(6)	0.0088(6)
M3	0.0250(3)	0.0180(3)	0.0103(2)	0.00055(17)	0.00528(19)	-0.0020(2)
M4	0.025(4)	0.059(6)	0.019(3)	-0.008(3)	0.002(2)	-0.005(3)
M5	0.0203(4)	0.0292(4)	0.0096(3)	-0.0014(2)	0.0042(2)	-0.0124(3)
Si1	0.0180(5)	0.0165(4)	0.0098(4)	0.0003(3)	0.0027(3)	-0.0004(3)
Si2	0.179(5)	0.0171(4)	0.0106(4)	0.0013(3)	0.0051(3)	-0.0006(3)
O1	0.044(2)	0.068(3)	0.0098(11)	0.0037(13)	0.0089(12)	0.0036(18)
O2	0.0259(14)	0.0196(12)	0.0210(12)	-0.001(9)	0.0056(10)	0.0029(10)
O3	0.0263(14)	0.0204(12)	0.0231(12)	0.0052(9)	0.0051(10)	0.0044(10)
O4	0.0282(15)	0.0165(11)	0.0239(13)	-0.0012(9)	0.0088(10)	-0.0022(10)
O5	0.0391(18)	0.0180(12)	0.0226(13)	0.0012(10)	0.0050(11)	-0.0069(12)
O6	0.0243(15)	0.0375(17)	0.0221(13)	-0.0082(12)	-0.0054(10)	0.0000(12)
O7	0.0224(15)	0.0399(18)	0.0311(15)	0.0127(13)	0.0152(11)	0.0020(13)
X8	0.0221(15)	0.0408(18)	0.0270(15)	0.0022(12)	0.0045(11)	0.0044(13)
X9	0.0271(19)	0.048(2)	0.064(3)	-0.0003(20)	0.0053(18)	-0.0058(17)

Table 28. Selected bond lengths (Å) in the crystal structure of batievaite-(Y).

M1-O2	2.317(3)	M3-O1	2.999(4)	M5-O6	1.975(3)
M1-O3	2.318(3)	M3-O2	2.483(3)	M5-O6	1.975(3)
M1-O3	2.442(3)	M3-O2	2.438(3)	M5-O7	1.983(3)
M1-O4	2.301(3)	M3-O3	2.443(3)	M5-O7	1.983(3)
M1-O5	2.296(3)	M3-O4	2.411(3)	M5-X8	2.049(4)
M1-O5	2.660(4)	M3-O4	2.624(3)	M5-X8	2.049(4)
M1-X8	2.371(4)	M3-O5	2.410(3)	<M5-O,X>	2.002
<M1-O,X>	2.386	M3-X9	2.420(4)		
		<M3-O,X>	2.528	Si1-O1	1.638(3)
M2-O6	2.226(4)			Si1-O2	1.619(3)
M2-O7	2.237(4)	M4-O1	2.424(4)	Si1-O4	1.610(3)
M2-X8	2.462(4)	M4-O1	2.424(4)	Si1-O6	1.611(3)
M2-X8	2.479(4)	M4-O6	2.751(4)	<Si1-O>	1.619
M2-X9	2.349(5)	M4-O6	2.751(4)		
M2-X9	2.343(6)	M4-O7	2.633(3)	Si2-O1	1.626(3)
<M2-O,X>	2.349	M4-O7	2.633(3)	Si2-O3	1.621(3)
		M4-X9	2.111(5)	Si2-O5	1.603(3)
		M4-X9	2.111(5)	Si2-O7	1.601(3)
		<M4-O,X>	2.480	<Si2-O>	1.613

Table 29. Ideal structural formulae and unit-cell parameters for minerals of the rinkite group (Sokolova and Hawthorne 2013; Cámara et al., 2015).

Mineral	Ideal structural formula						*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	α, °	β, °	γ, °	Sp. gr.	Z
*	$2A^{P}$ $2M^{H}$	$4M^{O}$			$2X^{O}_{M}$	$2X^{O}_{A}$								
**	M3 M1	M4 M2	M5	$(Si_2O_7)_n$	X8	X9								
Mosandrite	(Ca_3*REE*)	[$(H_2O)_2Ca_{0.5}\square_{0.5}$]	Ti	$(Si_2O_7)_2$	$(OH)_2$	$(H_2O)_2$	7.4222	5.6178	18.7232		101.423		*P*2_1/*c*	2
Rinkite	(Ca_3*REE*)	Na(NaCa)	Ti	$(Si_2O_7)_2$	(OF)	F_2	7.4328	5.6595	18.818		101.353		*P*2_1/*c*	2
Nacareniobsite-(Ce)	(Ca_3*REE*)	Na_3	Nb	$(Si_2O_7)_2$	(OF)	F_2	7.468	5.689	18.891		101.37		*P*2_1/*c*	2
Seidozerite	Na_2Zr_2	Na_2Mn	Ti	$(Si_2O_7)_2$	O_2	F_2	5.5558	7.0752	18.406		102.713		*P*2/*c*	2
Grenmarite	Na_2Zr_2	Na_2Mn	Zr	$(Si_2O_7)_2$	O_2	F_2	5.608	7.139	18.575		102.60		*P*2/*c*	2
Rosenbuschite	Ca_4 Ca_2Zr_2	Na_2Na_4	TiZr	$(Si_2O_7)_4$	O_2F_2	F_4	10.137	11.398	7.2717	90.216	100.308	111.868	*P*-1	1
Kochite	Ca_2 MnZr	Na_3	Ti	$(Si_2O_7)_2$	OF	F_2	10.032	11.333	7.202	90.192	100.334	111.551	*P*-1	2
Gotzenite	Ca_2 Ca_2	$NaCa_2$	Ti	$(Si_2O_7)_2$	(OF)	F_2	9.6192	5.7249	7.3307	89.981	101.132	100.639	*P*-1	1
Hainite	[Ca_3(Y,*REE*)]	Na(NaCa)	Ti	$(Si_2O_7)_2$	(OF)	F_2	9.6079	5.7135	7.3198	89.916	101.077	100.828	*P*-1	1
Fogoite-Y	Ca_2 Y_2	Na_3	Ti	$(Si_2O_7)_2$	(OF)	F_2	9.575	5.685	7.279	89.985	100.933	101.300	*P*-1	1
Batievaite-Y	Ca_2 Y_2	[$\square_{1.0}(H_2O)_2$]	Ti	$(Si_2O_7)_2$	$(OH)_2$	$(H_2O)_2$	9.4024	5.5623	7.3784	89.919	101.408	96.621	*P*-1	1

* site nomenclature according to Sokolova (2006): M^{H} = cations of the H sheet; M^{O} = cations of the O sheet; A^{P} = cations at the peripheral (P) sites, $2X^{O}_{M} + 2X^{O}_{A}$ = anions of the O sheet not shared with Si_2O_7 groups;

** site nomenclature according to Christiansen (2003)

Table 30. Bond-valence values* for batievaite-Y.

Atom**	Si1	Si2	M1 M^H	M3 A^P	M2 $M^O(3)$	M4 $M^O(2)$	M5 $M^O(1)$	Σ
O1	0.96	0.99		0.06 0.04		$0.05^{x2}\downarrow$		2.10
O2	1.01		0.39	0.28 0.25				1.93
O3		1.00	0.39 0.28	0.28				1.95
O4	1.04		0.41	0.30 0.17				1.92
O5		1.05	0.42 0.15	0.30				1.92
O6	1.03				0.17	$0.02^{x2}\downarrow$	$0.70^{x2}\downarrow$	1.92
O7		1.06			0.17	$0.03^{x2}\downarrow$	$0.68^{x2}\downarrow$	1.94
X8 (X^O_M)			0.34 [0.19]		0.09 [0.06] 0.09 [0.07]		$0.57^{x2}\downarrow$ $[0.49]^{x2}\downarrow$	1.09 [0.81]
X9 (X^O_A)				0.29 [0.21]	0.13 [0.09] 0.12 [0.09]	$0.11^{x2}\downarrow$ $[0.08]^{x2}\downarrow$		0.65 [0.47]
Total	4.04	4.10	2.38 [2.23]	1.97 [1.89]	0.77 [0.65]	0.32 [0.26]	3.90 [3.74]	

* bond-valence parameters according Brese and O'Keeffe (1991)

** bond-valence values calculated on the basis of following sites composition:
M1 = $Y_{0.52}Ca_{0.32}Mn_{0.08}Zr_{0.06}Fe^{+3}_{0.02}$; M2 = Ca (35% occupancy); M3 = Ca; M4 = Na (25% occupancy); M5 = $Ti_{0.76}Nb_{0.15}Zr_{0.09}$; values in [] calculated using cation-F parameters.

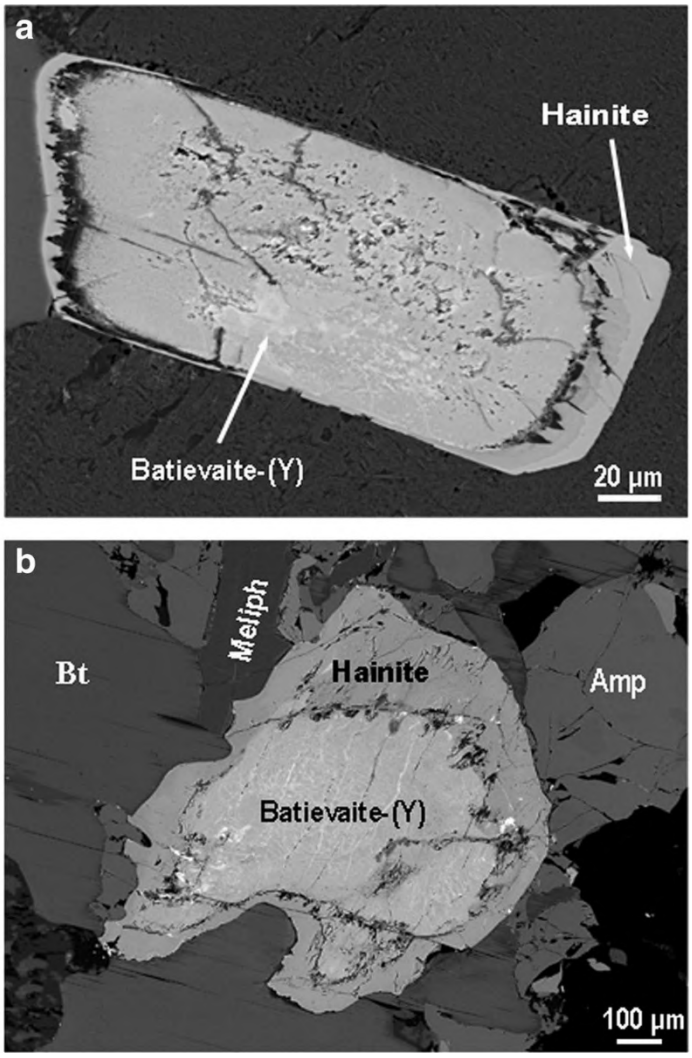


Fig. 17. Batievaite-(Y) euhedral (a) and anhedral crystals (b) are surrounded by hainite rims. SEM, BSE images. Amp – amphibole, Phl – phlogopite, Meliph – meliphanite.

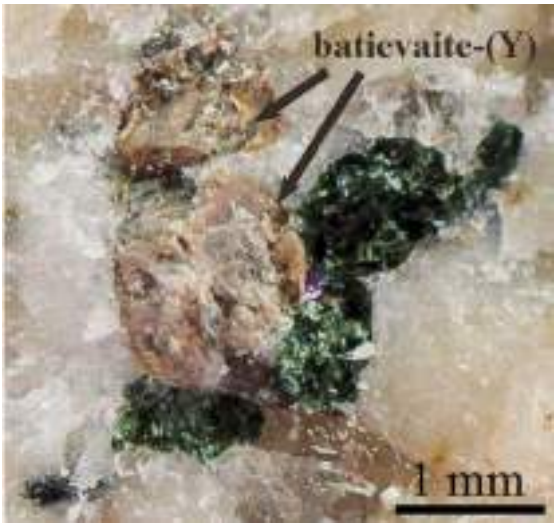


Fig. 18. Batievaite-(Y) crystals of pale-creamy colour with aegirine (green) and fluorite (violet) in zeolite aggregate.

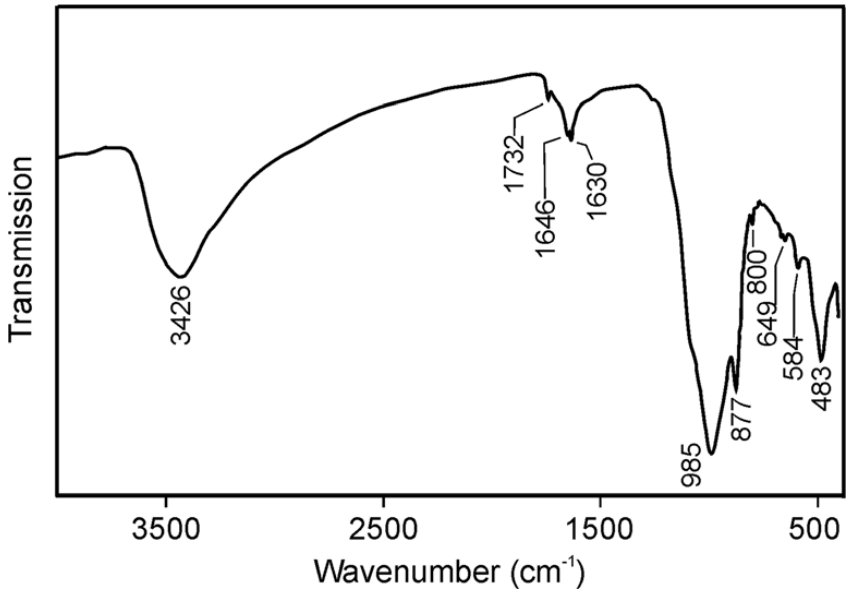


Fig. 19. FTIR spectrum of batievaite-(Y).

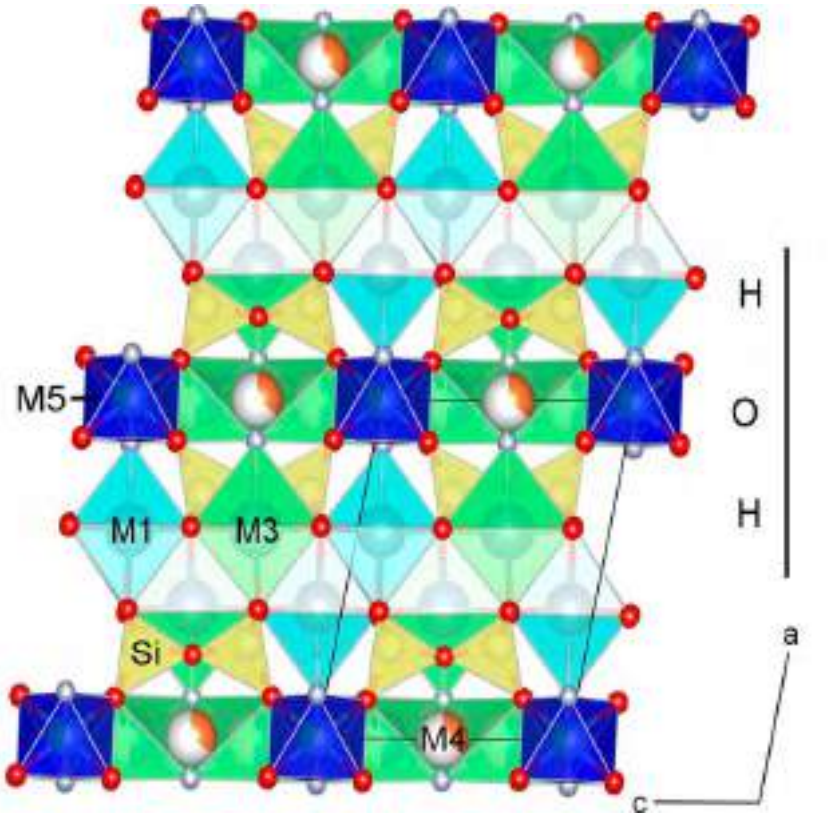


Fig. 20. Crystal structure of batievaite-(Y).

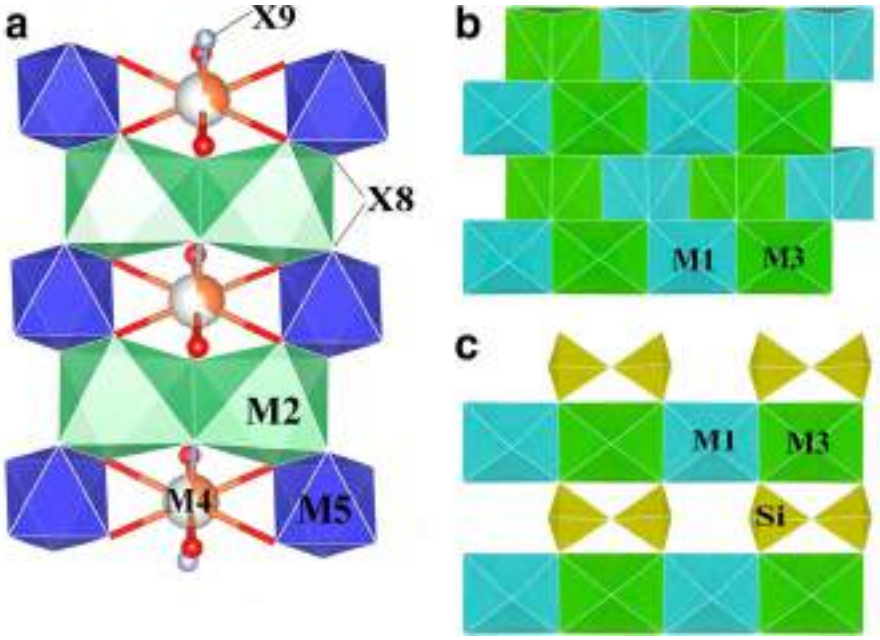


Fig. 21. Layers in the crystal structure of batievaite-(Y): (a) *O*-layer (*M2*, *M4*, *M5* polyhedra); (b) *M1*-*M3* layer (*M1* and *M3* polyhedra); (c) *H*-layer (*M1*, *M3*, and Si polyhedra).

Chapter 2. New structural data

2.1. Crystal structure of shkatulkalite, $Na_{10}MnTi_3Nb_3(Si_2O_7)_6(OH)_2F\cdot12H_2O$

Shkatulkalite, $Na_{10}MnTi_3Nb_3(Si_2O_7)_6(OH)_2F\cdot12H_2O$, is Ti-Nb- sorosilicate which was described by Menshikov et al. (1996) from the pegmatite "Shkatulka" of the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula. The mineral was approved by the Commission on New Minerals of the International Mineralogical Association in 1994, but for some reason's mineral is not fully studied, mainly due to difficulties in determining its crystal structure.

The ultra-agpaitic pegmatite body "Shkatulka" located in the western part of the Alluaiv mountain of the Lovozero alkaline massif was discovered by underground excavations in 1990 (Пеков, 2001). Shkatulkalite was found in the marginal zone of the ussingite core of the pegmatite and in the adjacent aegirine zone (Menshikov et al., 1996). The mineral was represented by three morphological varieties: 1) rectangular plates and tabular crystals; 2) aggregates of nacreous mica-like flakes; 3) partial pseudomorphs after vuonnemite. The first variety has the best quality of the material and was used as a holotype sample, but even it variety did not allow to study the structure of the mineral. Later shkatulkalite was described in nepheline syenites of the alkaline sill of St. Amable, Quebec, Canada (Horvath et. al., 1998), as forming prismatic crystals and radial intergrowth of crystals in small miarolic voids as well as in a hydrothermal cavity in the southeastern part of the Demix quarry. The authors noted that the shkatulkalite is visually indistinguishable from vuonnemite and epistolite found in the same voids. At the same time, Menshikov et al. (1996) pointed out that shkatulkalite sometimes forms pseudomorphs after vuonnemite and thus can be considered as a transformation mineral species (Khomyakov 1996, Khomyakov, 2008), i.e. mineral species that forms as a result of a secondary transformation of a primary proto-phase.

It should be noted that, in general, layered Ti-Nb-Zr – sorosilicates with additional anions are usually rare accessory minerals of alkaline rocks (and associated pegmatites) (Bellezza et al., 2004). Today, a sufficiently large number of minerals belonging to this class are described, and the discovery of new minerals continues every year. The variety of mineral species in this class of compounds is associated with a wide range of variations in structural modules and various substitution schemes, which in turn is determined by the structural and chemical complexity of these minerals. Due to this, the layered Ti-Zr-Nb – sorosilicates continue to attract considerable attention from mineralogists and crystal chemists (Sokolova and Cámara, 2013; Lyalina et al., 2015; Lykova et al., 2015a,b).

Belov and Organova (1962) were the first who considered the crystal chemistry of several minerals of the current murmanite group of seidozerite supergroup (Sokolova and Cámara, 2017). Belov (1976) and Pyatenko et al. (1976) made further generalizations and called minerals with a "seidozerite block" (= TS block, (Sokolova 2006)) and astrophyllite-group minerals titanosilicate analogues of micas. The modular approach to these minerals has been developed by Egorov-Tismenko and Sokolova (1987, 1990), who described a homologous series of Ti-analogues of micas and Ferraris (Ferraris et al., 1996, Ferraris 1997, Ferraris 2008), who named those minerals heterophyllosilicates and described them as a polysomatic series. In contrast to having all TS-block minerals qualitatively under one series (homologous and/or polysomatic), Sokolova (2006) quantitatively divided TS-block minerals into four groups based on the content of Ti, topology and stereochemistry of the TS block. In their review on the seidozerite-supergroup minerals, Sokolova and Cámara (2017) pointed out that shkatulkalite is a potential member of the supergroup.

Menshikov et al. (1996) established that the mineral is monoclinic, a = 5.468(9), b = 7.18(1), c = 31.1(1) Å, β = 94.0(2)°, V = 1218(8) Å^3, Z = 1, and commented on the proximity of the a and b parameters of shkatulkalite to those typical for other known Ti and Nb sorosilicates. On the basis of systematic absences, the space groups Pm, $P2$, $P2/m$ were proposed as possible for the mineral. However, due to the poor quality of single-crystal X-ray diffraction data, the structure of the mineral could not be solved at the time. In this regard, one of the aims of the current work is the first direct determination of the crystal structure of shkatulkaite

In the present work we used material from marginal zone of the ussingite core of the pegmatite body "Shkatulka", provided by the Museum of the Geological Institute of the Kola Science Center of the Russian Academy of Sciences, sample No. GIM 5968/2-1.

It turned out that, in addition to the three types of shkatulkalite identified previously by Menshikov et al. (1996), there is also fourth, which is not visually different from vuonnemite and only sometimes has a slightly lighter tone. Some areas of matte from the white or slightly yellowish to cream-colored large vuonnemite plates turned out to be shkatulkalite, and this material proved to be suitable for the single-crystal X-ray diffraction studies. The main difficulty of studying this material was preparation samples for microprobe analysis, due to the poor polishability of its crystals.

Single-crystal X-ray diffraction study of shkatulkalite was performed using Bruker Kappa APEX DUO diffractometer equipped by microfocus source (MoKα, λ = 0.71073 Å) and CCD area detector. The unit cell parameters a = 5.4638(19), b = 7.161(3), c = 15.573(6) Å, β = 95.750(9)°, V = 606.3(4) Å^3 were refined by least square techniques using 4463 reflections. In general, the unit-cell parameters obtained in this study are in agreement with those reported by

Menshikov et al. 1996, but with the *c* parameter halved (15.573 instead of 31.1 Å), thus confirming the observations by Németh et al. (2005). Németh et al. (2005) investigated syntactic intergrowths of epistolite, murmanite and shkatulkalite using transmission electron microscopy (TEM) and selected-area electron diffraction (SAED) and reported on the absence of the l = 2n + 1 reflections for the latter mineral.

The structure was solved and refined in space group *P*2/*m* to $R_1 = 0.080$ ($wR_2 = 0.195$) for 1378 unique observed reflections with $|Fo| \geq 4\sigma F$ using ShelX program package (Sheldrick, 2015) within the Olex2 shell (Dolomanov et al., 2009). The intensity data were reduced and corrected for Lorentz, polarization and background effects using the Bruker software APEX2 (Bruker-AXS, 2014). A semiempirical absorption-correction based upon the intensities of equivalent reflections was applied (SADABS Sheldrick, 2007). Crystal data, data collection information and structure refinement details are given in table 31; atom coordinates, occupancies and displacement parameters for all atoms (except O atoms of intermolecular water molecules) in tables 32 and 33, selected interatomic distances for shkatulkalite in table 34. Occupancies of the cation sites were calculated from the experimental site-scattering factors taking into account empirical chemical composition. Table 35 provides the results of bond-valence analysis with bond-valence parameters taken from (Brese and O'Keeffe, 1991).

The chemical composition of shkatulkalite was studied in three independent laboratories. Initially, the analyzes were performed at the Resource Center "Geomodel" of St. Petersburg State University using the AzTec Energy 350 energy dispersive attachment to the Hitachi S-3400N scanning electron microscope, operating at 20 kV, 20-30 nA, with a 5 μm beam diameter. The standards used were: lorenzenite (Na), periclase (Mg), diopside (Ca), quartz (Si), microcline (K), barite (Ba), rutile (Ti), rhodonite (Mn), corundum (Al), celestine (Sr), hematite (Fe), and Nb (Nb). Alternatively, the chemical composition of shkatulkalite also was determined by the wavelength-dispersive spectrometry on a Cameca MS-46 electron microprobe (Geological Institute, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity) operating at 22 kV (for Sr at 30 kV), 20-40 nA. Due to the easy dehydration of the mineral in vaccum and its deterioration under electron beam, the measurements were carried out with a defocused beam up to 20 μm, while manually moving the sample. The standards used were: lorenzenite (NaKα, TiKα), wollastonite (CaKα, SiKα), orthoclase (KKα), synthetic $MnCO_3$ (MnKα), $Y_3Al_5O_{12}$ (AlKα), hematite (FeKα), apatite (PKα) and Nb (NbLα). The fluorine was determined using an Xflash-5010 Bruker Nano Gmbh energy dispersive X-ray spectrometer mounted on a scanning electron microscope LEO-1450 at 20 kV and 0.5 nA. A non-standard procedure for the P/B-ZAF method of Quantax-200 was used.

Alternatively, the chemical composition of shkatulkalite also was determined by the wavelength-dispersive spectrometry on a JEOL Superprobe 733 electron microprobe (Fersman Geological Museum, Russian Academy of Sciences, Moscow) operating at 15 kV, 15 nA. Due to the easy dehydration of the mineral in vaccum and its deterioration under electron beam, the measurements were carried out with a defocused beam up to 20 μm. The standards used were: chkalovite (NaKα), diopside (CaKα), microcline (KKα), tephroite (MnKα), almandine (FeKα, SiKα, AlKα), synthetic AlPO4 (PKα), synthetic BaSO4 (BaKα), synthetic SrTiO3 (SrKα, TiKα), fluorphlogopite (FKα) and synthetic $Cs_2Nb_4O_{11}$ for Nb (NbLα). Shkatulkalite contains oriented parallel to (001) rutile inclusions (fig. 22a). Due to the cation-exchange mechanism of formation, shkatulkalite shows significant variations of different elements (fig. 22b-f). No elements other than those mentioned above were detected including Zr, Mg, Sn.

Table 36 provides the summary of analytical results. The resulting empirical formulae obtained in our study can be written as:

$(Na_{3.42}Sr_{0.15}Ca_{0.06}K_{0.06}Ba_{0.05})_{3.84}(Nb_{1.30}Ti_{1.02}Mn^{2+}_{0.17})_{2.49}(Si_2O_7)_2O_{0.47}(OH)_2 \bullet 5.67H_2O$

(for sample **1**),

$(Na_{3.52}Sr_{0.07}Ca_{0.07}K_{0.03})_{3.69}(Nb_{1.26}Ti_{1.08}Mn^{2+}_{0.19})_{2.53}(Si_{1.99}Al_{0.01}O_7)_2[(OH)_{1.63}F_{0.37}]O_{0.44} \bullet 5.23H_2O$

(for sample **2**)

and

$(Na_{3.47}Sr_{0.03}Ca_{0.05})_{3.69}(Nb_{1.10}Ti_{0.93}Mn^{2+}_{0.16})_{2.53}(Si_{1.98}Al_{0.02}O_7)_2[(OH)_{0.80}.F_{0.33}]_{1.13} \bullet 3.49H_2O$

(for sample **3**).

These results are in very general agreement with the results of the crystal-structure study discussed below, taken into account the high instability of the mineral under electron beam.

The crystal structure of shkatulkalite is based upon the *HOH* blocks consisting of one octahedral (*O*) sheet sandwiched between two heteropolyhedral (*H*) sheets (fig. 23a). According to the systematics proposed by Sokolova (2006), the *HOH* blocks are of the type III with one Ti *apfu* present in the *O* sheet (fig. 23b). The blocks are parallel to (001) and are separated from each other (fig. 24a) with interlayer space occupied by *Na*1 atoms and H_2O groups. The *Na*2, *Na*3, and *Ti* sites are located within the *O* sheet. The *H* sheets are formed by *Nb*O_6 octahedra and Si_2O_7 groups sharing common O atoms.

The *Na1* site is coordinated by nine anions and is located approximately in the center of a six-membered ring in the *H* layer (fig. 25). The relatively high coordination number (9) and the long average <*Na*1-φ > (φ = O, OH, F) bond length of 2.534 Å indicate the capability of this site to accumulate large cations such as K^+ and Ba^{2+} present in shkatulkalite according to the chemical analyses. The *Na*2 and *Na*3 sites are octahedrally coordinated by six anions each. The

*Na*2O_6 octahedron is more compact with the mean <*Na*2-O> bond length of 2.342 Å, the bond-valence sum (BVS) of 1.40 valence units (v.u.) (table 35), and the site-scattering factor (SSF) of 12.54 e^- (table 32), all pointing out that, in addition to Na^+, this site also incorporates Ca^{2+} and Sr^{2+} cations. The refinement of the SSF of the *Na*3 site is consistent with its full occupancy by Na^+ cations, which is also confirmed by its BVS (1.06 v.u.) and the <*Na*3-O> bond length of 2.458 Å (tables 34, 35).

The *Nb* and *Ti* sites are both octahedrally coordinated by O atoms. The *Nb* site contains significant amount of Ti (its refined SSF is 36.06 e^- (table 32), that corresponds to the composition $Nb_{0.75}Ti_{0.25}$). The *Nb*O_6 octahedron is essentially distorted with one short (1.770 Å) *Nb*-O5 bond opposite to one long *Nb*-O_w1 (2.29 Å) and four intermediate (~1.98 Å) *Nb*-O bonds. This kind of octahedral distortion is typical for NbO_6 octahedra in *H* sheets and was observed, for instance, in vuonnemite, $Na_{11}TiNb_2(Si_2O_7)_2(PO_4)_2O_3F$ (Bussen et al., 1973; Ercit et al., 1998), and epistolite, $Na_4TiNb_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2(H_2O)_4$ (Sokolova and Hawthorne, 2004), two minerals most closely related to shkatulkalite. The refined SSF of the *Ti* site is close to 22 e^- (table 32), which would account for the full occupancy of this site by Ti. However, this would contradict to the predominance of Nb over Ti observed in the chemical analyses (table 36), which prompted us to suggest that the *Ti* site also accommodates Mn^{2+} cations present in shkatulkalite. It is rather common for divalent cations and, in particular, Mn^{2+} to substitute for Ti in the octahedral sites of the *O* sheet in heterophyllosilicates. Such a substitution was reported, for instance, for sobolevite, $Na_{13}Ca_2Mn_2Ti_3(Si_2O_7)_2(PO_4)_4O_3F_3$ (Khomyakov et al., 1983; Sokolova et al., 2005).

The BVS for the *X*6 site in shkatulkalite is 1.00 v.u. (table 35), which is compatible with its occupancy by $(OH)^-$ groups or F^- anions. The amount of fluorine (0.36 apfu, table 36) determined by us is in good agreement with the amount of fluorine determined for the holotypic sample of the mineral (Menshikov et al., 1996). The occupancy of this site is $(OH)_{0.82}F_{0.18}$.

The interlayer between the adjacent *HOH* blocks in shkatulkalite is occupied by a number of partially occupied O_w sites that belong to H_2O molecules. The O_w1 atom is bonded to the *Nb* site, forming a long apical Nb-H_2O bond in the *Nb*O_6 octahedra. The O_w2 site is linked to the *Na*1 site and is splitted into two sites with the total occupancy of 68%. The O_w3-O_w8 sites are purely interlayer with the occupancies in the range from 19 to 92%. However, there are several H_2O positions that are mutually excluding (Ow4 with Ow5; Ow6 with Ow7; some are mutually excluding with themselves). Thus, the maximum amount of H_2O in the formula considering all excluding positions is only 10 H_2O per formula unit. Therefore, the amount of water molecules in ideal formula could be written as n, where $n \leq 10$. It seems that the cohesion among different TS-blocks is ensured through hydrogen bonding among H_2O at O_w1 (apical anion of *Nb*O_6

octahedra) and H_2O at one of the mutually excluding O_w8 positions. Generally, the hydrogen bonding provides the linkage of the TS-blocks.

According to the crystal-structure refinement, the crystal-chemical formula of shkatulkalite can be written as:

$[Na_{4.12}\square_{0.38}Sr_{0.20}Ba_{0.10}Ca_{0.10}K_{0.10}][Nb_{1.50}Ti_{1.27}Mn^{2+}_{0.20}\square_{0.03}][Si_2O_7]_2O_2[(OH)_{0.82}F_{0.18}]_2 \bullet 7.43H_2O$, which is general agreement with the empirical chemical formula given above, taking into account the difficulties associated with the study of the mineral by the electron-microprobe analysis.

It is noteworthy that, according to the chemical analyses, the H_2O content in shkatulkalite ranges from 4.32 to 6.67 apfu. Thus, by analogy to selivanovaite and murmanite (Pakhomovsky et al., 2018, Németh et al., 2005) the interlayer H_2O content in shkatulkalite is variable and may be defined as nH_2O. Taking into account the cations prevalent at different atomic sites in shkatulkalite, its ideal chemical formula should be written as $Na_5Nb_2Ti[Si_2O_7]_2O_2(OH)_2 \bullet nH_2O$, where $n \leq 10$, which is not electroneutral and contains one extra positive charge. Therefore, we assume that the incorporations of Ti into *Nb* and Mn into *Ti* sites is important for charge-balance considerations and suggest to write the general formula as $Na_5(Nb_{1-x}Ti_x)_2(Ti_{1-y}Mn^{2+}_y)[Si_2O_7]_2O_2(OH)_2 \bullet nH_2O$, where x + y = 0.5, $n \leq 10$. For the sample of shkatulkalite under investigation $x \approx y \approx 0.25$. For the two critical cases of x = 0.5 or y = 0.5, the end-member formulae would look as $Na_5(NbTi)Ti[Si_2O_7]_2O_2(OH)_2 \bullet nH_2O$ and $Na_5Nb_2(Ti_{0.5}Mn^{2+}_{0.5})[Si_2O_7]_2O_2(OH)_2 \bullet nH_2O$ (or $Na_{10}Nb_4TiMn^{2+}[Si_2O_7]_4O_4(OH)_4 \bullet nH_2O$), $n \leq 10$, respectively.

In agreement with the suggestions by Németh et al. 2005 and Sokolova and Cámara 2017, shkatulkalite belongs to the seidozerite supergroup, since its structure is based upon the *HOH* (Ferraris et al., 1996) or TS (Sokolova 2006) blocks. More precisely, shatulkalite is a member of the lamprophyllite group, having Ti + (Nb + Mn) = 3 *apfu*, from which the *H* and *O* sheets has 2 and 1 (Ti + Nb + Mn) *apfu*, respectively. The most closely related species to shkatulkalite are vuonnemite, $Na_{11}TiNb_2(Si_2O_7)_2(PO_4)_2O_3F$ (Bussen et al., 1973; Ercit et al., 1998), and epistolite, $Na_4TiNb_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2(H_2O)_4$ (Sokolova and Hawthorne, 2004), which crystal structures are shown in figures 24b and 24c, respectively. The three minerals are based upon the same topological type of the *HOH* blocks (fig. 23b, 23c, and 23d) with different layer symmetries (*p*2/*m* in shkatulkalite, and *p*-1 in vuonnemite and epistolite). In all three minerals, the *HOH* blocks are parallel to (001), but the *c* parameters are different and equal to 15.573, 14.450 and 12.041 Å for shkatulkalite, vuonnemite and epistolite, respectively. In fact, both shkatulkalite and epistolite can be considered as derivatives of vuonnemite and can be obtained from the latter at least through the *gedanken* experiment by removing some Na^+ and all $(PO_4)^{3-}$

ions and subsequent hydration of the interlayer space. The hypothesis that shkatulkalite is a transformation mineral species that forms at the expense of vuonnemite (or some vuonnemite-related proto-mineral) seems quite reasonable, taking into account its high hydration state, which results in the very open packing of adjacent *HOH* blocks that is manifested in the large value of the *c* parameter and can be clearly seen in figure 24a. In contrast, in the crystal structure of epistolite (fig. 24b), the packing of the *HOH* blocks is quite dense, resulting in the shrinkage of the *c* parameter. The syntactic intergrowths of shkatulkalite and epistolite reported by Németh et al. 2005 may point out to the following growth scenarios: (1) both minerals are primary phases that crystallize simultaneously; (2) both minerals are transformation species that form according to the sequence 'vuonnemite (or vuonnemite-related proto-mineral) → shkatulkalite → epistolite'; (3) both minerals are transformation species that form along two different pathways, 'vuonnemite → shkatulkalite' and 'vuonnemite → epistolite'. The reported observations of pseudomorphs of shkatulkalite after vuonnemite suggest that, at least in some environments, shkatulkalite is indeed a transformation mineral species that inherits basic structural features from vuonnemite in accordance with the Khomyakov's structural inheritance principle (Khomyakov and Yushkin, 1981). The secondary nature and the status of shkatulkalite as a transformation mineral species may also account for the difficulties encountered when investigating the mineral by means of electron microprobe and crystal-structure analysis.

Table 31. Crystal data and structure refinement for shkatulkalite.

Crystal system	monoclinic
Space group	P2/m
a, Å	5.4638(19)
b, Å	7.161(3)
c, Å	15.573(6)
β, °	95.750(9)
V, Å3	606.3(4)
Z	1
ρcalc, g/cm3	2.370
μ, mm-1	1.988
Crystal dimensions, mm	0.13x0.10x0.05
F(000)	418.0
Radiation	MoKα (λ = 0.71073)
2Θ range, deg.	2.63-56.00
Index ranges	$-7 \le h \le 7$, $-8 \le k \le 9$, $-17 \le l \le 20$
Reflections collected	4463
Independent reflections	1551 [Rint = 0.0550, Rsigma = 0.0652]
Data/restraints/parameters	1551/0/126
GOF	1.202
Final R indexes [$I \ge 2\sigma(I)$]	R1 = 0.0801, wR2 = 0.1947
Final R indexes [all data]	R1 = 0.0892, wR2 = 0.1997
Largest diff. peak/hole / e-Å-3	1.88/-1.16

Table 32. Atomic coordinates, experimental and calculated site-scattering factors (SSF_{exp} and SSF_{calc}, respectively) and isotropic displacement parameters (Å^2) for shkatulkalite.

Atom	*x*	*y*	*Z*	Occupancy	SSF_{exp} [e^-]	SSF_{calc} [e^-]	U_{eq}
Nb	0.5901(2)	0	0.30252(7)	$Nb_{0.75}Ti_{0.25}$	36.3(7)	36.25	0.0102(4)
Ti	0	½	½	$Ti_{0.77}Mn_{0.20}\square_{0.03}$	22.0(4)	22.00	0.027(1)
Si	0.0947(3)	0.7115(3)	0.3227(1)	Si	14.0(2)	14.00	0.0117(6)
*Na*1	0.5803(8)	½	0.2572(7)	$Na_{0.85}K_{0.05}Ba_{0.05}\square_{0.05}$	13.0(3)	13.10	0.079(4)
*Na*2	0.5	0.7437(6)	½	$Na_{0.71}\square_{0.14}Sr_{0.10}Ca_{0.05}$	12.5(2)	12.61	0.019(2)
*Na*3	0	0	½	Na	11.0(3)	11.00	0.018(1)
O1	0.331(1)	0.8064(9)	0.2873(4)	O	8.0(1)	8.00	0.024(1)
O2	0.085(2)	½	0.2832(6)	O	8.0(1)	8.00	0.021(2)
O3	0.841(1)	0.8087(9)	0.2841(4)	O	8.0(1)	8.00	0.023(1)
O4	0.1206(9)	0.7024(7)	0.4268(3)	O	8.0(1)	8.00	0.013(1)
O5	0.627(1)	0	0.4167(5)	O	8.0(1)	8.00	0.017(2)
*X*6	0.684(1)	½	0.4282(5)	$(OH)_{0.82}F_{0.18}$	8.0(1)	8.18	0.018(2)
O_w1	0.542(2)	0	0.1551(7)	$(H_2O)_{0.94}$	7.5(3)	7.52	0.040(3)
O_w2	0.536(7)	0.410(5)	0.134(2)	$(H_2O)_{0.34}$	2.7(2)	2.72	0.09(1)
O_w3	0.044(3)	0	0.158(1)	$(H_2O)_{0.92}$	7.4(4)	7.36	0.085(8)
O_w4	½	½	0	$(H_2O)_{0.19}$	1.5(5)	1.52	0.04(3)
O_w5	0.771(8)	½	0.001(3)	$(H_2O)_{0.24}$	1.9(3)	1.92	0.04(2)
O_w6	0.019(5)	0.380(4)	0.058(2)	$(H_2O)_{0.14}$	1.1(1)	1.12	0.003(9)
O_w7	0	0.259(7)	0	$(H_2O)_{0.31}$	2.5(4)	2.48	0.06(2)
O_w8	0.65(1)	0	0.001(5)	$(H_2O)_{0.25}$	2.0(4)	2.00	0.09(3)

Table 33. Anisotropic displacement atom parameters for shkatulkalite (Å^2).

Atom	U^{11}	U^{22}	U^{33}	U^{23}	U^{13}	U^{12}
Nb	0.0033(5)	0.0060(6)	0.0213(7)	0	0.0004(3)	0
Ti	0.044(2)	0.005(2)	0.038(2)	0	0.029(2)	0
Si	0.0078(9)	0.006(1)	0.021(1)	-0.0003(7)	0.0007(7)	0.0008(7)
*Na*1	0.012(2)	0.006(3)	0.22(1)	0	0.027(3)	0
*Na*2	0.009(2)	0.016(2)	0.032(3)	0	-0.004(1)	0
*Na*3	0.010(3)	0.019(3)	0.024(3)	0	-0.006(2)	0
O1	0.018(3)	0.025(3)	0.032(3)	-0.004(3)	0.008(2)	-0.014(2)
O2	0.029(4)	0.005(4)	0.029(5)	0	0.001(3)	0
O3	0.020(3)	0.022(3)	0.028(3)	0	0.001(2)	0.012(2)
O4	0.012(2)	0.009(3)	0.020(3)	-0.001(2)	0.002(2)	-0.001(2)
O5	0.011(3)	0.016(4)	0.024(4)	0	0.001(3)	0
*X*6	0.016(4)	0.014(4)	0.025(4)	0	0.006(3)	0
O_w1	0.039(6)	0.048(7)	0.033(6)	0	0.007(4)	0
O_w2	0.11(3)	0.09(3)	0.05(2)	-0.03(2)	0.01(2)	0
O_w3	0.041(9)	0.07(1)	0.15(2)	0	0.02(1)	0

Table 34. Selected bond lengths (Å) in the crystal structure of shkatulkalite.

Nb-O1	1.980(6)	Si1-O1	1.603(6)	*Na*1-O_w2	2.01(3)
Nb-O1^4	1.980(6)	Si1-O2	1.634(4)	*Na*1-O_w2^9	2.01(3)
Nb-O_w1	2.29(1)	Si1-O3	1.612(6)	*Na*1-O3	2.641(7)
Nb-O3^5	1.979(6)	Si1-O4	1.615(6)	*Na*1-O3^9	2.641(7)
Nb-O3^2	1.979(6)	<Si-O>	1.616	*Na*1-O1^7	2.650(7)
Nb-O5	1.770(8)			*Na*1-O1^{10}	2.650(7)
<*Nb*-O>	1.995	*Na*2-O4	2.282(5)	*Na*1-*X*6	2.67(1)
		*Na*2-O4^6	2.282(5)	*Na*1-O2	2.749(9)
Ti-O4	1.996(5)	*Na*2-*X*6^2	2.353(6)	*Na*1-O2^7	2.774(9)
Ti-O4^8	1.996(5)	*Na*2-*X*6^8	2.353(6)	<*Na*1-*X*,O>	2.534
Ti-O4^9	1.996(5)	*Na*2-O5	2.389(6)		
Ti-O4^{12}	1.996(5)	*Na*2-O5^1	2.389(6)	*Na*3-O5	2.305(8)
Ti-*X*6	1.959(8)	<*Na*2-O,X>	2.342	*Na*3-O5^{13}	2.305(8)
<*Ti*-O,*X*>	1.984			*Na*3-O4^1	2.535(5)
				*Na*3-O4^2	2.535(5)
				*Na*3-O4^5	2.535(5)
				*Na*3-O4^6	2.535(5)
				<*Na*3-O>	2.458

^{1}1-X,2-Y,1-Z; ^{2}1+X,+Y,+Z; ^{3}1+X,1+Y,+Z; ^{4}+X,2-Y,+Z; ^{5}1+X,2-Y,+Z; ^{6}1-X,+Y,1-Z; ^{7}-1+X,+Y,+Z; ^{8}-X,1-Y,1-Z; ^{9}+X,1-Y,+Z; ^{10}-1+X,1-Y,+Z; ^{11}-1+X,-1+Y,+Z; ^{12}-X,+Y,1-Z; ^{13}2-X,2-Y,1-Z; ^{14}-1-X,1-Y,-Z; ^{15}-X,1-Y,-Z; ^{16}-X,+Y,-Z; ^{17}-1-X,-Y,-Z

Table 35. Bond-valence analysis (v.u. = valence units) for shkatulkalite (parameters according to Brese and O'Keeffe, 1991).

Atom	Nb	Ti	Si	Na1	Na2	Na3	Total
O1	0.83↓x2		1.06	0.10			1.99
O2			0.97 →x2	0.07, 0.08			2.09
O3	0.83↓x2		1.03	0.10↓x2			1.96
O4		0.61↓x4	1.03		0.27↓x2	0.14↓x4	2.05
O5	1.47				0.20↓x2	0.26↓x2	1.93
X6		0.68↓x2		0.10	0.22↓x2		1.00
O1w	0.36						0.36

O2w				0.56↓x2			0.56
Total	5.15	3.81	4.09	1.77	1.40	1.06	

Table 36. Chemical composition of shkatulkalite[1].

	1		2		3		4	
	mean	range	mean.	range	mean	range	mean	range
				wt.%				
Na_2O	13.90	13.25 - 14.30	14.69	13.75 - 15.39	16.14	15.60 - 16.84	16.15	14.70 – 17.57
CaO	0.43	0.28 - 0.61	0.50	0.43 - 0.56	0.44	0.40 - 0.52	0.55	0.49 – 0.62
SrO	2.07	1.59 - 2.51	1.03	0.98 - 1.07	0.46	0.26 - 0.60	1.01	0.65 – 1.85
MnO	1.58	1.14 - 1.90	1.86	1.79 - 1.91	1.70	1.54 - 1.81	1.92	1.70 – 2.28
K_2O	0.27	0.23 - 0.33	0.18	0.17 - 0.22	-	-	0.25	0.20 – 0.41
BaO	1.08	0.82 - 1.38	n.d.	n.d.	-	-	0.06	0.01 – 0.29
FeO	n.d.	n.d.	0.08	0.06 - 0.10	-	-	0.12	0.02 – 0.19
Fe_2O_3	-	-	-	-	0.07	0.05 - 0.08	-	-
Al_2O_3	n.d.	n.d.	0.13	0.11 - 0.16	0.24	0.21 - 0.28	0.16	0.08 – 0.62
SiO_2	31.52	31.24 - 32.07	32.24	31.59 - 32.60	35.70	35.58 - 35.84	32.71	31.65 – 33.74
TiO_2	10.68	10.04 - 11.41	11.59	11.51 - 11.64	11.12	11.03 - 11.23	10.87	10.60 – 11.19
Nb_2O_5	22.72	21.49-23.92	22.55	21.89 - 23.05	21.93	21.72 - 22.22	22.65	21.30 – 24.14
P_2O_5	n.d.	n.d.	0.32	0.26 - 0.38	-	-	0.43	0.21– 0.98
F	-		0.96	0.77-1.17	0.94	-	1.51	0.77 – 1.83
H_2O	15.75[2]		14.67[2]		11.66[2]		12.25	
$-O=F_2$	-		0.40		0.40		0.64	
Total	100.00		100.00		100.00		100.00	
				apfu				
Calc. basis	Si = 4		Si + Al = 4		Si + Al + Fe = 4		Si + Al + Fe = 4	
Na	3.42		3.52		3.47		3.80	
Ca	0.06		0.07		0.05		0.07	
Sr	0.15		0.07		0.03		0.07	
Mn	0.17		0.19		0.16		0.20	
K	0.06		0.03		-		0.04	
Ba	0.05		-		-		-	
Fe	-		0.01		0.01		0.01	
Al	-		0.02		0.03		0.02	
Si	4.00		3.98		3.96		3.97	
Ti	1.02		1.08		0.93		0.99	
Nb	1.30		1.26		1.10		1.24	
P	-		0.03		-		0.04	
F	-		0.37		0.33		0.58	
H	13.34		12.09		8.64		9.91	

[1] 1-3 – this work (1- Hitachi S-3400N; 2 - Cameca MS-46, 3 - JEOL superprobe 733); 4 - Menshikov et al. 1996;
[2] calculated by difference to 100%

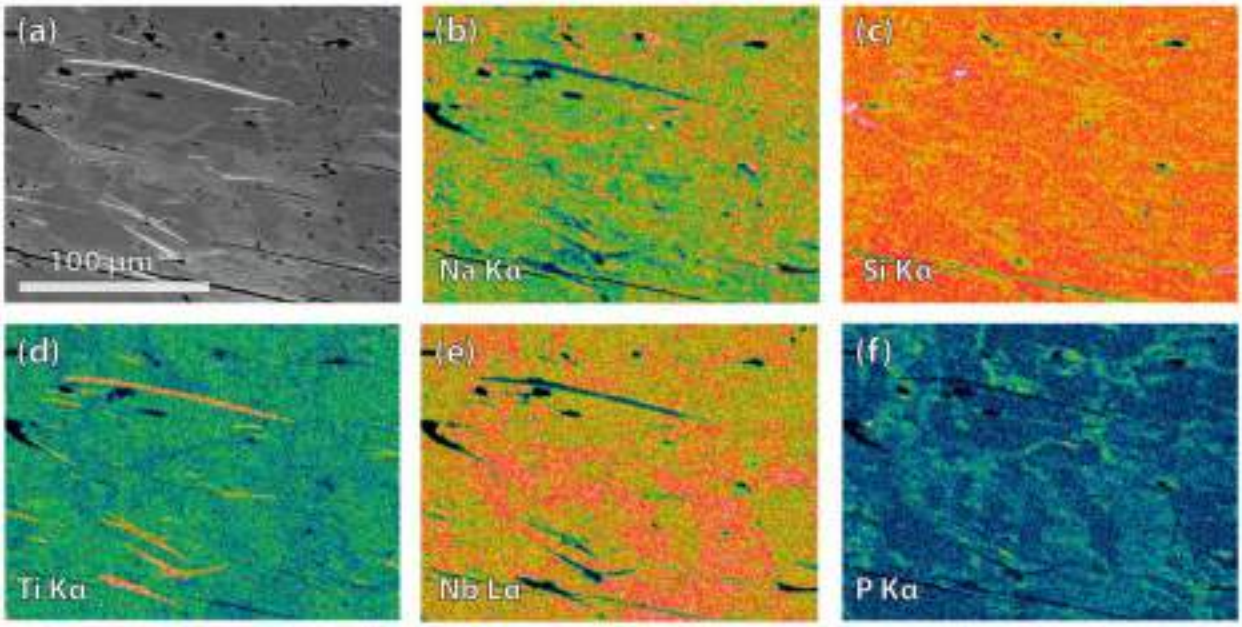


Fig. 22. Backscattered electron image of shkatulkalite crystal (a) and X-ray distribution maps for Na Kα (b), Si Kα (c), Ti Kα (d), Nb Lα (e), P Kα (f) radiation.

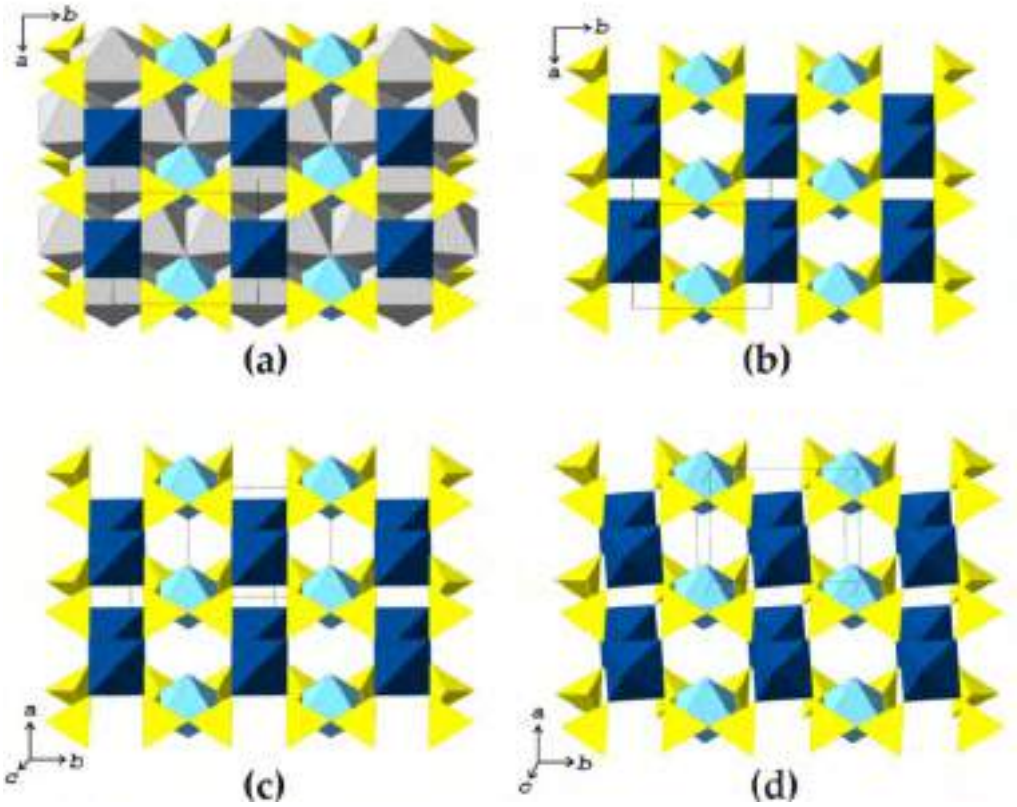


Fig. 23. The *HOH* block in shkatulkalite (a), and the *HOH* blocks in shkatulkalite (b), epistolite (c) and vuonnemite (d) with the NaO_6 octahedra of the O sheets omitted for clarity. Legend: Nb, Ti, Na, and Si polyhedra are shown in dark-blue, light-blue, gray, and yellow colors, respectively.

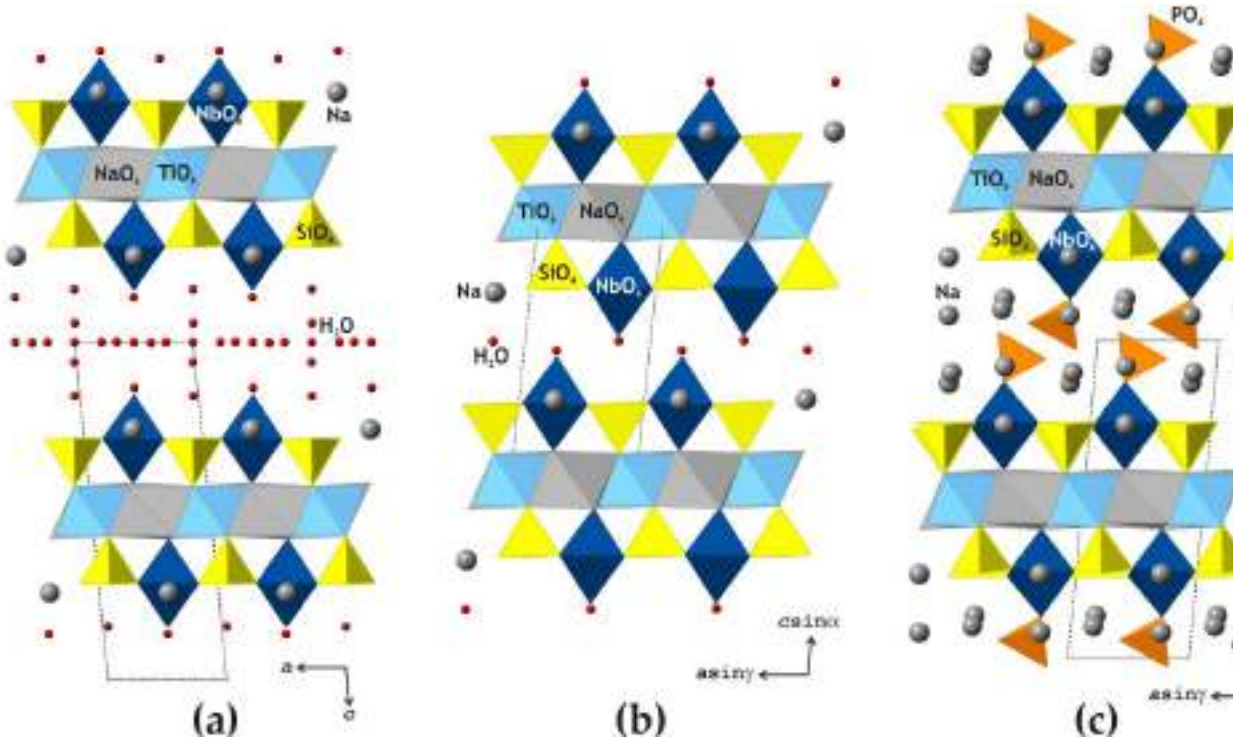


Fig. 24. The crystal structures of shkatulkalite (a), epistolite (b) and vuonnemite (c) projected along the *b* axes. Legend: Nb, Ti, P, Na, and Si polyhedra are shown in dark-blue, light-blue, orange, gray and yellow colors, respectively. Interlayer Na and H_2O sites are shown as gray and red spheres, respectively.

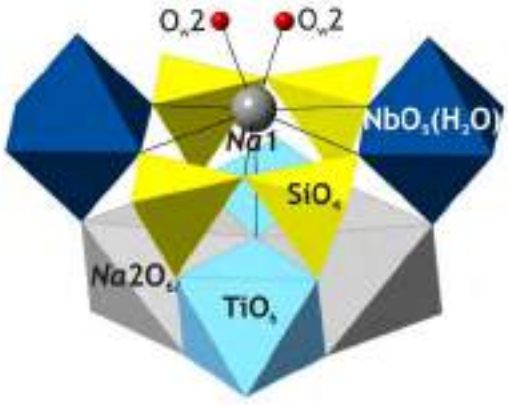


Fig. 25. The local coordination environment of the Na1 site in the crystal structure of shkatulkalite.

2.2. Crystal structure of ilmajokite

Many minerals have their synthetic counterparts, but there are many minerals that have no artificial analogues (Khomyakov, 1994). Their existence and formation under natural conditions represent a serious challenge for both mineralogists and material scientists looking for new structural architectures with interesting physical and chemical properties. Recently, a number of highly complex minerals have been characterized with structural features never before seen in synthetic materials. In particular, the crystal structures of charoite and denisovite are based upon different kinds of silicate nanotubules (Rozhdestvenskaya et al., 2009, 2010, 2017), and ewingite (Olds et al., 2017) and morrisonite (Kampf et al., 2016) contain novel types of nanoscale heteropolyhedral clusters.

Herein we report on the structural and chemical features of ilmajokite, a rare titanosilicate from the Lovozero tundra, Kola peninsula. The mineral occurs in the 'Yubileynaya' pegmatite vein, Karnasurt Mountain, near the river Ilmajok and lake Ilma. Ilmajokite was found as crystals and crystalline crusts on the surfaces of voids in natrolite (Bussen et al., 1972). In air, they slowly become cloudy and fragment into separate plates and fibers. The chemical formula, determined by wet chemical analysis, was given as $(Na_{8.8}Ba_{0.5}REE_{0.7})_{\Sigma=10}(Ti_{4.99}(Fe,Al,Nb)_{0.01})_{\Sigma=5}(Si_{13.9}Al_{0.01})_{\Sigma=5}O_{22}(OH)_{44}\cdot nH_2O$ (the formula was proposed by I.D. Borneman-Starynkevich). The admixture of nahcolite, NaHCO3, was mentioned, which significantly increased the observed amount of Na. Ilmajokite has a large quantity of H_2O (24.54 wt %), which is released on heating; the mineral loses up to 12.7% at 175 °C, although a 6.5% is still retained at 320 °C. Release of H_2O starts as low as 60 °C but it is not complete until 760° C (Bussen et al., 1972).

The instability of ilmajokite crystals under atmospheric conditions prevented their detailed crystallographic study for long time. Bussen et al. (1972) determined the mineral to be probably monoclinic with unit-cell parameters a ~ 23, b ~ 24.4, c ~ 37 Å. The later study by Goiko et al. (1974) on a fresh material held hermetically after the extraction from the pegmatite confirmed the monoclinic symmetry and determined the unit-cell parameters as a = 39.80, b = 29.5, c = 29.83 Å, β = 96.63o, V = 34788 Å, possible space groups *C*2/*c* or *Cc*. Cámara et al. (2010) investigated single crystals of ilmajokite provided by E.I. Semenov in 2004. The study at room temperature gave a *C*-centered monoclinic cell with a = 35.774(4), b = 27.407(3), c = 31.131(5) Å, β = 95.66(1)°, V = 30374(7) $Å^3$. The Rint value was very high (~32%) and no model could be obtained from these data. A low-temperature data collection at 125 K slightly enhanced the data quality, but no solution could be found. The cell refinement confirmed a *C*-centered cell with a = 35.32(16), b = 26.93(12), c = 30.68(14) Å, β = 95.84(2)°, V = 29034(403)

Å^3. Considerable attempts have been made by separate groups to obtain the structure model for ilmajokite, but with no success. Recently, we found a single crystal of ilmajokite in the collections of the Fersman Mineralogical Museum of the Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia) where it is stored under catalogue number 86969, that allowed data collection good enough to resolve the atomic arrangement of this unusual mineral. The studied by us sample is holotype sample and originates from the Yubileinaya pegmatite (Karnasurt Mt, Lovozero, Kola Peninsulawhere it is one of the latest primary minerals) (Pekov, 2001).

The chemical composition of ilmajokite was determined using a CAMECA SX-100 electron-microprobe at the Department of Geological Sciences of the University of Manitoba, Canada, operating in wavelength-dispersion mode with an accelerating voltage of 15 kV, a specimen current of 5 nA, a beam size of 15 μm and count times on peak and background of 20 and 10 s, respectively. The results are reported in table 37. Even with such a large beam, the material showed significant beam damage and Na loss. The following standards were used (WDS line and analyzing crystal in parenthesis): $Ba_2NaNb_5O_{15}$ (BaLα, LLIF; NbLα, LPET), $MnNb_2Ta_2O_9$ (TaLα, LLIF), titanite (TiKα, LLIF), zircon (ZrLα, LPET), ThO_2 (ThMα, LPET), diopside (SiKα, TAP; CaKα, LPET), andalusite (AlKα, TAP), $LaPO_4$ (LaLα, LLIF), $CePO_4$ (CeLα, LLIF), $PrPO_4$ (PrLβ, LLIF), $NdPO_4$ (NdLβ, LLIF), $SmPO_4$ (SmLβ, LLIF), $DyPO_4$ (DyLβ, LLIF), YPO_4 (YLα, LPET), fayalite (FeKα, LLIF), spessartine (MnKα, LLIF), forsterite (MgKα, LTAP), orthoclase (KKα, LPET), albite (NaKα, TAP), pollucite (CsLα. LPET) and F-bearing riebeckite (FKα, LTAP). Analyses show Na loss even at the mild conditions (5 nA and 15 μm defocalized beam). Also, the formation of cracks on the surface denotes devolatilization under vacuum (typical for micro and mesoporous hydrated phases). Totals decrease from 90 wt % to ca. 86%. Fluorine is absent. Normalization on the basis of 218 charges using the average of points 1, 2, 3, 4, and 11 (table 37) gave the following empirical formula: $(Na_{9.55}K_{1.09}Ba_{0.84}Ca_{0.08}Th_{0.08})_{\Sigma 11.64}(REE_{1.99}Y_{0.01})_2(Ti_{11.98}Ta_{0.05}Nb_{0.01}Mn_{0.01}Mg_{0.01}Fe^{2+}_{0.01}Zr_{0.01})_{\Sigma 12.}$ $[Si_{37.72}Al_{0.03}]O_{109}$, where *REE* = $Ce_{0.99}La_{0.59}Nd_{0.27}Pr_{0.10}Sm_{0.03}Dy_{0.01.}$

Single-crystal X-ray diffraction study of ilmajokite was performed using Bruker Kappa APEX DUO diffractometer (microfocus tube) equipped with a CCD area detector. The study was done by means of a monochromatic MoKα X-radiation (λ = 0.71073 Å), frame widths of 0.5° in ω and 30 s counting time for each frame. The intensity data were reduced and corrected f using the Bruker software APEX2 (Bruker-AXS, 2014). A semiempirical absorption-correction based upon the intensities of equivalent reflections was applied using SADABS (Sheldrick, 2007). The structure was solved and refined in the space group *C*2/*c* to R_1 = 0.081 (wR_2 = 0.233) for 14797 unique observed reflections with I ≥ 2σ(I) using ShelX program package (Sheldrick,

2015) within the Olex2 shell (Dolomanov et al., 2009). Crystal data, data collection information and refinement details are given in table 38.

The unit-cell parameters of ilmajokite determined in our study correspond well with those reported by Cámara et al. (2010) for their room-temperature study. The most significant difference is for the *c* parameter, which in our study is about 2 Å longer than that determined by Cámara et al. (2010). It is most likely that this difference is due to the different hydration states of the two samples, which also explains the lower quality of the diffraction data for the crystal with the smaller *c* parameter.

The crystal structure of ilmajokite contains 236 symmetrically independent sites, including 1 Ba, 2 REE (rare-earth elements, with Ce as m the dominant component), 12 Ti, 41 Si, 15 Na, 3 K, 84 O, 38 OH, and 40 H_2O sites. Cation coordination numbers, average bond lengths and their variations, and bond-valence sums are given in table 39. The coordination of Ti^{4+} and Si^{4+} cations is octahedral and tetrahedral, as is typical for many other natural and synthetic titanosilicates (Krivovichev, 2005). The low coordination numbers and bond-valence sums for several alkali-metal (Na, K) sites are due to their low occupancies (up to 0.22). From 84 O sites, 38 are bridging between adjacent Si atoms, 44 are bridging between Si and Ti atoms, 5 are bonded to Si, Ti and Ce atoms, 6 are bonded to two Ti and one Ce atoms each, one is bonded to two Ti and one Si atom. From 38 OH groups, 4 are bonded to two Ti atoms, and the remaining 34 belong to terminal (silanol) groups of SiO_4 tetrahedra. The bond-valence sums for the O atoms, OH, and H_2O groups (without contributions from the H atoms) are in the ranges of 1.73-2.28, 0.89-1.42, and 0.0-0.58, respectively. The most significant deviations from the expected values (2.00, 1.20 and 0-0.40, respectively) are observed for disordered cation sites that cannot be estimated correctly.

The crystal structure of ilmajokite is based on a titanosilicate framework of unprecedented complexity. Analysis of the local topological features of the SiO_4 tetrahedra shows that they belong to ten different types, from Q_2 (two-connected) to Q^5 groups (herein Q^n indicates a tetrahedron that shares its O corners with *n* adjacent coordination polyhedra (only Si and Ti polyhedra are taken into account)). The Q^5 type is not typical for silicate frameworks of corner-sharing tetrahedra (Liebau, 1985), but occurs in octahedral-tetrahedral frameworks. In ilmajokite, it corresponds to the $Si10O_4$ tetrahedron that shares three of its corners with three adjacent tetrahedra and one corner with two TiO_6 octahedra sharing a common edge. In order to distinguish between silicate tetrahedra of the same type but with different chemical environments, we use the notation $Q^n{}_{mTi+kSi}$, where m + k = n. For instance, there are three types of Q^3 tetrahedra in ilmajokite: $Q^3{}_{Ti+2Si}$, $Q^3{}_{3Si}$, and $Q^3{}_{2Ti+Si}$. The complete local topological

classification of silicate tetrahedra in ilmajokite is given in table 40. It is noteworthy that all $Q^2$2Si tetrahedra are only partly occupied with site-occupancy factors less than 0.5.

The projections of the crystal structure of ilmajokite along the c and b axes are shown in fig. 26. The titanosilicate framework has a complex organization that can be described as follows. Two TiO_6 octahedra share a common edge to form a $[Ti_2O_{10}]$ dimer. Three dimers with parallel orientation form a trigonal prism centered by Ce^{3+} in [9]-coordination. The triple-dimer titanate structure is surrounded by SiO_4 tetrahedra to form a trigonal prismatic titanosilicate cluster, further denoted as a TPTS cluster. There are two symmetrically different TPTS clusters centered by the Ce1 and Ce2 atoms (fig. 27a and 27c). For further description of the structural topology of the framework, we adopt a nodal representation, where each Ti and Si polyhedron is symbolized by a node of respective color and two nodes are linked by an edge if the two corresponding polyhedra share a common O atom. This approach is widely used for the description of complex topologies observed in zeolite-type tetrahedral (Baerlocher et al., 2007; Smith, 2000) and heteropolyhedral (Krivovichev, 2005; Krivovichev et al., 2005) frameworks. The nodal representation of the two independent TPTS clusters in ilmajokite is given in figures 27b and 27d.

Four adjacent TPTS clusters are linked via the Si9-Si19 links and the $Si7O_4$ tetrahedron (note that this is the only $Q^4$4Ti tetrahedron in the crystal structure) to form a four-membered ring (fig. 28). The rings are arranged within the (010) plane (fig. 29a) and linked via partly occupied Si39, Si40 and Si41 polyhedra ($Q^2$2Si type) into ribbons parallel to [-101] (fig. 29b). The schematic diagram describing the topology of the chain is given in figure 30. The ribbons are organized into layers parallel to (010). The view of the layers along the *a* axis (fig. 31a) shows that they are modulated with a modulation wavelength of csinβ = 32.91 Å and an amplitude of ~b/2 = 13.89 Å. The layers are linked via Si14, Si37 and Si31 tetrahedra; with the first two partly occupied (the $Q^2$2Si type) and the last is fully occupied (the $Q^3$2Ti+Si type). Thus, the most condensed unit in the titanosilicate framework is the four-membered ring of TPTS clusters, whereas the linkage of the rings proceeds via Si14, Si31, Si37, Si38, Si39, Si40, and Si41 tetrahedra; with only Si31 fully occupied, whereas the others are less than half-occupied.

Na^+, K^+, Ba^{2+} and H_2O groups occur in the framework cavities and have different occupancies and coordination environments (table 39).

The crystal-chemical formula determined from the crystal-structure refinement is $Na_{11.24}K_{1.10}Ba_{0.90}Ce_2Ti_{12}Si_{37.52}O_{94}(OH)_{30.38}\cdot(H_2O)_{29.06}$, in close agreement between the sums of the positive (+218.22) and negative (-218.38) charges, which is remarkable in view of the difficulties associated with the structure refinement. There is also a very good agreement with

the results of the electron-microprobe analysis, particularly considering the difficulty due to dehydration and Na migration under the beam. The empirical formula of ilmajolite can be written as:

$(Na_{9.55}K_{1.09}Ba_{0.84}Ca_{0.08}Th_{0.08})_{\Sigma 11.64}(REE_{1.99}Y_{0.01})_2(Ti_{11.96}Ta_{0.05}Nb_{0.01}Mn_{0.01}Mg_{0.01}Fe^{2+}_{0.01}Zr_{0.01})_{\Sigma 12.06}[Si_{37.68}Al_{0.03}]O_{94}(OH)_{30.}\cdot(H_2O)_{14.18}$, where $REE = Ce_{0.99}La_{0.59}Nd_{0.27}Pr_{0.10}Sm_{0.03}Dy_{0.01.}$

Taking into account the presence of the titanosilicate framework and its silicate sub-framework, the detailed crystal-chemical formula of ilmajokite may be written as $Na_{11.24}K_{1.10}Ba_{0.90}<Ce_2\{Ti_{12}[Si_{37.52}O_{88}(OH)_{26.38}]O_6(OH)_4\}>\cdot(H_2O)_{29.06}$, where square, curly and angular brackets denote silicate, titanosilicate and rare-earth-titanosilicate substructures. On the basis of both chemical and structural data, the ideal crystal-chemical formula of ilmajokite can be written as $Na_{11}KBaCe_2Ti_{12}Si_{37.5}O_{94}(OH)_{31}\cdot 29H_2O$. The ideal formula of the silicate sub-framework, assuming full occupancy of the partly occupied Si and associated OH sites, and excluding the Si37-Si38 disorder, can be written as $[Si_{40}O_{88}(OH)_{32}]^{48}$ or $[Si_5O_{11}(OH)_4]^{6-}$ with the amazingly simple Si:O ratio of 1:3.

As it has been noted previously (Makovicky, 1997; Ferraris et al. 2004; Hawthorne, 2014; Krivovichev, 2017), the crystal structures of minerals and inorganic compounds have a hierarchical organization. Moreover, a large number of hierarchical levels of structural organization (hierarchical depth) reflects a high degree of complexity of the system. From this point of view, the crystal structure of ilmajokite possesses a multilevel hierarchical structure (fig. 32). The first (lowest) level consists of atoms that are grouped into coordination polyhedra (second level). The TiO_6 octahedra are linked to form dimers (third level). The dimers together with SiO_4 tetrahedra and centering Ce^{3+} cations comprise TPTS clusters (fourth level). The clusters are linked to form four-membered rings (fifth level), which are further interlinked to form ribbons (sixth level). The ribbons are united into a three-dimensional octahedral-tetrahedral framework (seventh level), which, together with alkali metal, Ba^{2+} cations and H_2O molecules complete the structure organization (eighth level). The subdivision of the structure into eight levels reflects its high complexity.

The complexity of the crystal structure of ilmajokite can be quantitatively estimated using information-based complexity measures recently proposed by Krivovichev (2012, 2013, 2014). Since the positions of the H atoms were not determined from the single-crystal diffraction experiment, the procedure of H-correction was applied as described by Pankova et al. (2018). The resulting parameters are as follows: the number of atoms per reduced unit cell, v, is equal to 1416, the amount of Shannon information per atom, I_G, is 8.468 bits, and the amount of Shannon information per unit cell, $I_{G,total,}$ is 11990.129 bits. The last value places ilmajokite as the third most complex mineral known today after ewingite, $Mg_4Ca_4(UO_2)_{12}(CO_3)_{15}O_2(OH)_6\cdot 69H_2O$

(23477.507 bits/cell; Olds et al., 2017), and morrisonite, $Ca_{11}(As^{3+}V^{4+}{}_2V^{5+}{}_{10}As^{5+}{}_6O_{51})_2 \cdot 78H_2O$ (13588.350 bits/cell; Kampf et al., 2016). Since both ewingite and morrisonite contain nanoscale clusters, ilmajokite is the most complex with a framework structure and, in terms of its complexity, is very close to paulingite-(Ca), $Ca_5(Al_{10}Si_{32}O_{84}) \cdot 34H_2O$ (11590.532 bits/cell; Passaglia et al., 2001).

Under natural conditions, ilmajokite forms as one of the latest minerals of hydrothermal activity, which includes several stages and a range of precursor phases that precedes the crystallization of the mineral. The extreme complexity of ilmajokite is the result of the combination of a number of factors, including its high chemical complexity and separation of chemically different elements (Na, K, Ba, Ce, Ti, Si) into their own crystallographic sites (the most interesting is the absence of any detectable K-Ba substitution), the presence of polynuclear TPTS clusters of nanoscale size (the diameter of the cluster is around 1.4 nm), condensation of the TPTS clusters into larger four-membered units, the high hydration state, etc. Taking into account the relative simplicity and short times of laboratory experiments, it seems unlikely that similar structural architectures can be produced by targeted synthesis.

Table 37. Chemical composition of ilmajokite (normalized on the basis of O = 109 pfu).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	mean	mean*	mean **
SiO2	48.45	50.00	50.73	49.01	51.32	52.05	49.72	52.38	52.00	52.14	49.47	50.66	49.53	49.53
Al2O3	0.02	0.04	0.03	0.06	0.05	0.04	0.02	0.01	0.02	0.04	0.00	0.03	0.03	0.03
TiO2	21.07	20.84	22.05	20.60	21.27	21.69	21.68	22.49	22.67	21.80	20.03	21.47	20.92	20.92
FeO	0.01	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.03	0.03	0.00	0.02	0.01	0.01
MnO	0.02	0.00	0.02	0.00	0.04	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
MgO	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
CaO	0.10	0.08	0.10	0.09	0.08	0.06	0.07	0.10	0.10	0.10	0.12	0.09	0.10	0.10
BaO	2.98	2.89	2.75	2.52	3.22	3.18	3.15	3.41	3.30	3.00	2.89	3.03	2.80	2.80
Na2O~	7.29	5.18	4.93	6.71	2.66	3.27	3.33	1.37	1.37	0.68	8.22	4.09	6.47	6.47
K2O	1.00	1.26	1.12	1.03	1.21	1.07	1.09	0.97	0.89	0.78	1.20	1.06	1.12	1.12
Nb2O5	0.00	0.07	0.08	0.00	0.05	0.07	0.11	0.00	0.00	0.42	0.00	0.08	0.03	0.03
Ta2O5	0.00	0.19	0.37	0.20	0.00	0.05	0.07	0.05	0.17	0.19	0.00	0.13	0.15	0.15
La2O3	1.89	2.29	2.02	2.17	1.76	2.55	1.83	2.34	2.08	2.41	2.08	2.13	2.09	2.09
Ce2O3	3.36	3.36	3.95	3.42	3.87	3.64	3.23	3.74	3.58	3.28	3.69	3.56	3.56	3.56
Pr2O3	0.05	0.55	0.39	0.52	0.54	0.00	0.20	0.33	0.36	0.41	0.22	0.32	0.35	0.35
Nd2O3	0.86	1.11	1.16	0.90	0.69	0.87	0.62	0.74	1.15	0.63	0.88	0.87	0.98	0.98
Sm2O3	0.03	0.19	0.30	0.03	0.16	0.00	0.00	0.25	0.00	0.19	0.01	0.10	0.11	0.11
Dy2O3	0.28	0.00	0.00	0.00	0.00	0.51	0.01	0.03	0.11	0.00	0.00	0.09	0.06	0.06
ZrO2	0.00	0.00	0.00	0.04	0.03	0.03	0.03	0.00	0.02	0.00	0.06	0.02	0.02	0.02
ThO2	0.56	0.41	0.49	0.48	0.48	0.39	0.46	0.43	0.27	0.54	0.34	0.44	0.46	0.46
Y2O3	0.02	0.02	0.02	0.00	0.06	0.00	0.07	0.00	0.07	0.00	0.00	0.02	0.01	0.01
F	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	0.03	0.03	0.00	0.02	0.01	0.01
H2O**														11.50
Total	87.98	88.50	90.56	87.78	87.51	89.50	85.71	88.80	88.22	86.72	89.25	88.25	88.82	100.32
O=F	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
TOTAL	87.98	88.50	90.55	87.78	87.51	89.50	85.71	88.77	88.21	86.70	89.25	88.25	88.81	100.31
Si	37.338	38.093	37.765	37.703	38.938	38.742	38.418	38.975	38.861	39.357	37.686	38.350	37.718	37.718
Al	0.018	0.035	0.030	0.059	0.042	0.035	0.014	0.007	0.016	0.038	0.000	0.027	0.028	0.028
Σ T	37.356	38.128	37.795	37.762	38.980	38.777	38.432	38.981	38.877	39.395	37.686	38.377	37.746	37.746
Ti	12.212	11.941	12.346	11.917	12.136	12.140	12.601	12.585	12.742	12.377	11.475	12.224	11.979	11.979
Nb	0.000	0.023	0.026	0.000	0.018	0.023	0.039	0.000	0.000	0.142	0.002	0.027	0.010	0.010
Sn4+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Ta	0.000	0.058	0.113	0.062	0.000	0.016	0.021	0.014	0.050	0.059	0.000	0.039	0.047	0.047
Fe3+	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe2+	0.003	0.008	0.015	0.000	0.000	0.000	0.000	0.044	0.018	0.022	0.000	0.010	0.005	0.005
Mn2+	0.015	0.000	0.013	0.000	0.026	0.011	0.000	0.000	0.000	0.017	0.009	0.008	0.007	0.007
Mg	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007	0.007
Zr	0.000	0.000	0.000	0.015	0.012	0.012	0.013	0.000	0.008	0.000	0.024	0.008	0.008	0.008
Na	10.900	7.658	7.114	10.007	3.916	4.719	4.996	1.970	1.986	0.995	12.141	6.007	9.549	9.549
La	0.537	0.642	0.555	0.616	0.492	0.701	0.522	0.642	0.573	0.671	0.583	0.594	0.587	0.587
Ce3+	0.948	0.937	1.076	0.964	1.074	0.991	0.915	1.019	0.979	0.907	1.030	0.986	0.992	0.992
Pr	0.013	0.153	0.105	0.146	0.148	0.000	0.055	0.089	0.098	0.112	0.062	0.089	0.096	0.096
Nd	0.238	0.301	0.309	0.248	0.187	0.231	0.171	0.198	0.306	0.170	0.240	0.236	0.268	0.268
Sm	0.007	0.049	0.077	0.007	0.043	0.000	0.000	0.065	0.000	0.048	0.002	0.027	0.029	0.029
Dy	0.069	0.000	0.000	0.000	0.000	0.123	0.003	0.008	0.026	0.000	0.000	0.021	0.014	0.014
Ca	0.082	0.066	0.079	0.076	0.063	0.048	0.061	0.080	0.076	0.077	0.097	0.073	0.080	0.080
Th	0.098	0.071	0.083	0.083	0.083	0.066	0.080	0.073	0.045	0.093	0.059	0.076	0.079	0.079
K	0.981	1.220	1.060	1.007	1.176	1.012	1.074	0.923	0.847	0.752	1.169	1.019	1.088	1.088
Ba	0.899	0.864	0.801	0.759	0.958	0.926	0.954	0.996	0.967	0.887	0.862	0.898	0.837	0.837

Y	0.009	0.008	0.006	0.000	0.025	0.000	0.031	0.000	0.029	0.000	0.000	0.010	0.005	0.005
F	0.000	0.031	0.055	0.000	0.000	0.000	0.000	0.166	0.068	0.081	0.000	0.041	0.018	0.018
OH														58.463

* average of analyses 1,2,3,4,11. ** average of analyses 1,2,3,4,11 with calculated H2O content to reach observed cation sums and normalized on the basis of 138.23 O pfu.

Table 38. Crystal data and structure refinement for ilmajokite.

Crystal data	
Mr	2445.37
Crystal system, space group	Monoclinic, *C*2/*c*
Temperature (K)	296
a, b, c (Å)	35.908 (5), 27.784 (3), 33.126 (4)
β (°)	96.494 (3)
V (Å^3)	32836 (7)
Z	16
Radiation type	Mo Kα
μ (mm^{-1})	1.79
Crystal size (mm)	0.15 × 0.08 × 0.04
Data collection	
Diffractometer	Bruker Kappa APEX DUO
Absorption correction	multi-scan
No. of measured, independent and observed [I > 2σ(I)] reflections	108441, 21527, 14797
Rint	0.130
Θ max (°)	22.7
(sin θ/λ) max (Å^{-1})	0.543
Refinement	
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$, $wR(F^2)$, S	0.081, 0.264, 0.97
No. of reflections	21527
No. of parameters	1847
No. of restraints	18
H-atom treatment	H-atom parameters not defined w = 1/[σ2(Fo2) + (0.1738P)2 + 608.3564P] where P = (Fo2 + 2Fc2)/3
Δ ρ_{max}, Δ ρ_{min} (e Å^{-3})	1.89, −2.80

Table 39. Table 2 Coordination numbers of cations (CNs), average bond lengths and their variations (Å), and bond-valence sums (BVS, in valence units, v.u.)* for the crystal structure of ilmajokite.

Atom	CN	Bond lengths		BVS*
		average	range	
Ba	10	2.899	2.818-2.968	1.91
K	6, 7	2.816	2.403-3.308	1.03-1.27
Na	3, 5, 6, 7, 8	2.555	1.999-3.022	0.42-1.10
Ce	9	2.543	2.481-2.626	3.00
Ti	6	1.955	1.853-2.105	3.99-4.17
Si	4	1.621	1.512-1.671	3.87-4.27

* calculated using parameters from Gagne & Hawthorne (2015)

Table 40. Topological types of Si tetrahedra in the crystal structure of ilmajokite.

General type	Specific type	Si sites
Q2	Q2Si+Ti	3, 21
	Q22Si	17*, 37*, 38*, 39*, 40*, 41*
	Q22Ti	36
Q3	Q32Si+Ti	2, 8, 9, 14, 19, 29, 33, 35
	Q33Si	5, 13, 24, 25
	Q32Ti+Si	20, 31
Q4	Q42Ti+2Si	1, 4, 6, 12, 15, 16, 18, 22, 23, 26, 27, 28, 32, 34
	Q44Ti	7
	Q43Si+Ti	11, 30
Q5	Q53Si+2Ti	10

* partially occupied sites

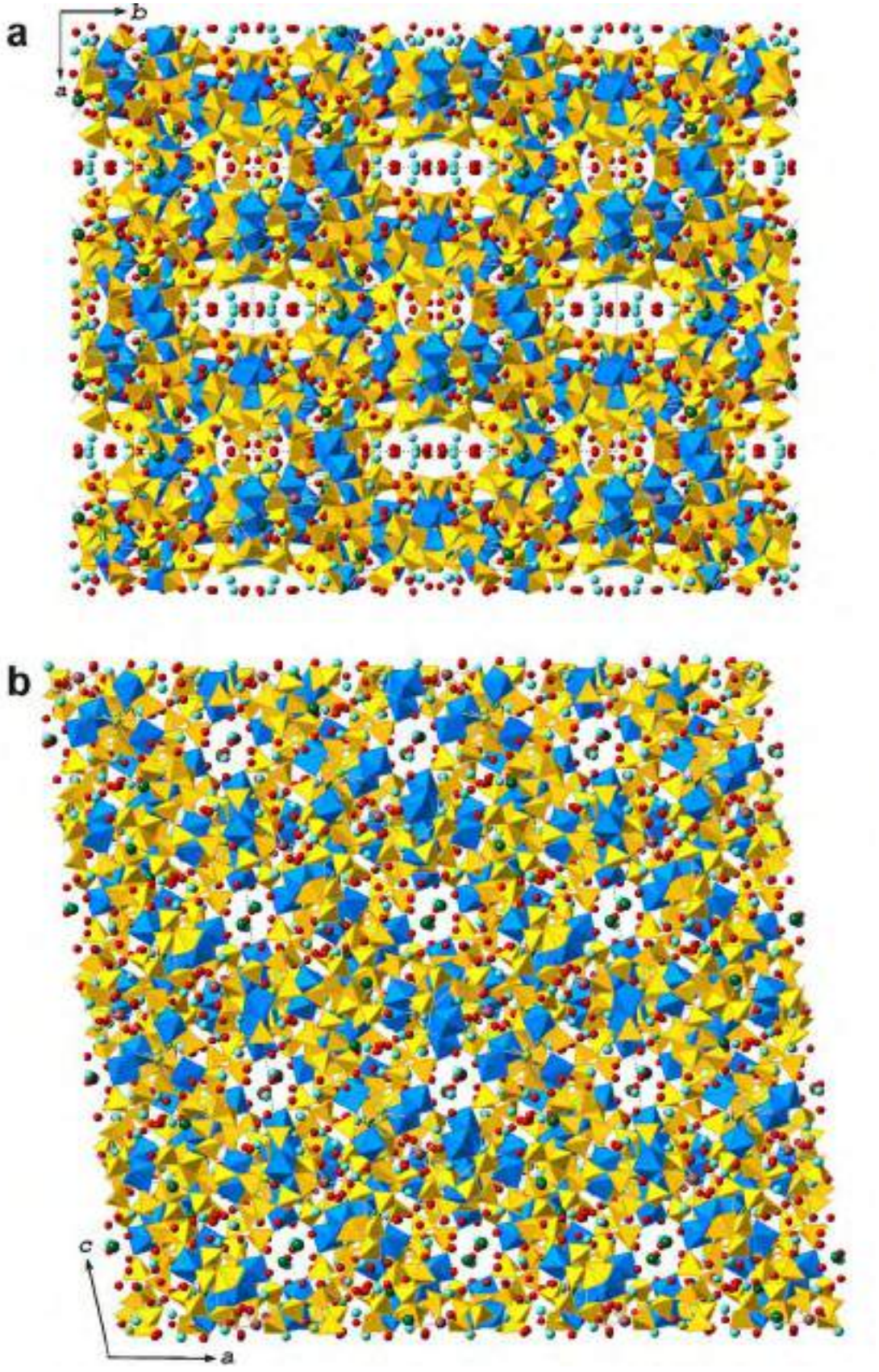


Fig. 26. The projection of the crystal structure of ilmajokite along the *c* (a) and *b* (b) axis. Legend: Si tetrahedra = yellow, Ti octahedra = blue; H2O molecules, Na, K, Ba, and Ce atoms are shown as red, light-blue, green, brown, and orange spheres, respectively.

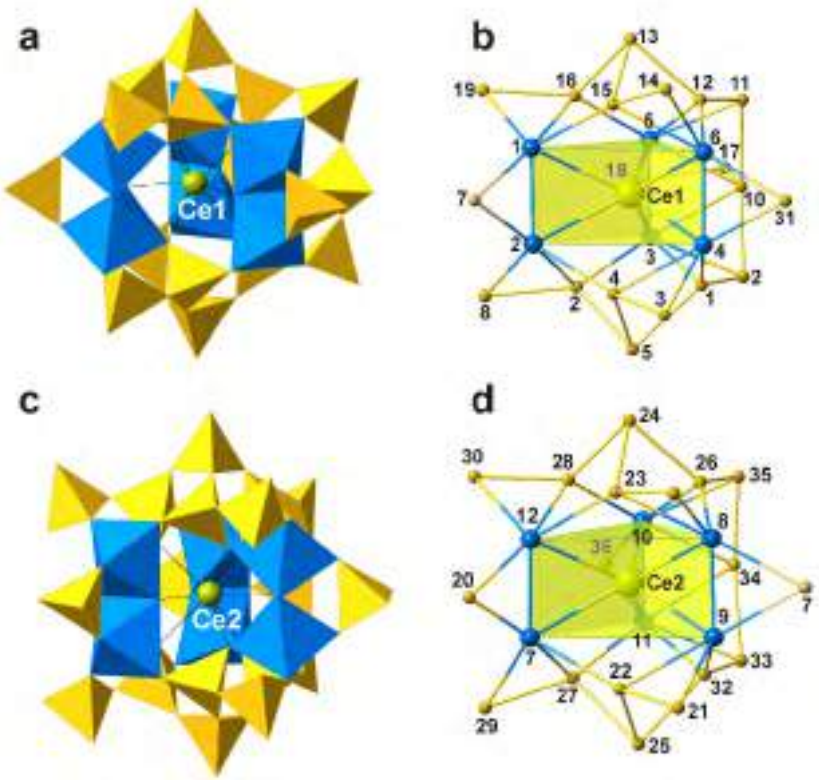


Fig. 27. Trigonal-prismatic titanosilicate (TPTS) clusters in the crystal structure of ilmajokite shown in polyhedral (a, c) and nodal (b, d) representations. The numbering scheme corresponds to the numbering of Si and Ti atoms from the experiment. The Ce-centered Ti6 trigonal prism is highlighted in yellow. Legend as in Figure 26.

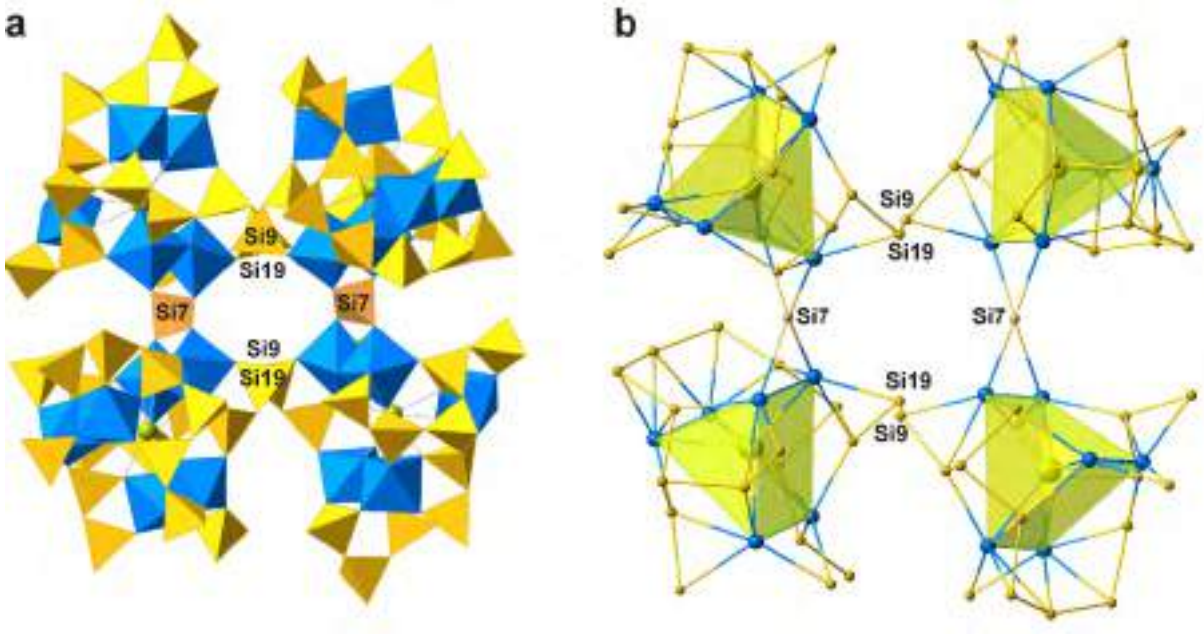


Fig. 28. The four-membered ring of the TPTS clusters shown in polyhedral (a) and nodal representations (b). Legend and numbering scheme are as in figures 26 and 27.

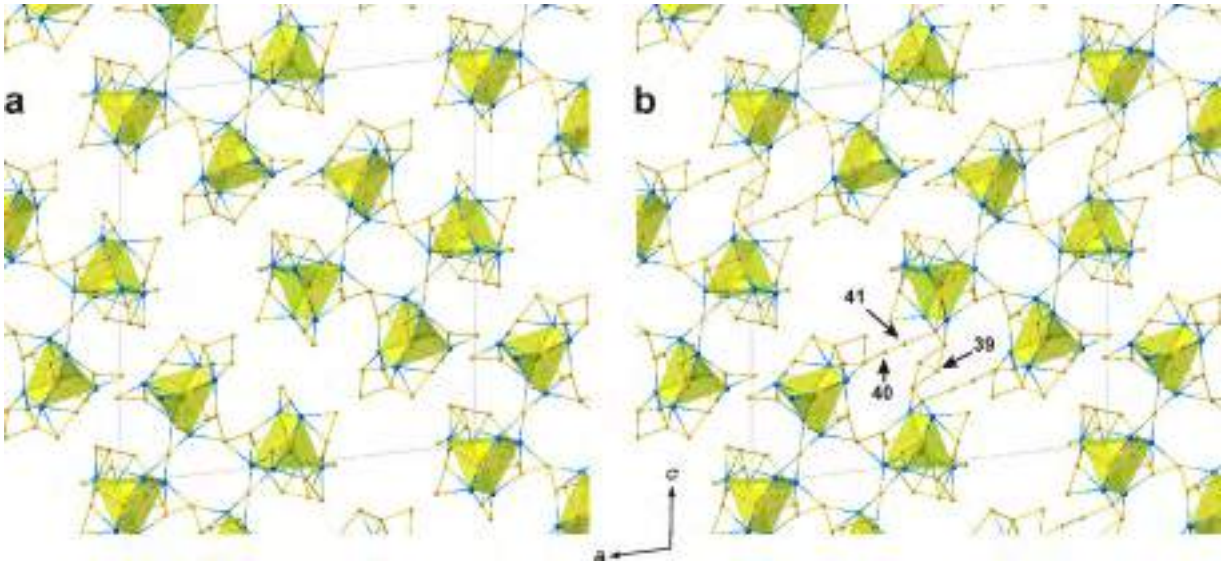


Fig. 29. The arrangement of the four-membered rings of the TPTS clusters within the (010) plane (a) and their linkage through additional Si39, Si40 and Si41 nodes into ribbons (b).

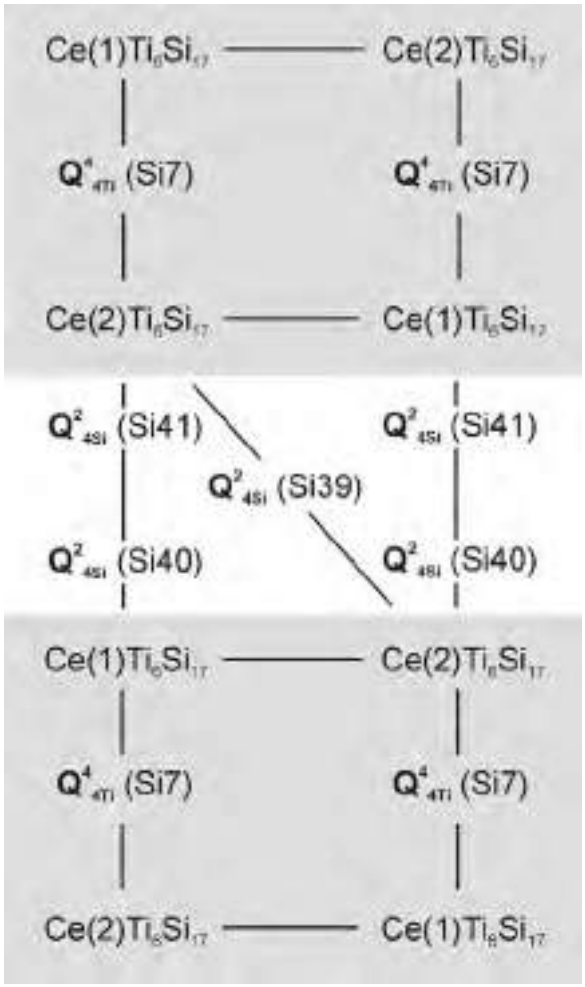


Fig. 30. Schematic representation of the topology of ribbons formed by TPTS ($CeTi_6Si_{17}$) clusters in ilmajokite (four-membered rings are highlighted in grey).

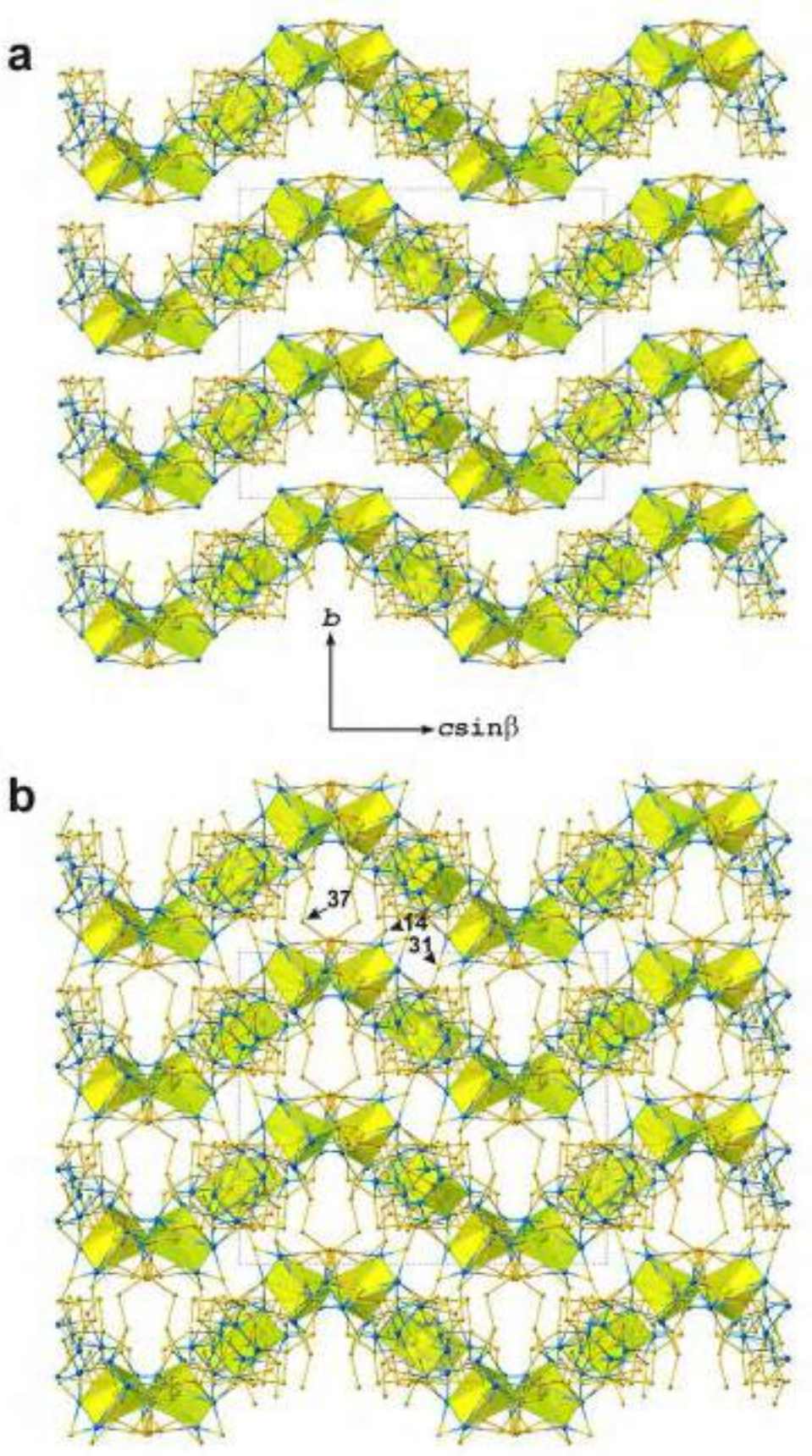


Fig. 31. The arrangement of layers of ribbons of TPTS clusters along the b axis (a) and their linkage into a 3D framework via Si14, Si31 and Si37 nodes (b).

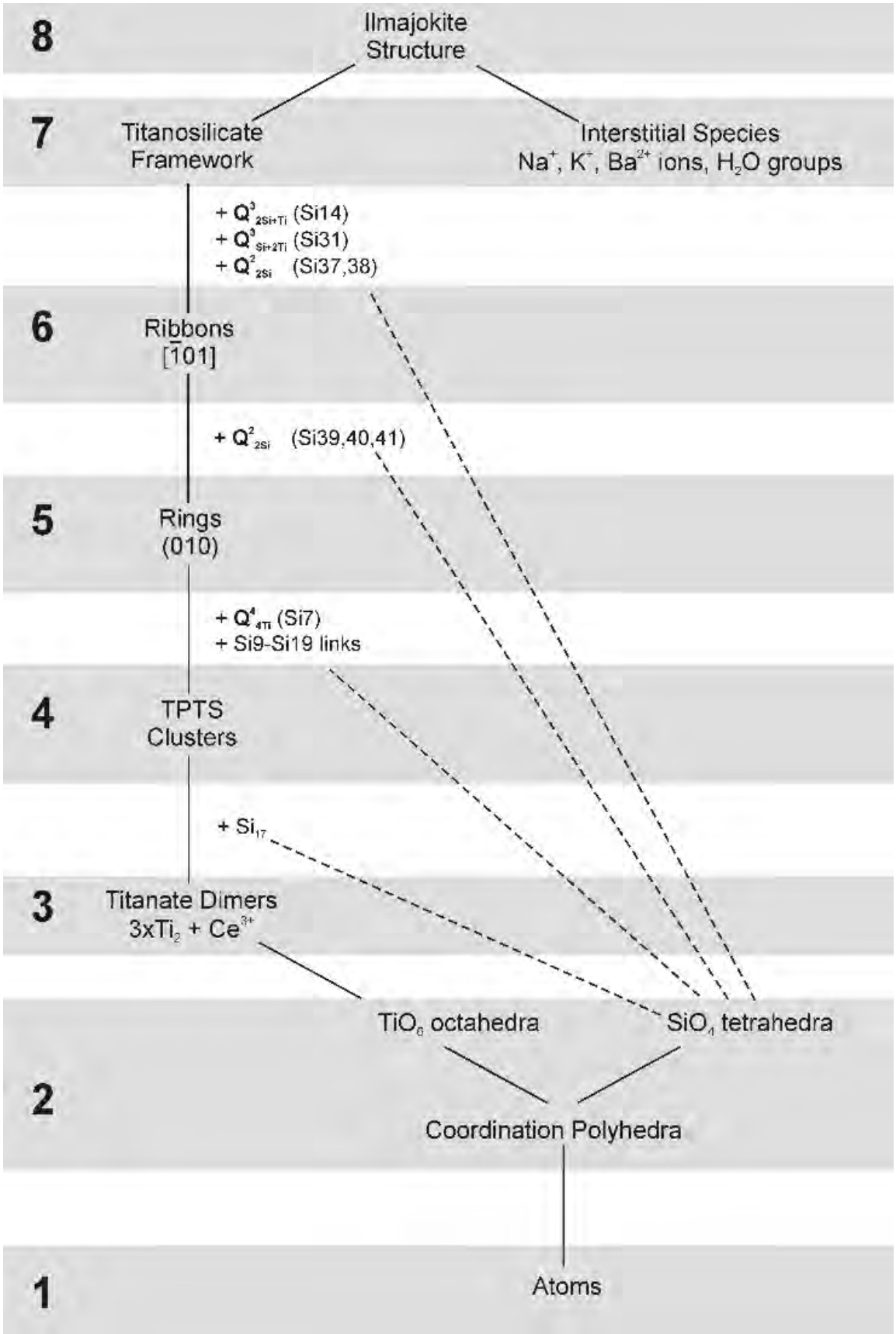


Fig. 32. The hierarchial organization of the crystal structure of ilmajokite separated into eight hierarchy levels (highlighted in grey).

Chapter 3. Influence of cation ordering to the symmetry of mineral

3.1. Cationic ordering of the labuntsovite group minerals

As part of the study of cation ordering in titanosilicates, we studied cation ordering and diffraction features of the labuntsovite group minerals (Zolotarev and Krivovichev, 2005; Zolotarev and Krivovichev, 2006; Zolotarev et al., 2006; Zolotarev and Krivovichev, 2008). Some minerals of this group are characterized by 2-dimensional cation ordering in *C*-*D* sites (leading to a doubling of parameter *c*) and formation of a superstructure, which is fixed by the presence of additional weak reflections in the diffraction pattern. At the same time, analysis of the features of diffusion scattering of these reflections allows estimate the degree of *CD* ordering.

Firstly, labuntsovite was found and described in 1925 by A.N. Labuntsov within Khibiny alkaline massif of Kola peninsula (Labuntsov, 1926). The first studies shown that mineral is close to elpedite, but contents of Ti essentially above, then Zr. The first detailed study of labuntsovite group minerals (LGM) was carried out in 1955 (Semenov and Burova, 1955). In 1970 - 1980th years the first structural and mineralogical works were published (Shlukova et al., 1965; Kapustin and Semenov, 1964; Bulah and Evdokimov, 1973). From the mid-nineties to the present day, a large number of articles have been published devoted to the study of LGM (Rastsvetaeva 1998, 2002; Horvath e. al., 1998; Pekov et al., 1999; Chukanov et al., 1999; Khomyakov et al., 1999; Ferraris et al., 2000; Niedermayer et al., 2002; Chukanov et al., 2003). LGM are widespread in the hydrothermal rocks of many alkaline massifs of the world (Chukanov et al., 2003). Currently, a large number of natural and synthetic compounds are belonging to the labuntsovite family. LGM are interesting also from the technological point of view: the use of synthetic labuntsovite-like phases as sorbents (Rocha et al., 1996a; Rocha et al., 1996b; Bortun et al., 1999; Pekov et al., 2002).

Labuntsovite group minerals belong to the class of natural microporous-framework titanosilicates of complex composition with the general formula $A_4B_4C_4D_2M_8(Si_4O_{12})_4(OH,O)_8{\cdot}nH2O$, where *A* = Na; *B* = K, Na; *C* = K, Ba; *D* = Mn, Fe, Mg, Zn; *M* = Ti, Nb (Chukanov et al., 2003).

The structure of the labuntsovite group minerals is based upon a mixed-type framework in which endless chains of corner-sharing titanium or niobium octahedra are linked together in two directions by $[Si_4O_{12}]$ rings. The framework contains zeolite-like cavities and channels that occupied by alkaline and alkaline-earth cations and water molecules, or vacant to varying

degrees. In the structure of monoclinic members of this group, chains of (Ti, Nb)-octahedra are “corrugated” in the (001) plane and curved in the (010) plane and can be cross-linked by additional octahedra (*D*-position) (fig. 33a).

All known labuntsovite group minerals can be divided into two subgroups according to their symmetry: monoclinic and orthorhombic. At the same time, the structures of a sufficiently large number of mineral species of the labuntsovite group are based on the same tetrahedral-octahedral framework. The symmetry of the ideal framework for the minerals of the labuntsovite group is described by the space group *Cmmm* (fig. 34). However, now any mineral of this group where such symmetry would be realized is not known. Figure 35 shows the relationships between the structural types of labuntsovite group minerals. The orthorhombic members described by the space group *Pbam*, which is a subgroup of *Cmmm*. The transition from *Cmmm* to *Pbam* occurs without changing of the unit cell, but with the loss of a number of symmetry elements (Zolotarev and Krivovichev 2006). The main reason for the loss of a number of symmetry elements is a distortion of the octahedral coordination of titanium caused by electronic effects (Kunz and Brown 1995). Monoclinic members described by the space groups *C*2/*m* and *Cm*. In this case, the symmetry also decreases in comparison with the ideal symmetry *Cmmm* (Zolotarev and Krivovichev 2006). The main reason for the lowering of the symmetry of monoclinic minerals is the presence in their structures of additional *D*-octahedra (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg, Zn)O_6, linking the chains of titanium octahedra (Chukanov et al., 2003).

Monoclinic members are usually described within the space group *C*2/*m*. In addition, there are monoclinic minerals of the labuntsovite group with double parameter *c* and with two possible space groups *C*2/*m* or *I*2/*m* - these are the so-called “ordered labuntsovites” (Golovastikov 1976; Armbruster et al., 2004; Organova et al., 2008; Zolotarev et al., 2006). The ordering is associated with the phenomenon of alternative isomorphism at the *C*–*D* positions. Small divalent cations (Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg, Zn) enter to the octahedral position *D* in the form of a complex with water, while the water molecules located in the *C* sites. This is possible only if position *C* is vacant. The synchronous entry of K, Ba into position *C* and Mn^{2+}, Fe^{2+}, Mg, Zn in *D* would lead to a too short distance K (Ba) - $R^{2+,}$ which is difficult due to the action of the Coulomb repulsion force, which leads to the phenomenon of alternative isomorphism (Chukanov and et al., 2003; Zolotarev et al., 2006). Most likely, the cationic C–D ordering in the LG minerals is caused by the thermodynamic regime of their formation. The paralabuntsovite-Mg with a doubled *I*-cell was found in low-temperature sodium carbonate deposits of the Green River Formation (Trona Mine, Wyoming, United States) (Milton et al., 1958). As in pyroxenes and vesuvianites, the cationic ordering in labuntsovites is a typomorphic feature that may be used for the reconstruction of PT conditions of hydrothermal mineral formation.

Previously we first described crystal structure of LGM where a similar *C*–*D* cation ordering is observed (Zolotarev et al., 2006). The reconstruction of the h0l sections of the reciprocal diffraction space (fig. 36) for this mineral indicate the presence of sharp Bragg reflections that doubled the parameter *c* compared to the "ordinary" monoclinic members of LGM as well as extinction rules that relate to the *I*2/*m* space group. All previously studied members of the LGM differ in the disordered arrangement of cations at *C* and *D* positions, while the structure of the studied mineral is the first example of *C*-*D* cation ordering. The ordering is accompanied by the splitting of *C* and *D* positions into different by occupancies *C*1 and *C*2 and *D*1 and *D*2 positions (pairs *C*1-*D*1 and *C*2-*D*2 are mutually exclusive; only one of the two positions can be occupied by cations). It should be noted that in the case described previously (Zolotarev et al., 2006), the ordering has incomplete character, as indicated by the diffuse «tails» accompanying the sharp Bragg reflections that doubled the parameter *c* (fig. 36 a-c).

The model of cation ordering in LGM can be constructed based on the analysis of both ordered samples (Zolotarev et al., 2006) and the diffuse features of the diffraction pattern. Figures 36b-c show two identical sections 001 of labuntsovite crystals with varying degrees of cation ordering. In both cases, the formation of superstructures is mapped by the presence of Bragg reflections (in a disordered labuntsovite this section would be simply empty). However, in the first case (fig. 36b), diffuse scattering is practically absent, while in the second (fig. 36c), the bifurcation of the reflections and the presence of diagonal bands connecting adjacent Bragg reflections are clearly visible. Thus, the diffuse pattern has a two-dimensional character, which indicates a one-dimensional character of disordering in direct space. To interpret these features, the following model can be proposed. The structure of labuntsovite is divided into blocks ~ 7 * 7 * 6 $Å^3$ in size. The disordered labuntsovite cell contains 4 such blocks, with presence of *C*-*D* cations in only two of them which located diagonally *ab* cells (*C*-*D* blocks). The remaining two blocks will remain empty from *C*-*D* cations. Translation the cell by **a** and **b**, we get one layer of the structure that will resemble a chessboard (Krivovichev et al., 2008, fig. 33a-c). The growth of the structure in the direction of the *c* axis will be determined by the overlapping of such layers, with the *C*-*D* blocks being located above the *C*-*D* blocks, and the empty blocks - above the empty ones. The complete structure will thus be a staggered alternation of columns of *C*-*D* blocks and columns of empty blocks.

Thus, a fully ordered labuntsovite (a subgroup of paralabuntsovite, *I*2/*m* unit cell with doubled parameter *c*) will have *CDCD* alternation along the *c* axis. Moreover, in the *ab* plane, each *C*-block will diagonally border on four adjacent *D*-blocks and vice versa. The degree of correlation between *C* and *D* blocks determines the formation of superstructures and the presence

of diffuse scattering, while fully ordered minerals do not show diffuse scattering in the *ab* plane (fig. 33d). If there is no correlation of blocks, then the structure is completely disordered. However, there is a third option — ordered labuntsovite with typical diffuse scattering (Armbruster et al., 2004). In this case, *CDCD* alternation along the *c* axis also exists, but within the *ab* plane, each block *C* will diagonally border on four adjacent *C* blocks but not *D* (fig. 33e); and in this case we have a partially ordered mineral. In such structures, the correlation between the *C*-*D* blocks decreases, which leads to diffuse scattering in the *ab* plane. In this case, the mineral with the doubled parameter *c* is described within the space group *C*2/*m* and belongs to the organovaite subgroup.

The proposed “tiled” model allows us to explain not only three types of ordering, but also the features of diffuse scattering. 1. Both ordered models imply full *C*-*D* ordering within columns parallel to [001]. Diffuse scattering there is exclusively in the (001) plane. 2. With strong diagonal correlations, diffuse scattering is weak or absent, with weak correlations it is expressed as the presence of diffuse bands forming a kind of lattice (fig. 36c). The arrangement of these bands in the reciprocal space corresponds to the diagonal neighborhood of the *C*-*D* blocks in the (001) plane in the direct space. With strong correlation, each *C* block tends to be surrounded by *D* blocks and vice versa, with weak correlation, the block correlation is breaked. The degree of disturbance is expressed in diffuse scattering intensity.

As has been repeatedly shown, titanosilicate frameworks in minerals are characterized by considerable flexibility. When the crystal grows, the entry of the *C* cation into the cavity of the structure should be accompanied by a sufficiently sensitive framework distortion, and therefore, the entry of the *D* cation into the adjacent *C*-*D* block will be preferable. The most energetically favorable structure will be a fully ordered superstructure with an *I*-cell, corresponding to a completely ordered distribution of extra-framework cations. Obviously, for its formation, there should be “soft” conditions - those under which thermal vibrations of the framework do not suppress local distortions associated with the *C*-*D* isomorphism. This is only possible under conditions of low growth temperatures.

In 2008, the International Commission on New Minerals and Mineral Names approved a new mineral from the labuntsovite group - burovaite-Ca: Ti member of the Ca-dominant (in the octahedral position *D*) minerals of this group, in the study of the structure of which the author directly participated (Azarova et al., 2009).

In addition, based on a generalization of the previously obtained crystal chemical data, we have developed a simplified nomenclature scheme for the labuntsovite group minerals. To date, within the labuntsovite group there is a rather complicated situation with the assignment of one or another sample to a specific mineral species, which is associated with the complexity of

the chemical composition and the presence of different crystal-chemical sites (which are important for the name of the mineral species) that can be occupied by atoms of the same sort. In this regard, a simplified nomenclature scheme for the labuntsovite group minerals was developed, according to that one or another sample of monoclinic members of the labuntsovite group can be attributed to one of 4 subgroups, based on its chemical composition and basic understanding of the crystal chemical features of the labuntsovite group minerals without resorting to a detailed study of crystal structure (Zolotarev, 2007).

According to the nomenclature principles of the labuntsovite group, approved by the Commission on New Minerals and Mineral Names (Chukanov et al., 2002), currently group consists of eight subgroups - one orthorhombic (nenadkevichite subgroup) and seven monoclinic subgroups (labuntsovite, lemmleinite, paralabuntsovite, kuzmenkoite, organovaite, vuoriyarvite, gutkovaite). To name the mineral species belonging to monoclinic subgroups, a system similar to the nomenclature of rare-earth minerals and zeolites, which is based on a combination of the root name and the species modifier, has been adopted. As the latter, the chemical symbol of the cation is used, which dominates at the key structural position (Chukanov et al., 2002).

At the same time, mineral species get different root names if at least one of the following conditions is fulfilled: 1) they belong to different structural types; 2) differ in the type of dominant cation in positions *A*, *B* or *M*; 3) they differ in the type of alternative position (*C* or *D*), the total occupancy of which with cations is more than 50%.

Figure 36 shows the simplified nomenclature scheme that we offer. The first step in this scheme is to determine the occupancy of the *D* position: if the occupancy is > 1, then we are dealing with *D*-occupied minerals, if < 1 - with *D*-vacant ones. The second step is to determine the predominant cation in the *M* site: Ti or Nb. Thus, there are only four monoclinic members: labuntsovite, lemmleinite, organovaite, vuoriyarvite. Species modifiers are added to the root names: 1) the total dominant cation at positions *A*, *B*, and *C* — position *A'*— is added as the first species modifier; 2) the second species modifier is the dominant cation in position *D* (for *D*-occupied minerals) D. As a result of the combination of these operations, there are four monoclinic, at the base of each subgroup are four base minerals: labuntsovite - *A'D*, lemmleinite - *A'*, organovaite - *A'D*, vuoriyarvite - *A'*.

It is worth noting that the orthorhombic members of the LGM do not have additional *D* positions, therefore, only the *M* position is considered. Respectively there are only the Ti-dominant (korobitsynite) and Nb-dominant (nenadkevichite) minerals.

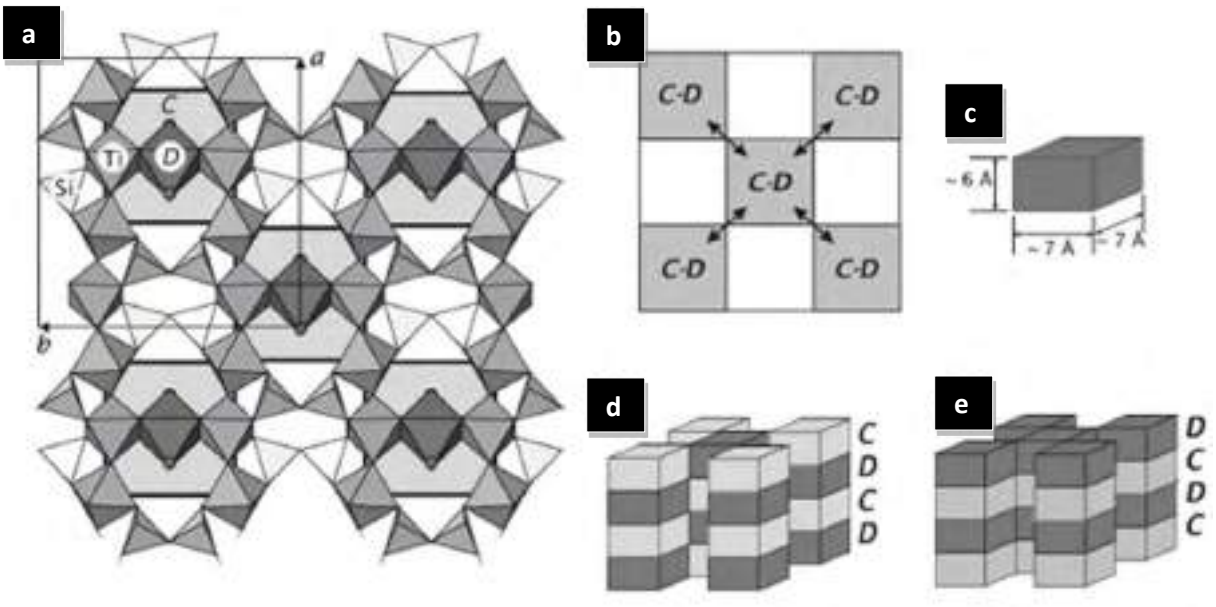


Fig. 33. The crystal structure of mineral from the labuntsovite group, in projection onto (001) and its *C-D* blocks (a); arrangement of *C-D* blocks in the layer (arrows indicate the directions of correlations) (b); dimensions of an individual block (c); fully ordering *C-D* arrangement (d); partially ordering *C-D* arrangement (e).

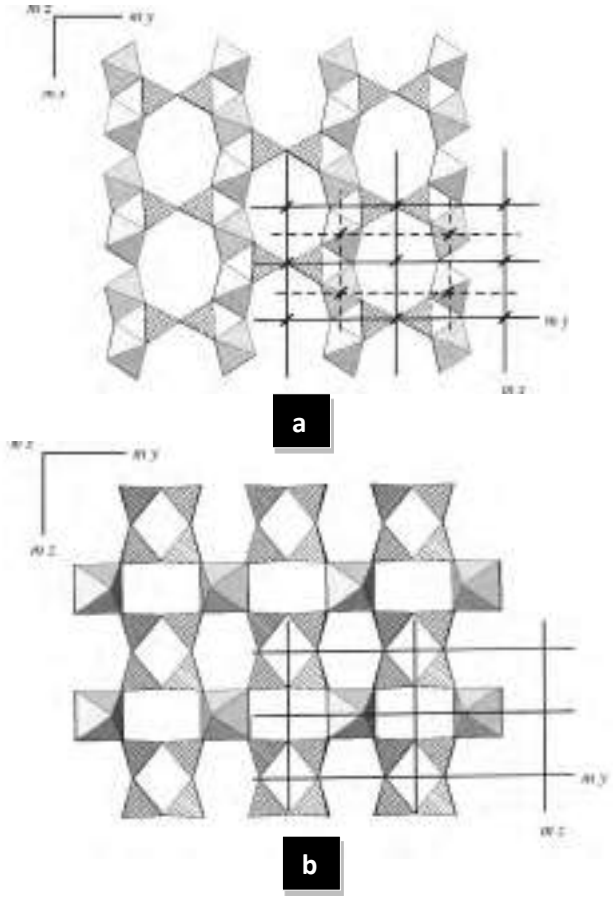


Fig. 34. The ideal framework of LGM (sp. gr. *Cmmm*): a – plane (001); b – plane (100).

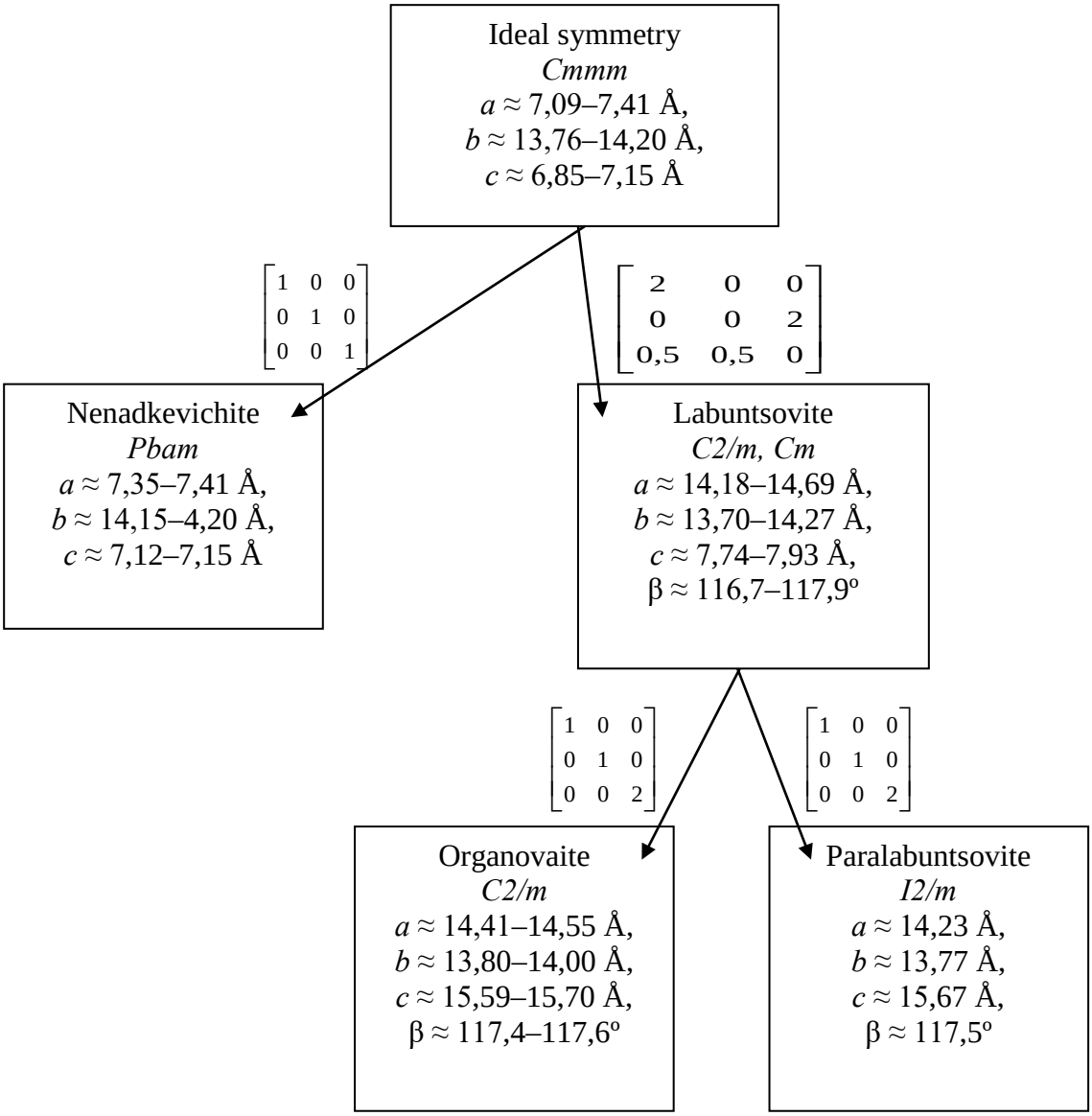


Fig. 35. Symmetry of the LGM.

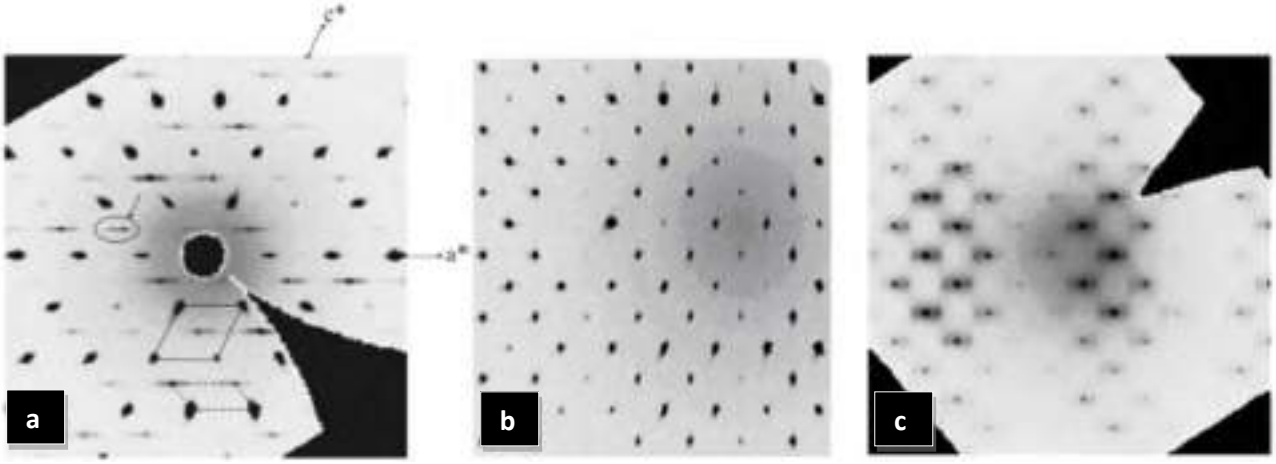
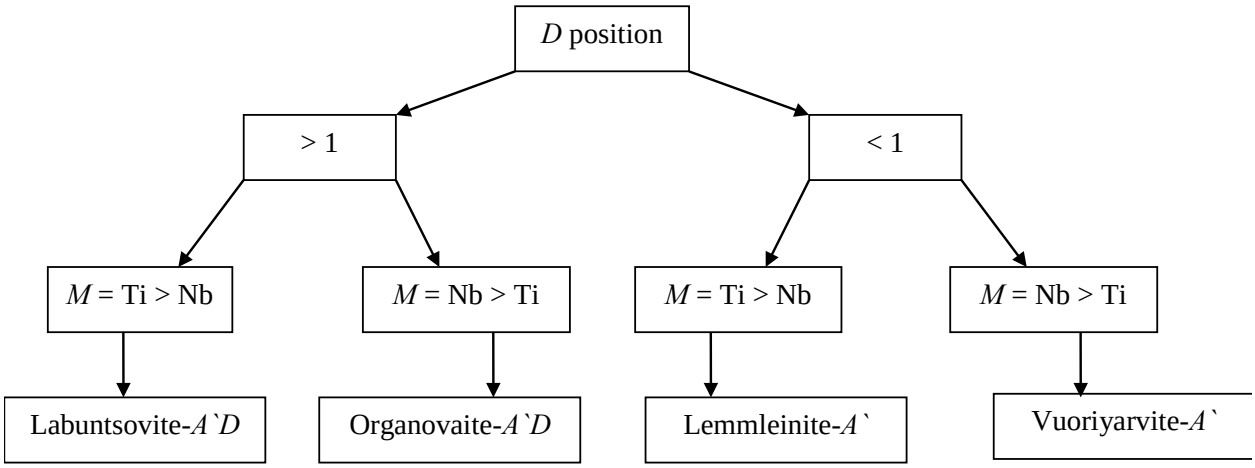


Fig. 36. The reconstructed section of the reciprocal space of highly ordered members of LGM: (a) section (010) - reflections of the superstructure are indicated by an arrow; (b) and (c) sections (001) obtained from different crystals, with absence (b) and presence (c) of diffuse scattering.

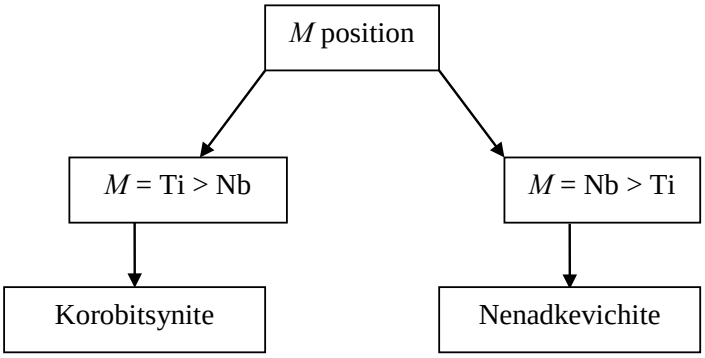
Monoclinic LGM



D = (Mn, Mg, Fe, Zn)

A` = (*A*+*B*+*C*) = (Na, K, Ba, Ca, Sr)

Orthorhombic LGM



D and *C* sites are absent

Fig. 37. Nomenclature scheme of monoclinic and orthorhombic minerals of the LGM.

3.2. Nomenclature of the lovozerite group

The minerals of the lovozerite group are accessory minerals of nepheline syenites, first discovered and described in detail in the 40-60s of the last century in the Lovozero, Khibiny and Ilimaussaq massifs (Gerasimovsky, 1939; Semenov and Razin, 1962; Kapustin et al., 1973; Dano and Sorensen, 1959). In 1960, the crystal structure of lovozerite was first studied (Ilyukhin and Belov, 1960), which later became the first member of a whole family of the same name minerals - titanium and zirconium silicates. There are trigonal, orthorhombic and monoclinic lovozerite group minerals. The general crystal chemical formula is: $A_3B_3C_2M[Si_6O_{18}]$, where *A* = Na, H_2O; *B* = Na, H_2O; *C* = Mn, Ca, Na; *M* = Ti, Zr, Fe^{3+}. The framework of the crystal structures of the lovozerite group minerals consists of six-membered rings of SiO_4, $[Si_6O_{18}]$ (fig. 38), connected with isolated *M*-octahedra, which are face-connected with *C*-octahedra. Intraframework positions *A* and *B* are occupied by Na and water molecules (fig. 39; Ilyukhin and Belov, 1960; Chernitsova et al., 1975; Fischer and Tillmanns, 1983).

A first review of the structures of the lovozerite group was due to Chernitsova et al. (1975) who proposed an elegant and general approach to their visualization. According to Chernitsova et al. (1975), the structures of the lovozerite family can be described as derived from double 4-membered ring (4-MR) of silicate tetrahedra. The ideal double 4-MR has a cubic symmetry *m3m* with an inversion center in the center of the ring (fig. 40). Elimination of two tetrahedra related by the inversion center results in a single 6-MR in chair conformation (fig. 38). This ring possesses a three-fold rotation axis running through its center. All structure of the lovozerite-group minerals can be considered as based upon pseudocubic modules centered at the midpoint of the 6-MR. The *M*, *A*, and *B* cations are located at the border of the module, whereas C cations are inside the module and approximately replace the 'missing' SiO_4 tetrahedra. The pseudocubic module has an average edge of 7.5 Å and rhombohedral symmetry *-3m*. In the structures of lovozerite-group minerals, the pseudocubic modules are stacked in different ways to produce various structures (Zolotarev et al., 2008; Krivovichev, 2015).

It should be noted that today there is an ambiguous situation with the choice of space group for the trigonal members of the lovozerite group. Thus, different researchers proposed different space groups: from *P*-3 (Yamnova et al., 2003) to *R*-3*m* (Voronkov et al., 1979) (table 41). According to our data of structural refinement of trigonal minerals of this group of different composition, as a rule, the *R*-3*m* group is the most adequate space group, which is confirmed by good values of the refinement parameters (Zolotarev et al., 2008).

Nomenclature of minerals of the lovoserite group has been developed on the basis of the previously obtained detailed experimental data on chemical compositions and the refinement of crystal structures (Pekov et al., 2009). The rules of definition of a mineral species of the

lovozerite group based on the well-known “dominant-constituent rule” called the “50% rule”, as well as the rules for calculating empirical formulas of minerals are proposed.

Thus, we propose to distinguish three different subgroups in the lovozerite group:

1) the zirsinalite-lovozerite subgroup that includes combeite, kapustinite, kazakovite, litvinskite, lovozerite, tisinalite, and zirsinalite;

2) the koashvite subgroup that includes koashvite;

3) the imandrite subgroup that includes imandrite.

The inclusion of two minerals in the name of the zirsinalite-lovozerite subgroup reflects existence of two kinds of members of this subgroup with different degree of occupancy by Na atoms of sites in the structure channels:

a) cation-saturated (kapustinite, kazakovite, and zirsinalite with ideally 6 apfu Na in the formula based on Si_6 and combeite with 5 apfu = ($Na_{3.5}Ca_{1.5}\square$);

b) cation-deficient (litvinskite, lovozerite, and tisinalite with ideally 3 apfu Na) – table 41.

Representatives of these three subgroups can easily be distinguished on the basis of the powder X-ray diffraction patterns and optical properties (Khomyakov, 1990, 1995). These characteristics are important diagnostic tool in the case when chemical composition determination seems insufficient for assignment of a mineral to one of these three subgroups (*e.g.*, for the intermediate members of the kazakovite–koashvite solid-solution series).

The general formula of the lovozerite-group minerals is $A_3B_3C_2MSi_6O_{12}O_{6-x}(OH)_x \cdot nH_2O$, with $0 \le x \le 6$, $n = 0–1$.

Species-forming constituents in lovozerite-group minerals are:

M: tetra-, tri- or bivalent cations Zr, Ti, Fe^{3+}, Ca; (Zr-, Ti- and Fe-dominant minerals can form continous solid-solution series: Pekov, 2005);

C: in minerals with M^{4+} and M^{3+}: bivalent cations Ca or Mn^{2+} plus vacancy (□); in combeite with M^{2+}: Ca ≈ Na;

A: Na (in combeite: Na ≈ Ca);

B: Na, □.

Cation-saturated members of the lovozerite group.

For “non-defect” lovozerite-type phases, *i.e.*, those with all cation sites fully occupied, with a tetravalent cation in the *M* octahedron, only monovalent cations can be present in the *A*, *B* and *C* sites due to charge constraints: $A^+_3B^+_3C^+_2M^{4+}Si_6O_{18}$. An example of such a compound is synthetic $Na_8Sn^{4+}Si_6O_{18}$ (Zayakina *et al.*, 1980; Safronov *et al.*, 1980). If low-valent cations occupy the *M* octahedron, then bivalent cations can be present in the *C* sites, even when all sites

are completely occupied. Such “non-defect” synthetic lovozerite-like compounds do also exist: $Na_6Cd_3Si_6O_{18}$ (Simonov *et al.*, 1967), $Na_5(Mn,Na)_3MnSi_6O_{18}$ (Otroshchenko *et al.*, 1973), $Na_6Mn_3Si_6O_{18}$ (Pushcharovsky *et al.*, 1976), $Na_6Ca_3Si_6O_{18}$ (Ohsato *et al.*, 1985), and $Na_5(Na,Ca)_2(Nd,Ca)_2Si_6O_{18}$ (Tamazyan and Malinovskii, 1989).

All lovozerite-group minerals are characterized by structures with vacancies in the *B* and/or *C* sites (both sites may be up to 100% vacant), and sometimes also in the *A* site (partial occupancy), *i.e.*, $(A+B+C+M) < 9$ *apfu* in all studied natural samples.

If the *M* site is occupied by a tetravalent cation (Zr, Ti) and the *A* and *B* sites are fully occupied by Na (6 *apfu*), then no more than 50%-occupancy of the *C* site by bivalent cations (Ca, Mn^{2+}) is possible as a result of: 1) general charge constraints, and 2) local steric constraints due to the cation-cation repulsion in the cluster of face-connected *M* and *C* octahedra where the *M* and *C* cations are located within a short distance of ~ 3.2 Å (fig. 41) (Pyatenko et al., 1999).

All structural data on lovozerite-group minerals with M^{4+} (Voronkov et al., 1979; Pudovkina et al., 1980; Malinovskii et al., 1993; Yamnova et al., 2001a,b, 2003, 2004; Zolotarev et al., 2008) are in agreement with this conclusion. A surplus of bivalent cations (over 1 *apfu*) in the *C* site can only be present in the case of a corresponding degree of substitution in the *M* site of a tetravalent cation by a trivalent cation (koashvite: Chernitsova et al., 1980b) or Na location in the *C* octahedron (*e.g.*, for anhydrous minerals, the hypothetic end-member $Na_6Na_2M^{4+}Si_6O_{18}$ could be supposed). Unlike the *C* site, the *A* and *B* sites in such cation-saturated lovozerite-group minerals are fully or almost fully (90–100%) occupied by Na (Voronkov et al., 1979; Chernitsova et al., 1980a,b; Pudovkina et al., 1980; Yamnova et al., 2004; Zolotarev et al., 2008).

The end-member formulae of cation-saturated minerals with species-forming M^{4+} and C^{2+} cations are thus as follows: kazakovite – $Na_6MnTiSi_6O_{18}$, koashvite – $Na_6CaTiSi_6O_{18}$, and zirsinalite – $Na_6CaZrSi_6O_{18}$. The end-member formula of kapustinite, a cation-saturated mineral with Zr in the *M* site and a vacant *C* site, is: $Na_6ZrSi_6O_{16}(OH)_2$. If the *M* site is occupied by a trivalent cation (Fe^{3+}) and the *A* and *B* sites are fully occupied by Na (6 *apfu*), then maximally 1.5 bivalent cations can be located in the *C* site. The end-member formula of imandrite is thus: $Na_6Ca_{1.5}Fe^{3+}Si_6O_{18}$. In combeite, the *M* site is occupied by the bivalent cation Ca, the *C* and *A* sites are occupied by Ca and Na together, and the *B* site occupancy by Na is approximatively 2/3. The studied samples of two structural modifications of combeite are slightly different in their Na:Ca ratio in the *A* site: Ca > Na in the modification with space group *R*-3*m*, whereas Na > Ca in the modification with $P3_121$ (Fischer and Tillmanns, 1983, 1987).

Cation-deficient members of the lovozerite group (zirsinalite-lovozerite subgroup) and their nature.

Besides the minerals discussed above, having their *A* and *B* sites fully or almost fully occupied by cations, the zirsinalite-lovozerite subgroup includes members with halved Na contents, namely lovozerite, litvinskite and tisinalite (table 41). In these minerals, charge balance is controlled by the $O^{2-} \leftrightarrow (OH)^{-}$ substitution.

Note, however, that in all known synthetic lovozerite-type compounds the sum of the *A* and *B* cations is 6 *apfu* (i.e. all *A* and *B* sites are fully occupied), except in $Na_4Ca_4Si_6O_{18}$ (Ohsato et al., 1986) which contains 5 *apfu* (Na+Ca), due to the vacancies in the *B* site. There are no synthetic lovozerite-type phases with lower occupancies of the *A* and *B* sites.

Chernitsova et al. (1975) and Pyatenko et al. (1999) have demonstrated a strong violation of local charge balance on "pendent" vertices of Si tetrahedra if they are occupied by O^{2-} in lovozerite-type structures: they are characterized by a significant surplus negative charge that can be balanced through the $O^{2-} \leftrightarrow (OH)^{-}$ substitution. According to Chernitsova et al. (1975), the minimum number of two (OH) groups per Si ring is needed for the structure stabilization. The absence or the insufficient amount of (OH) groups is thus the main cause for the unstability of cation-saturated members of the group under atmospheric conditions (*i.e.*, in the presence of water). The process of their quick alteration is hydration with loss of some Na, according to the following generalized scheme: $Na^{+} + O^{2-} \rightarrow (\square,H_2O)^{0} + (OH)^{-}$.

The zeolite-like character of the structure and protonation of "pendent" vertices of Si tetrahedra causes an easy transformation of cation-saturated lovozerite-group (first, zirsinalite-lovozerite subgroup) members to cation-deficient ones. The initial symmetry of the framework part of the structure usually remains the same, whereas the symmetry of the full structure may may change. In the latter case, reduction of symmetry usually results in a non-equal distribution of residual Na, vacancies and water molecules among the structural sites. There are no indications that cation-deficient members of the lovozerite group could be formed as primary phases, skipping the initial stage of their cation-saturated forms, in support of the conclusion by Khomyakov (1990, 1995) that all cation-deficient lovozerite-group minerals are only secondary phases. They form as the result of partial loss of Na from primary cation-saturated minerals coupled with the $O^{2-} \leftrightarrow (OH)^{-}$ substitution. In Nature, this transformation occurs in low-temperature hydrothermal or supergene systems.

All results of structural studies of lovozerite, litvinskite and tisinalite (Ilyukhin and Belov, 1960; Malinovskii et al., 1993; Yamnova et al., 2001a,b, 2003; Zolotarev et al., 2008) show that the *B* sites in these minerals are vacant (or contain a few H_2O molecules), whereas the *A* sites are fully or significantly (> 50%) occupied by Na. Indeed, the *B* sites located in the broad zeolitic channels (fig. 40) are most favourable for cation leaching. The compositions of the cation part of the framework, *i.e.*, the contents of Si and the *M* and *C* cations, remain invariable

or change very slightly: cation-deficient minerals inherit these from their cation-saturated precursors.

Thus, lovozerite, litvinskite, and tisinalite have been defined as the *B*-vacant analogues of zirsinalite, kapustinite and kazakovite, respectively.

Calculation scheme for empirical formulae.

Taking into account the crystal-chemical features of lovozerite-group minerals discussed above, the optimal and complete calculation scheme for their empirical formulae from chemical data only (including electron-microprobe data, without determination of Fe valencies and water contents) is as follows:

1) the calculation is based upon Si+Al = 6 *apfu*;

2) Zr, Ti, Nb, and Hf are placed into the *M* site; if their sum is < 1.00 *apfu*, then Fe^{3+} should be added; if the sum of all these constituents is still < 1.00 *apfu*, then place Mg, Mn (as Mn^{2+}) and eventually Ca in the *M* site;

3) the rest of Ca, Mn, Mg and Fe should be placed into the *C* site (if the Fe valency is unknown, then consider Fe in the *C* site as Fe^{2+});

4) Na and K, Sr, Y and *Ln* should be placed into the *A* site; the maximum number of cations in the *A* site is 3.00 *apfu*;

5) the rest of Na should be located in the *B* site;

6) calculate the total positive charge and adjust the O/OH ratio (to obtain charge balance);

7) if the water content was determined, then add its rest (after deduction of the amount used for calculating the number of OH groups) to the formula as H_2O molecules.

The definition of a mineral species of the lovozerite group is based on five criteria. Boundaries between species within each subgroup are established according to the well-known “dominant-constituent rule” called the “50% rule” in binary systems (Nickel, 1992).

The five criteria are as follows (all values are given for a formula based on Si_6 and calculated as shown above):

1) *the structure type determined by cation arrangement of pseudocubic modules*: zirsinalite-lovozerite, koashvite, imandrite or, hypothetically, each of others possible for lovozerite-like compounds [in the case of discovery of a mineral chemically identical to an earlier-known species but belonging to different structure type, it must be considered as an individual species];

2) *the cation predominance in the M site*;

3) *the cation predominance in the A site* (in all present-day known lovozerite-group minerals, it is Na, except combeite with Na ≈ Ca);

4) *the predominance of a cation (Na) or vacancy (□) in the B site*: if the *B* site is occupied by Na < 50%, then the mineral is considered as a representative of the cation-deficient subgroup; the boundaries in the zirsinalite–lovozerite, kapustinite–litvinskite and kazakovite–tisinalite series are established as $Na_{1.5}□_{1.5}$ in the *B* site or, which is the same, as the gross amount of $(Na+K...)^{A+B} = 4.5$ *apfu*;

5) *the cation predominance in the C site*; in the case of a prevailing tetravalent cation (Zr, Ti) in the *M* site and bivalent cation in the *C* site, the latter site is considered as cation-dominant (cation-occupied) if the sum of the *C* cations is > 0.5 *apfu* and, correspondingly, the prevailing *C* cation (Ca or Mn is currently known in minerals) is considered as species-forming; if the sum of the *C* cations is < 0.5 *apfu*, then the mineral is considered as vacancy-dominant [boundaries in the present-day known zirsinalite–kapustinite and lovozerite–litvinskite series are thus established as $(Ca+Mn...)^{C} = 0.5$ *apfu*].

The idealized end-member formulae of the lovozerite-group minerals are given in table 41, along with the generalized formulae and with the compositional limits, taking into account the totality of credible empirical data. Table 42 shows the distribution of species-forming components over the structural sites in the end members of the lovozerite-group minerals.

Table 41. Mineral species of the lovozerite group.

Mineral Generalized formula First mineralogical description (reference)	Idealized end-member formula	Crystal data Crystal system, space group	Unit cell parameters (*a*, *b*, *c*, Å; β, °)	References
Zirsinalite-Lovozerite subgroup				
cation-saturated members (with occupied B site)				
Zirsinalite	$Na_6CaZrSi_6O_{18}$	Trigonal, *R*-3*c*	*a* 10.29, *c* 26.31	Pudovkina et al., 1980
$Na_{5-6}(Ca,Mn)_{0.5-1}(Zr,Ti,Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x$; $0 \le x \le 2$		Trigonal, *R*-3*m*	*a* 10.32, *c* 13.16	Zolotarev et al., 2008
Kapustin et al., 1974a				
Kapustinite	$Na_6ZrSi_6O_{16}(OH)_2$	Monoclinic, *C*2/*m*	*a* 10.69, *b* 10.31, *c* 7.41, β 92.4	Yamnova et al., 2004
$Na_{5-6}(Mn,Ca)_{0-0.5}(Zr,Ti,Nb,Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x$, $1 \le x \le 3$		Trigonal, *R*-3*m*	*a* 10.31, *c* 13.13	Zolotarev et al., 2008
Pekov et al., 2003				
Kazakovite	$Na_6Mn^{2+}TiSi_6O_{18}$	Trigonal, *R*-3*m*	*a* 10.17, *c* 13.05	Voronkov et al., 1979
$Na_{5-6}(Mn,Ca)_{0.5-1}(Ti,Zr,Nb,Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x$; $0 \le x \le 2$		Trigonal, *R*-3*m*	*a* 10.16, *c* 13.04	Zolotarev et al., 2008
Khomyakov et al., 1974				
Combeite	$Na_{4.5}Ca_{3.5}Si_6O_{17.5}(OH)_{0.5}$	Trigonal, *R*-3*m*	*a* 10.43, *c* 13.15	Fisher and Tillmanns, 1987
$Na_{4-5}Ca_{3-4}Si_6O_{18-x}(OH)_x$; $0 \le x \le 1$		Trigonal, $P3_121$	*a* 10.46, *c* 13.18	the same
Sahama and Hytönen, 1957				
Cation-deficient members (with vacant B site)				
Lovozerite	$Na_3CaZrSi_6O_{15}(OH)_3$	Monoclinic, *C*2	*a* 10.48, *b* 10.20, *c* 7.33, β 92.5	Ilyukhin and Belov, 1960
$Na_{3-y}(Ca,Mn)_{0.5-1}(Zr,Ti,Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x$•0–1$H_2O$; $3 \le x \le 5.5$; $y \le 1.5$		Trig., *R*-3*m*, *R*3*m* or *R*32	*a* 10.18, *c* 13.10	Kapustin, 1973
Gerasimovsky, 1940		Trigonal, *R*3	*a* 10.18, *c* 13.13	Yamnova et al., 2001a
		Trigonal, *R*-3*m*	*a* 10.10–10.18, *c* 13.04–13.17	Zolotarev et al., 2008
Litvinskite	$Na_3ZrSi_6O_{13}(OH)_5$	Trigonal, *R*-3*m*	*a* 10.34, *c* 13.15	Malinovskii et al., 1993
$Na_{3-y}(Mn,Ca)_{0-0.5}(Zr,Ti,Nb,Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x$•0–0.5$H_2O$; $4 \le x \le 6$; $y \le 1$		Monoclinic, *Cm*	*a* 10.59, *b* 10.22, *c* 7.36, β 92.9	Yamnova et al., 2001b
Pekov et al., 2000		Trigonal, *R*-3*m*	*a* 10.21, *c* 13.18	Zolotarev et al., 2008
Tisinalite	$Na_3Mn^{2+}TiSi_6O_{15}(OH)_3$	Trigonal, *P*-3	*a* 10.04, *c* 12.88	Yamnova et al., 2003
$Na_{3-y}(Mn,Ca)_{0.5-1}(Ti,Zr,Nb,Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x$; $3 \le x \le 5$; $y \le 1$		Trigonal, *R*-3*m*	*a* 10.02–10.06, *c* 12.89–13.09	Zolotarev et al., 2008
Kapustin et al., 1980				
Koashvite subgroup				
Koashvite	$Na_6CaTiSi_6O_{18}$	Orthorhombic, *Pmnb*	*a* 10.18, *b* 20.89, *c* 7.34	Chernitsova et al., 1980b
$Na_{5-6}(Ca,Mn,Fe)_{0.5-1.2}(Ti,Fe^{3+})Si_6O_{18-x}(OH)_x$•0–0.5$H_2O$; $0 \le x \le 2$		Orthorhombic, *Pmnb*	*a* 10.23, *b* 21.01, *c* 7.36	Zolotarev et al., 2008
Kapustin et al., 1974b				
Imandrite subgroup				
Imandrite	$Na_6Ca_{1.5}Fe^{3+}Si_6O_{18}$	Orthorhombic, *Pnnm*	*a* 10.55, *b* 7.43, *c* 10.33	Chernitsova et al., 1980a
$Na_{5-6}(Ca,Mn)_{1-1.5}(Fe^{3+},Ti)Si_6O_{18-x}(OH)_x$; $0 \le x \le 2$		Orthorhombic, *Pnnm*	*a* 10.51, *b* 7.42, *c* 10.30	Zolotarev et al., 2008
Khomyakov et al., 1979				

Table 42. End-member structural formulae of lovozerite-group minerals.

Mineral	Structural sites						
	A	*B*	*C*	*M*	Si	O	(O,OH)
Zirsinalite	Na_3	Na_3	Ca□	Zr	Si_6	O_{12}	O_6
Kapustinite	Na_3	Na_3	$□_2$	Zr	Si_6	O_{12}	$O_4(OH)_2$
Kazakovite	Na_3	Na_3	Mn^{2+}□	Ti	Si_6	O_{12}	O_6
Combeite	$Na_{1.5}Ca_{1.5}$	Na_2□	CaNa	Ca	Si_6	O_{12}	$O_{5.5}(OH)_{0.5}$
Lovozerite	Na_3	$□_3$	Ca□	Zr	Si_6	O_{12}	$O_3(OH)_3$
Litvinskite	Na_3	$□_3$	$□_2$	Zr	Si_6	O_{12}	$(OH)_5O$
Tisinalite	Na_3	$□_3$	Mn^{2+}□	Ti	Si_6	O_{12}	$O_3(OH)_3$
Koashvite	Na_3	Na_3	Ca□	Ti	Si_6	O_{12}	O_6
Imandrite	Na_3	Na_3	$Ca_{1.5}□_{0.5}$	Fe^{3+}	Si_6	O_{12}	O_6

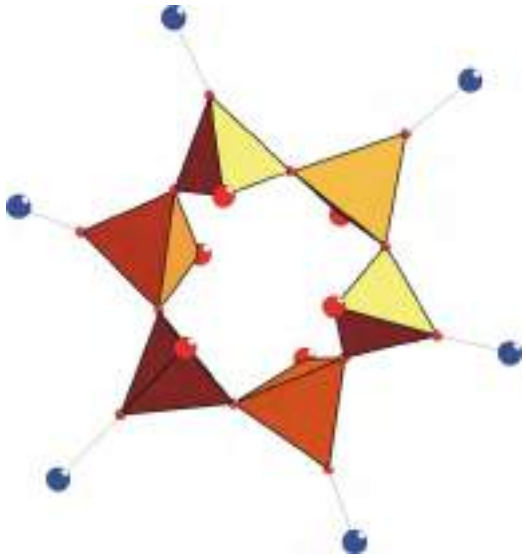


Fig. 38. Lovozerite-type ring $[Si_6O_{12(}O,OH)_6]$; small red circles are O atoms forming the bridges Si-O-Si and Si-O-M, large red circles are “pendent” (O,OH) vertices of Si tetrahedra, blue circles are *M* cations.

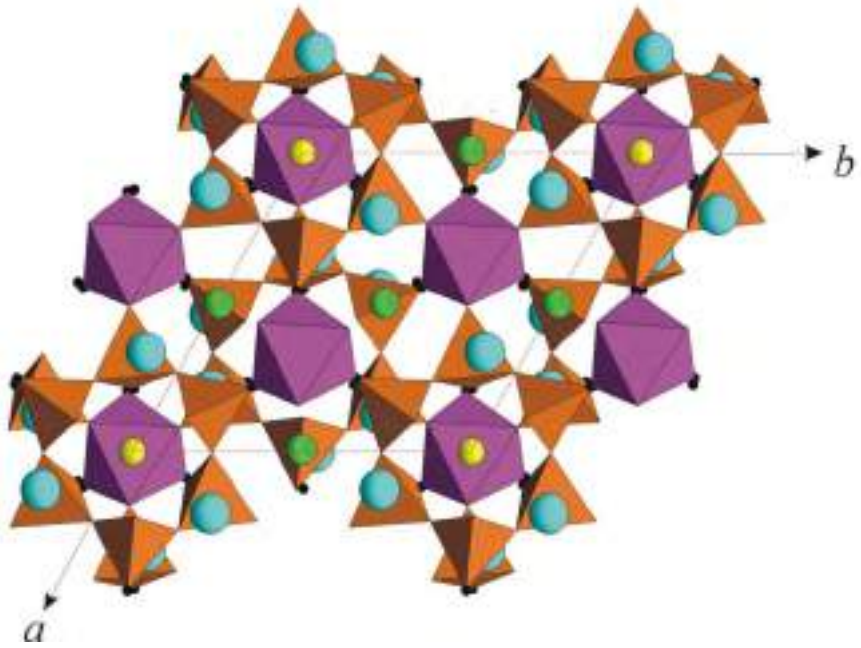


Fig. 39. Structure of lovozerite, projection *xy* (after Yamnova et al., 2001a): Si tetrahedra (brown), *M* octahedra (violet), *C* (yellow circles), *A* (green circles) and *B* (blue circles) sites are shown.

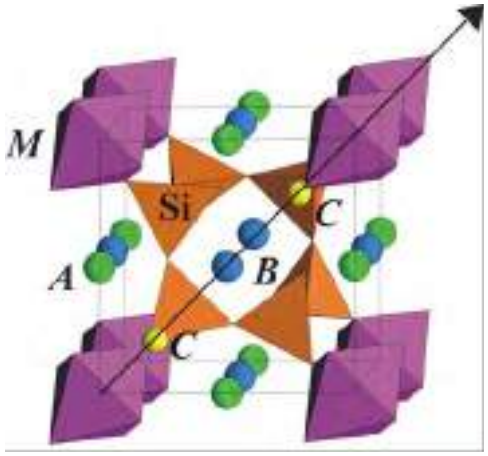


Fig. 40. Pseudocubic (a' ≈ 7.5 Å) module in the lovozerite-type structure.

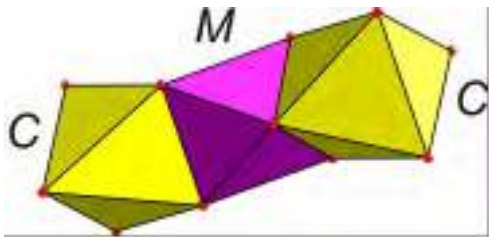


Fig. 41. Octahedral cluster MC_2 in lovozerite-type structure.

3.3. Crystal chemical features of neptunite, $KNa_2Li(Fe,Mg,Mn)_2Ti_2Si_8O_{24}$

Neptunite $KNa_2Li(Fe,Mg,Mn)_2Ti_2Si_8O_{24}$, a relatively rare mineral, was first described in 1893 in the rocks of Southern Greenland (Flink, 1983). Later mineral was found: association with benitoite and joaquinite-(Ce) in the natrolite veins of San Benito, California (Ford, 1909; Bradley, 1909; Laird and Albee, 1972); in the rocks of alkaline massifs of the Kola Peninsula (Fersman, 1926; Borisov et al., 1965); in the fenits of Seal Lake, Labrador, Canada (Heinrich and Quon, 1963); in the quartz syenites Carlingford, Ireland (Nockolds, 1950); in the alkaline massif Dara-i-Pioz, Tajikistan (Dusmatov and Kabanova, 1967). The neptunite group, in addition to Fe-dominant neptunite, includes related minerals - magnesioneptunite (Mg-dominant member) and manganoneptunite (or manganneptunite) (Mn-dominant member), as well as the vanadium manganneptunite - watatsumiite. All mineral varieties of this group have almost identical physical properties (Zadov et al., 2011). In general, finds of neptunite are confined to alkaline, unsaturated silica rocks, such as foyaite-pegmatites (Greenland, Kola Peninsula) or contact metasomatites (California, Labrador) (Kunz et al., 1991), as well as in rocks with quartz (alkaline granites) - Khan Bogdo, Dara-i-Pioz, Carlingford.

The crystal structure of neptunite was first described in 1965-1966 almost simultaneously for two samples from different deposits: Lovozero, Kola Peninsula (Borisov et al., 1965) and San Benito, California (Cannillo et al., 1966). The first structural works were based on the data obtained by the photo-method and required further refinement, however, the main structural framework of neptunite was reliably determined. Neptunite has been described as a centrosymmetric monoclinic mineral (space group *C*2/*c, R* = 11%, Cannillo et. al., 1966). It was noted that neptunite exhibits piezoelectric properties, which is impossible for centrosymmetric crystals (Cannillo et al., 1966), and as a result Canillo et al. (1966) suggested a non-centrosymmetric group *Cc* for neptunite, however, due to a lack of data, failed to refinement the structure in this group. Moreover, the authors suggested that the possible non-centrosymmetric of neptunite is related to the ordering of cations in the chains of octahedra. A detailed study of California neptunite by neutron and X-ray diffraction analysis at various temperatures, and by Mössbauer spectroscopy showed that the mineral is acentric, described by the *Cc* group, that (as previously predicted) due to ordering of Fe and Ti by octahedral positions (Kunz et al., 1991). Manganneptunite (Zolotarev et al., 2007), as well as its vanadium analogue, watatsumiite (Matsubara et al., 2003), have also been described in the non-centrosymmetric space group *Cc*.

So, we early studied crystal structure of manganneptunite, a = 16.4821(6), b = 12.5195(4), c = 10.0292(3) Å, β = 115.474(1)°, V = 1868.31 Å^3. The structure was solved by direct methods and refined in the space group *Cc* to R_1 = 0.0307 (wR_2 = 0.0901) for 4892

reflections with $|F_{hkl}| \geq 4\sigma|F_{hkl}|$. We also refined the structure of manganneptunite using centrosymmetric space group *C*2/*c* until to $R_1 = 0.0710$ ($wR_2 = 0.3164$) for 3647 reflections with $|F_{hkl}| \geq 4\sigma|F_{hkl}|$. From this comparison, it is clearly seen that the non-centrosymmetric model is a more adequate model for manganneptunite, due to the ordering of Ti and Fe (Mn, Mg) in the structure.

Magnesioneptunite (Zadov et al., 2011), on the contrary, was refined using centrosymmetric group *C*2/*c*, with the disordered distribution of Ti, Mg, and Fe over octahedral positions, which is associated with high-temperature conditions of the mineral formation (Karimova et al., 2012).

One of the objects of our study is neptunite from the alkaline granites of the Khan-Bogdo massif, Southern Mongolia (Vladykin et al., 1981; Vladykin, 2013). Neptunite is found in pegmatite of a layered granite-pegmatite dike, with a thickness of 16 m and a length of 800 m. Pegmatite is composed by quartz, microcline, albite, arfvedsonite, aegirine and rare-metal minerals - elpidite (up to 20% in the rock) and by an unknown yellow titanosilicate (Vladykin et al., 2006). Neptunite substitute yellow titanosilicate and forms red-brown areas, up to 10x3 mm in size or small grains up to 1 mm.

Single crystal study of neptunite was carried out on an Agilent Technologies Excalibur Eos diffractometer equipped with a CCD area detector by means of a monochromatic MoKα X-radiation. Unit cell parameters were determined and refined using the least squares method on the basis of 10499 reflections from 2θ within 5.276 to 59.994°. The structure was solved by direct methods and refined in the space group *Cc* to $R_1 = 0.0254$ ($wR_2 = 0.0566$) for 4889 unique reflections with $|Fo| \geq 4\sigma F$ and in the space group *C*2/*c* to $R_1 = 0.0475$ ($wR_2 = 0.1063$) for 2575 unique reflections with $|Fo| \geq 4\sigma F$ using the SHELX system of programs (Sheldrick, 2008) within the Olex2 shell (Dolomanov et al., 2009). Absorption correction introduced semi-empirical using the CrysAlisPro software package (SCALE3 ABSPACK).

The crystallographic and refinement parameters of the structure are in table 43, atomic coordinates and anisotropic displacements parameters in tables 44 and 45, selected interatomic distances in table 46. Tables 44, 45, 46 present data only for refinement in the *Cc* space group; similar data for the *C*2/*c* space group are not presented here.

The infrared (IR) spectrum of neptunite was obtained on a Bruker Vertex 70 Fourier transform IR spectrometer at room temperature in the range of 400 - 4000 cm^{-1} (fig. 42). Data processing was performed using the OPUS software package (Bruker, 2004). On the obtained IR spectrum of neptunite, are clearly visible: strong bands at 1130, 985, 954, 864, 829, 750, 682, 649, 557, 493 cm^{-1}, wide shoulder at 1020 cm^{-1}, and weak bands at 904 and 424 cm^{-1}. The observed strong band of 493 cm^{-1} corresponds to *M*–O vibrations in FeO_6 and TiO_6 octahedra.

Two bands of asymmetric stretching *v3* (in the range of 990-920 cm^{-1}) and asymmetric bending *v4* (in the range of 660-570 cm^{-1}) correspond to vibrations of SiO_4 tetrahedra with C_2 symmetry. According to Lazarev (1968), the highest-frequency band ~ 1130 cm^{-1} and the shoulder 1020 cm^{-1}, are assigned to the v_{as} vibrations of the Si - O - Si, and the 649 cm^{-1} band is assigned to the v_s Si - O - Si vibrations. The weak bands on the slope of the low-frequency band of v_3 vibrations ~ 904 cm^{-1} correspond to symmetric stretching v_1 vibrations of SiO_4 tetrahedra. It should be noted that the spectrum for centrosymmetric and non-centrosymmetric neptunite should be differ (theoretically). According to the group-theoretical analysis, a decrease in symmetry should lead to splitting of the bands of asymmetric stretching *v3* (in the region of 990-920 cm^{-1}) and and asymmetric bending *v4* (in the region of 620-570 cm^{-1}) vibrations of SiO_4 tetrahedra. For MO_6 octahedra, a similar splitting of the bands should take place in the range 420–500 cm^{-1}. When comparing the real IR spectra of manganneptunite (Chukanov, 2014) and neptunite for manganneptunite band splitting predicted by the group-theoretical analysis is observed (fig. 43). The most significant splitting is observed in the region of MO_6 octahedra vibrations. Also, band splitting is observed for the region of asymmetric stretching and asymmetric bending vibrations of SiO_4 tetrahedra. The IR spectrum of neptunite from Khan-Bogdo massive also exhibits splitting, which is clearly seen in the example of a high-frequency band of ~ 1130 cm^{-1}. Nevertheless, the obtained data on IR spectroscopy do not allow us to unambiguously judge the presence or absence of a center of symmetry for neptunite.

Powder X-ray study of neptunite was carried out on a Rigaku Ultima IV powder diffractometer under the following conditions: 40kV, 30mA, CuKα radiation, 2Θ range 5-65 °, speed - 2 °/min, step 0.02 ° (table 47).

The data of chemical analysis of the studied sample of neptunite were provided by the Institute of Geochemistry A.P. Vinogradova (by N.V. Vladykin) and are presented in table 48.

Based on an analysis of the history of the question of structure refinement of neptunite and its varieties in two space groups that differ in the presence of an inversion center, we sequentially refined the structure of neptunite in the centrosymmetric group *C*2/c and the non-centrosymmetric group *Cc*. From a comparative analysis of the refinement parameters (table 43), we can conclude that the non-centrosymmetric space group *Cc* is the more preferable group for neptunite. Checking of the cif-file (http://checkcif.iucr.org) of the refinement in the *Cc* group observed the possible presence of an inversion center (real or pseudo), while the check of possibility of increasing symmetry with the specialized PLATON program (Speak, 2009) indicate the *Cc* group and the presence of pseudo-centrosymmetry. Similar refinement data are in good agreement with the structural refinement data of California neptunite (Kunz et al., 1991). It is also worth noting that all atoms are refined in the anisotropic approximation and the

refinement parameters do not raise doubts about the correct choice of the *Cc* space group. The values of the Flack parameter (characteristic for non-centrosymmetric groups) are also within the acceptable values = 0.114 (12).

The basis of the neptunite structure is a silica-oxygen framework consisting of pyroxene-type chains of corner-sharing SiO_4 tetrahedra extended along the [110] and [-110] directions, intersecting at angles of 80 and 100º and connected to each other along the [001] direction. The silica-oxygen framework is intertwined in neptunite with a similar framework consisting of chains of edge-sharing TiO_6 and FeO_6 octahedra similarly elongated along the [110] and [-110] directions and connected by common vertices along the [001] directions, as well as Li-octahedra (fig. 44a-d). The structure also contains extraframework cations Na and K (Na1, Na2 and K1 sites). In general, the structural motif of all minerals of the neptunite group is of the same type and described in detail in previous works (Borisov et al., 1965; Cannillo et al., 1966; Karimova et al., 2012).

The reason for the lowering of symmetry in acentric members of the neptunite group is the ordering of cations in octahedral chains, while in centrosymmetric structures the distribution of cations is disordered. In the centrosymmetric representation, the structure of neptunite is disordered: there are two mixed Ti-Fe octahedral sites with approximately 50% occupancy of Ti and Fe in each. Alternation of non-equivalent octahedral positions in edge-sharing chains occurs in pairs: -(Ti,Fe)2-(Ti,Fe)2-(Ti,Fe)1-(Ti,Fe)1-(Ti,Fe)2-(Ti,Fe)2 or in general form -*M*2-*M*2-*M*1-*M*1-*M*2-*M*2- (fig. 45a). Ti-Fe octahedra have a relatively regular shape, with approximately the equal lengths of Ti,Fe-O bonds (<Ti,Fe1- O> 2.075 Å, <Ti, Fe2-O> 2.068 Å).

In an ordered version of the structural model of neptunite, there are 4 non-equivalent octahedral sites (two Ti and two Fe) within edge-sharing chains (columns) alternating through one octahedra: -Fe1-Ti1-Fe2-Ti2-Fe1-Ti1- (fig. 45b). In this case, the Ti octahedra are strongly distorted, which is due to the displacement of Ti atoms from the centers of the octahedra (Kunz et al., 1991). The length of one Ti–O bond is about 1.75 Å, the second is about 2.20 Å, and the four remaining bonds have a length of about 2.0 Å (fig. 45a). Fe octahedra have a more regular shape, with an average bond length <Fe-O> of 2.13-2.14 Å (fig. 45a), which indicates the ordering of Ti and Fe by octahedral positions and is consistent with previously published data (Kunz et al., 1991).

Table 49 presents some of the crystal chemical characteristics of the neptunite sample that we studied in comparison with the data for neptunite from the San Benito: unit cell parameters, geometric characteristics of the octahedral position (average bond length in the octahedra, the volume of the octahedra and the degree of distortion of the octahedra). It is seen that the degree of distortion of Ti octahedra (calculated from the central atom – ligand bond

lengths) is 1.5–1.6 times greater than for Fe octahedra. The data for neptunite samples from California and Mongolia are very similar, the only difference is the occupancy of the Fe-dominant octahedral position. So for Khan-Bogdo neptunite, these sites are almost completely occupied by Fe, with a small amount of Mn and almost complete absence of Mg, which is consistent with the data of chemical analysis (table 48). Summarizing the structural data and chemical analysis data, the occupancies of the Fe sites can be represented in the following form: $Fe_{0.86}Mn_{0.10}Mg_{0.04}$ for Fe1 and $Fe_{0.94}Mn_{0.05}Mg_{0.01}$ for Fe2.

According to chemical analysis, the empirical formula of Khan-Bogdo neptunite (on the basis O = 24) was calculated:

$(K_{0.86}Cs_{0.02}Zn_{0.02}Ca_{0.01})_{\Sigma 0.91}Na_{1.90}Li_{0.82}(Fe^{2+}_{1.54}Fe^{3+}_{0.22}Mn_{0.16}Mg_{0.04})_{\Sigma 1.96}Ti_{2.1}(Si_{7.76}Al_{0.25})O_{24}$.

The crystal chemical formula based on structural studies is in good agreement with the empirical formula and has the following form:

$K_{0.97}Na_{1.90}(Li_{0.94}Na_{0.06})_{\Sigma 1.00}(Fe_{1.80}Mn_{0.15}Mg_{0.05})_{\Sigma 2.00}Ti_2Si_8O_{22}(O,OH)_2$.

Table 50 presents the data for bond valence sums calculation. It can be seen that the O4 and O4a atoms that are not participating in the coordination of Si are valence unsaturated, which may indicate a slight substitution of these atoms by OH-groups (Kunz et al., 1991, Karimova et al., 2012). The idealized formula of the mineral is $KNa_2LiFe_2Ti_2Si_8O_{24}$.

Li cations are in almost regular octahedral coordination with an average bond length <Li-O> = 2.106 Å. Li octahedra connect Ti-Fe octahedral chains through common edges (fig. 44 c, d). Na cations occupy two non-equivalent extra-framework positions: Na1 and Na2. At the Na1 position, the cations are in the 7-th coordination with the average bond length <Na1-O> = 2.563 Å, while the coordination number of the Na2 site is 6 with the average bond length <Na2-O> = 2.516 Å. K atoms occupy another extra-framework position with the coordination number 10 and an average bond length <K-O> = 2.966 Å.

Thus, the studied neptunite from the Khan-Bogdo massif of alkaline granites in southern Mongolia is close to the neptunite from the San Benito deposit (California). The mineral is almost Fe variety and is adequately described within the non-centrosymmetric space group *Cc*, due to the ordering of Ti and Fe by octahedral positions (Zolotarev et al., 2016). According to thermobarogeochemistry, pegmatite in which neptunite is found crystallized from a magmatic melt at a temperature close to 750-800 ºC. Apparently, neptunite crystallized as secondary at a lower temperature due to an unknown primary titanosilicate.

Table 43. Crystal data and structure refinement parameters for neptunite.

Symmetry system	monoclinic	
Unit cell parameters		
a, Å	16.4542(7)	
b, Å	12.5115(4)	
c, Å	9.9980(4)	
β, °	115.542(5)	
V, Å^3	1857.10(15)	
Z	4	
ρ_{calc} (мг/мм^3)	3.24	
Absorption coefficient (мм$^{-1}$)	3.23	
2Θ range, °	от 5.276 до 59.994	
h, k, l	$-23 \le h \le 23$, $-17 \le k \le 17$, $-14 \le l \le 14$	
Total reflections	10449	
Space group	*C2/c*	*Cc*
F(000)	1774.0	1766.0
Unique reflections	2713 [R_{int} = 0.0290, R_{sigma} =0.0261]	5313 [R_{int} = 0.0230, R_{sigma} = 0.0368]
Data/constrains/parameters	2713/0/184	5313/0/362
S	1.441	1.046
R1 [I>=2σ (I)], wR2 [I>=2σ (I)]	R_1 = 0.0475, wR_2 = 0.1063	R_1 = 0.0254, wR_2 = 0.0566
R1, wR2 (all data)	R_1 = 0.0497, wR_2 = 0.1070	R_1 = 0.0290, wR_2 = 0.0607
Largest diff. peak/hole, e Å^{-3}	0.86, -0.98	0.42/-0.47
Flack		0.114(12)

Table 44. Fractional coordinates and equivalent displacement parameters Ueq (Å$^{2\times}10^3$) for atoms in the crystal structure of neptunite.

Atom	***x***	***y***	***z***	U(eq), Å^2*10^3
Na1	0.2662(2)	0.1970(3)	0.3118(4)	19.2(7)
Na2	-0.2616(2)	-0.1988(3)	-0.3031(4)	16.9(7)
K1	0.0032(16)	0.4206.7(9)	0.2505(3)	22.9(2)
Li1	0.5040(9)	0.4355(5)	0.2550(17)	9.8(16)
Ti1	0.34302(7)	0.32365(10)	0.10252(12)	5.8(2)
Fe1	-0.33724(6)	-0.31583(9)	-0.09597(10)	8.8(2)
Ti2	0.08861(8)	0.05416(10)	0.11292(13)	5.7(2)
Fe2	-0.08729(6)	-0.06090(9)	-0.1114(1)	8.0(2)
Si1	0.14691(12)	0.40723(14)	0.0623(2)	5.0(4)
Si1A	-0.14324(12)	-0.40523(15)	-0.0590(2)	5.5(4)
Si2	0.52524(12)	0.22598(15)	-0.08493(19)	5.3(4)
Si2A	-0.52166(12)	-0.22862(15)	-0.0848(2)	5.1(4)
Si3	0.27078(11)	0.02623(15)	0.6096(2)	5.4(3)
Si3A	0.22992(12)	0.47578(15)	0.3914(2)	5.2(3)
Si4	0.39532(12)	0.35043(15)	0.57984(19)	5.6(3)
Si4A	0.10643(12)	0.14816(15)	0.41653(19)	5.1(3)
O1	0.4578(3)	0.4504(4)	0.5730(6)	6.2(10)
O1A	0.0512(3)	0.0444(4)	0.4292(6)	8.1(11)
O2	0.4571(4)	0.3243(4)	0.0732(6)	6.3(10)
O2A	-0.4562(3)	-0.3291(4)	-0.0660(6)	8.3(10)
O3	0.1094(4)	0.1667(4)	0.2608(6)	9.8(11)
O3A	-0.1094(4)	-0.1696(4)	-0.2660(6)	10.0(11)
O4	0.3714(3)	0.4312(4)	0.2249(5)	10.4(10)
O4A	-0.3746(3)	-0.4487(4)	-0.2571(5)	11.6(10)
O5	0.2073(3)	0.0741(4)	0.0969(6)	8.6(10)
O5A	-0.2078(3)	-0.0796(4)	-0.0894(6)	7.4(10)
O6	0.2135(3)	0.1344(4)	0.5399(6)	7.9(9)
O6A	0.2904(3)	0.3683(4)	0.4532(6)	9.8(10)
O7	0.2148(3)	0.3089(4)	0.0790(6)	6.2(9)
O7A	-0.2026(3)	-0.3036(4)	-0.0660(6)	8.7(10)
O8	0.3343(3)	0.0061(3)	0.5234(5)	8.4(9)
O8A	0.1683(3)	0.4900(3)	0.4808(5)	7.9(9)

O9	0.1596(3)	0.4508(4)	0.2236(5)	9(1)
O9A	-0.1590(3)	-0.4486(4)	-0.2212(5)	9.3(10)
O10	0.3968(3)	0.2120(4)	0.2526(6)	9.3(10)
O10A	-0.3939(3)	-0.2088(4)	-0.2558(6)	9.9(10)
O11	0.4644(3)	0.1170(4)	0.0257(6)	8.4(10)
O11A	-0.4596(3)	-0.1202(4)	-0.0250(5)	8.5(10)
O12	0.4274(3)	0.2408(3)	0.5262(5)	6.3(9)
O12A	0.0699(3)	0.2548(4)	0.4675(6)	8.8(9)

Table 45. Selected bond lengths (Å) in the crystal structure of neptunite.

Na1-O3	2.435(7)	Ti1-O2	2.022(5)	Si1-O7	1.621(5)
Na1-O5	2.475(6)	Ti1-O4	1.742(5)	Si1-O8A	1.639(5)
Na1-O6	2.876(6)	Ti1-O5A	2.112(5)	Si1-O9	1.629(5)
Na1-O6A	2.502(6)	Ti1-O7	2.028(5)	Si1-O11A	1.623(5)
Na1-O7	2.529(6)	Ti1-O7A	2.202(5)	<Si1-O>	1.628
Na1-O10	2.469(6)	Ti1-O10	1.960(5)		
Na1-O12	2.651(6)	<Ti1-O>	2.011	Si1A-O7A	1.586(5)
<Na1-O>	2.563			Si1A-O8	1.634(5)
		Fe1-O2A	2.111(6)	Si1A-O9A	1.621(6)
Na2-O3A	2.395(6)	Fe1-O4A	2.209(5)	Si1A-O11	1.624(5)
Na2-O5A	2.437(6)	Fe1-O5	2.221(5)	<Si1A-O>	
Na2-O6	2.536(6)	Fe1-O7	2.222(5)		
Na2-O7A	2.509(6)	Fe1-O7A	2.110(5)	Si2-O2	1.633(5)
Na2-O10A	2.423(6)	Fe1-O10A	1.983(5)	Si2-O10A	1.589(5)
Na2-O12A	2.793(6)	Fe1-O2A	2.111(6)	Si2-O11	1.643(5)
<Na2-O>	2.516	<Fe1-O>	2.143	Si2-O12	1.650(6)
				<Si2-O>	1.6287
K1-O8	2.847(5)	Ti2-O1	2.013(5)		
K1-O8A	2.865(5)	Ti2-O1A	2.073(5)	Si2A-O2A	1.613(5)
K1-O9	2.773(5)	Ti2-O2A	2.177(5)	Si2A-O10	1.615(5)
K1-O9A	2.777(6)	Ti2-O3	1.962(5)	Si2A-O11A	1.647(5)
K1-O11	3.208(5)	Ti2-O4A	1.766(5)	Si2A-O12	1.661(5)
K1-O11	3.090(6)	Ti2-O5	2.043(6)	<Si2A-O>	1.634
K1-O11A	3.230(5)	<Ti2-O>	2.006		
K1-O11A	3.138(6)			Si3-O5	1.602(5)
K1-O12	2.869(5)	Fe2-O1	2.164(5)	Si3-O6	1.624(5)
K1-O12A	2.861(5)	Fe2-O1A	2.146(5)	Si3-O8	1.636(5)
<K1-O>	2.966	Fe2-O2	2.200(5)	Si3-O9A	1.616(5)
		Fe2-O3A	1.971(5)	<Si3-O>	1.620
Li1-O1	2.176(13)	Fe2-O4	2.194(5)		
Li1-O1A	2.081(14)	Fe2-O5A	2.100(5)	Si3A-O5A	1.615(5)
Li1-O2	2.151(13)	<Fe2-O>	2.129	Si3A-O6A	1.629(5)
Li1-O2A	2.096(13)			Si3A-O8A	1.625(5)
Li1-O4	2.070(15)	Si4-O1	1.639(5)	Si3A-O9	1.605(5)
Li1-O4A	2.059(15)	Si4-O3A	1.597(6)	<Si3A-O>	1.618
<Li1-O>	2.106	Si4-O6A	1.657(5)		
		Si4-O12	1.640(5)	Si4A-O1A	1.620(5)
		<Si4-O>	1.634	Si4A-O3	1.596(6)
				Si4A-O6	1.668(5)
				Si4A-O12A	1.632(5)
				<Si4A-O>	1.629

Table 46. Anisotropic displacement parameters ($Å^{2\times}10^3$) for atoms in the crystal structure of neptunite

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
Na1	17.4(16)	21.5(15)	19.6(17)	-7.7(14)	9.0(14)	-8.4(13)
Na2	13.2(15)	23.3(15)	17.5(17)	-4.6(13)	9.6(13)	-4.3(13)
K1	12.0(4)	38.8(6)	17.5(4)	0.1(11)	5.9(3)	-0.1(10)
Li1	10(3)	12(3)	9(3)	4(5)	5(2)	5(5)
Na1	10(3)	12(3)	9(3)	4(5)	5(2)	5(5)
Ti1	4.6(5)	7.1(5)	5.7(6)	1.0(4)	2.2(5)	1.0(4)
Fe1	6.9(4)	11.0(4)	8.9(5)	2.2(4)	3.9(4)	0.6(3)
Ti2	4.3(5)	8.3(5)	5.4(6)	-3.1(4)	3.0(5)	-0.6(4)
Fe2	6.7(4)	9.9(4)	7.6(5)	-1.0(4)	3.3(4)	-0.9(3)
Si1	4.4(8)	5.3(7)	5.0(9)	-0.6(6)	1.8(7)	-0.1(6)
Si1A	4.9(8)	6.8(8)	5.6(9)	-0.1(7)	3.0(7)	-0.5(6)
Si2	4.7(9)	6.0(8)	4.2(9)	-0.1(6)	1.0(7)	0.1(6)
Si2A	4.4(8)	5.2(8)	6.6(9)	-0.2(6)	3.4(7)	-0.9(6)
Si3	4.7(8)	6.2(7)	4.7(9)	-0.3(6)	1.6(7)	0.3(7)
Si3A	5.0(8)	5.6(8)	5.7(9)	-0.5(6)	2.8(7)	-0.3(7)
Si4	5.7(8)	6.4(7)	5.6(9)	-0.3(6)	3.4(7)	0.6(6)
Si4A	4.5(8)	5.4(7)	5.4(9)	0.7(6)	2.2(7)	-1.0(7)
O1	7(2)	5(2)	9(2)	-1.0(16)	5.2(18)	-1.6(15)
O1A	6(2)	10(2)	7(2)	2.8(17)	0.5(18)	0.1(16)
O2	9(2)	7(2)	6(2)	2.0(17)	5.8(19)	-0.3(17)
O2A	5(2)	6(2)	10(3)	-1.0(17)	0(2)	2.9(17)
O3	12(2)	7(2)	11(3)	-0.8(17)	5(2)	-1.0(18)
O3A	12(2)	12(2)	9(3)	-1.4(17)	7(2)	-1.8(18)
O4	11(2)	8(2)	14(2)	0.9(16)	6.9(17)	-1.4(16)
O4A	6.8(19)	14(2)	14(2)	3.0(17)	4.8(16)	1.9(16)
O5	8(2)	8(2)	8(3)	-0.3(18)	2(2)	0.9(18)
O5A	6(2)	6(2)	10(3)	1.6(18)	4(2)	3.1(17)
O6	5(2)	4.8(19)	12(2)	-2.8(17)	2.6(18)	1.3(17)
O6A	8(2)	9(2)	11(2)	1.7(18)	2.5(19)	-0.2(17)
O7	4.7(19)	6.9(19)	10(2)	-1.6(16)	5.4(17)	-0.3(15)
O7A	8(2)	7(2)	10(2)	1.6(18)	2.4(18)	3.1(16)
O8	7(2)	8(2)	11(3)	-2.1(18)	5.3(19)	0.2(17)
O8A	10(2)	7.3(19)	11(3)	-1.4(18)	9(2)	-2.2(17)
O9	6(2)	15(2)	5(2)	-1.2(17)	1(2)	-1.2(18)
O9A	11(2)	10(2)	6(2)	-2.2(17)	2(2)	1.1(18)
O10	7(2)	9(2)	9(2)	1.2(18)	1(2)	1.7(18)
O10A	9(2)	12(2)	6(2)	0.1(19)	0.4(19)	-1.4(19)
O11	8(2)	6(2)	10(3)	1.2(17)	3(2)	1.2(17)
O11A	4(2)	9(2)	10(3)	-2.2(18)	0.8(19)	-1.4(17)
O12	7(2)	4.4(19)	10(2)	-2.5(16)	6.2(18)	1.0(16)
O12A	11(2)	9(2)	10(2)	2.4(17)	7.8(18)	0.6(18)

Table 47. X-ray powder-diffraction pattern for neptunite.

	2Θ° obs.	d(Å) obs.	d(Å) calc.	hkl	I
1	9.160(3)	9.647(3)	9.567	110	100
2	11.37(3)	7.773(17)	7.721	11-1	4
3	18.47(3)	4.799(7)	4.816	22-1	4
4	19.63(4)	4.519(9)	4.510	002	3
5	23.07(3)	3.852(4)	3.838	13-1	3
6	25.202(8)	3.5308(11)	3.519	131	8
7	26.871(17)	3.315(2)	3.310	33-1	4
8	27.8770(16)	3.19778(18)	3.189	13-2	67
9	28.765(14)	3.1010(15)	3.092	51-2	2
10	29.36(2)	3.039(2)	3.031	33-2	2
11	30.26(2)	2.952(2)	2.940	22-3	3
12	30.884(9)	2.8929(8)	2.889	510	2

13	32.638(19)	2.7413(16)	2.734	51-3	1
14	35.900(4)	2.4994(3)	2.494	62-2	4
15	36.34(4)	2.470(3)	2.467	511	1
16	37.502(12)	2.3962(7)	2.392	440	5
17	41.56(4)	2.171(2)	2.168	043	1
18	47.24(5)	1.9223(17)	1.919	26-2	1

Таблица 48. Chemical composition of neptunite*.

wt. %			apfu (on the basis 24O)
K_2O	4.36	K	0.86
Na_2O	6.33	Na	1.90
Fe_2O_3	3.72	Fe^{3+}	0.22
FeO	11.94	Fe^{2+}	1.54
Al_2O_3	2.80	Al	0.25
TiO_2	18.11	Ti	2.10
Li_2O	1.32	Li	0.82
MgO	0.15	Mg	0.04
CaO	0.08	Ca	0.01
ZnO	0.17	Zn	0.02
Cs_2O	0.30	Cs	0.02
MnO	1.23	Mn	0.16
SiO_2	50.22	Si	7.76
Сумма	100.55	O	24.00

*analytical chemical data (Institute of Geochemistry, analyst V.K. Khaltueva). The Li content is determined by atomic absorption spectroscopy.

Table 49. Crystal chemical characteristics of neptunite.

	San-Benito	Khan-Bogdo
Ideal formula	$KNa_2Li(Fe,Mg,Mn)_2Ti_2Si_8O_{24}$	$KNa_2LiFe_2Ti_2Si_8O_{24}$
Пр. гр.	*Cc*	*Cc*
Unit cell parameters		
a, Å	16.427(2)	16.4542(7)
b, Å	12.478(2)	12.5115(4)
c, Å	9.975(1)	9.9980(4)
β, º	115.56(1)	115.542(5)
V, Å^3	1844.5(1)	1857.10(15)
Z	4	4
Ti1	Ti	Ti
Fe1	$Fe_{0.78}Mg_{0.22}$	$Fe_{0.86}Mn_{0.10}Mg_{0.04}$
Ti2	Ti	Ti
Fe2	$Fe_{0.85}Mg_{0.15}$	$Fe_{0.94}Mn_{0.05}Mg_{0.01}$
Ti1-O	1.705(4)-2.209(4)	1.742(6)-2.201(6)
<Ti1-O>	2.001	2.011
V octahedra, Å^3	10.4758	10.6656
D*	0.05856	0.05307
Fe1-O	1.984(4)-2.210(4)	1.983(6)-2.221(6)
<Fe1-O>	2.132	2.143
V octahedra, Å^3	12.6941	12.8819
D	0.03766	0.03485
Ti2-O	1.726(4)-2.198(4)	1.766(6)-2.177(6)
<Ti2-O>	1.998	2.006
V octahedra, Å^3	10.4105	10.5706
D	0.05243	0.04713
Fe2-O	1.969(5)-2.202(4)	1.972(6)-2.200(6)
<Fe2-O>	2.127	2.129
V octahedra, Å^3	12.6081	12.6212
D	0.02826	0.02923
reference	Kunz et al., 1991	Current work

* D –distortion index of polyhedra (by bond lengths): $$D = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{|l_i - lav|}{l_{av}}$$

where l_i is the distance from the central atom to the i-th ligand, l_{av} is the average bond length.

Table 50. Bond-valence values for neptunite (bond-valence parameters according to Brese and O'Keeffe, 1991).

Atom	Si1	Si2	Si3	Si4	Si1a	Si2a	Si3a	Si4a	Ti1	Ti2	Fe1	Fe2	Li1	K1	Na1	Na2	Σ
O1				0.96						0.59		0.31	0.15				2.01
O1a								1.01		0.50		0.33	0.19				2.03
O2		0.97							0.57			0.28	0.16				1.98
O2a						1.03				0.38	0.36		0.18				1.95
O3								1.08		0.67					0.18		1.93
O3a				1.07								0.53				0.20	1.80
O4									1.22			0.29	0.19				1.70
O4a										1.14	0.28		0.20				1.62
O5			1.06							0.54	0.27				0.16		2.03
O5a							1.03		0.45			0.37				0.18	2.03
O6			1.00					0.89							0.05	0.14	2.08
O6a				0.91			0.99								0.15		2.05
O7	1.01								0.56		0.27				0.14		1.98
O7a					1.11				0.35		0.36					0.15	1.97
O8			0.97		0.97									0.14			2.08
O8a	0.96						1.00							0.14			2.10
O9	0.99						1.05							0.18			2.22
O9a			1.02		1.01									0.17			2.20
O10						1.03			0.68						0.16		1.87
O10a		1.10									0.51					0.19	1.81
O11		0.95			1.00									0.05 0.07			2.07
O11a	1.00					0.94								0.06 0.05			2.05
O12				0.96		0.90								0.13	0.10		1.99
O12a		0.93						0.98						0.14		0.07	2.12
Σ	3.98	3.95	4.05	3.90	4.09	3.90	4.07	3.9	3.83	3.83	2.05	2.11	1.07	1.13	0.94	0.93	

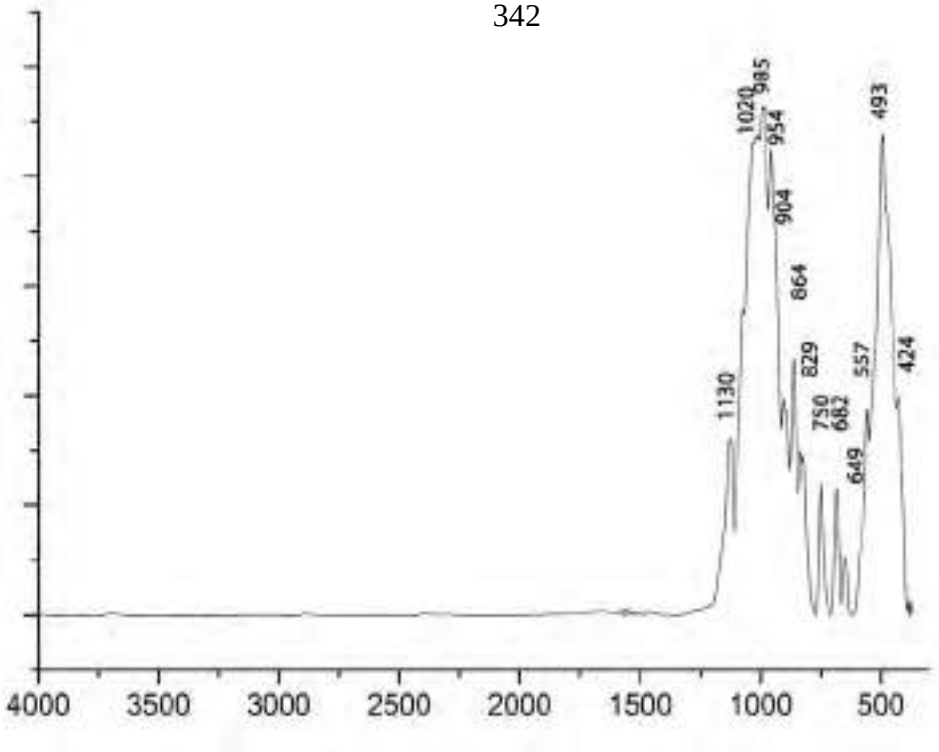


Fig. 42. IR-spectrum of neptunite.

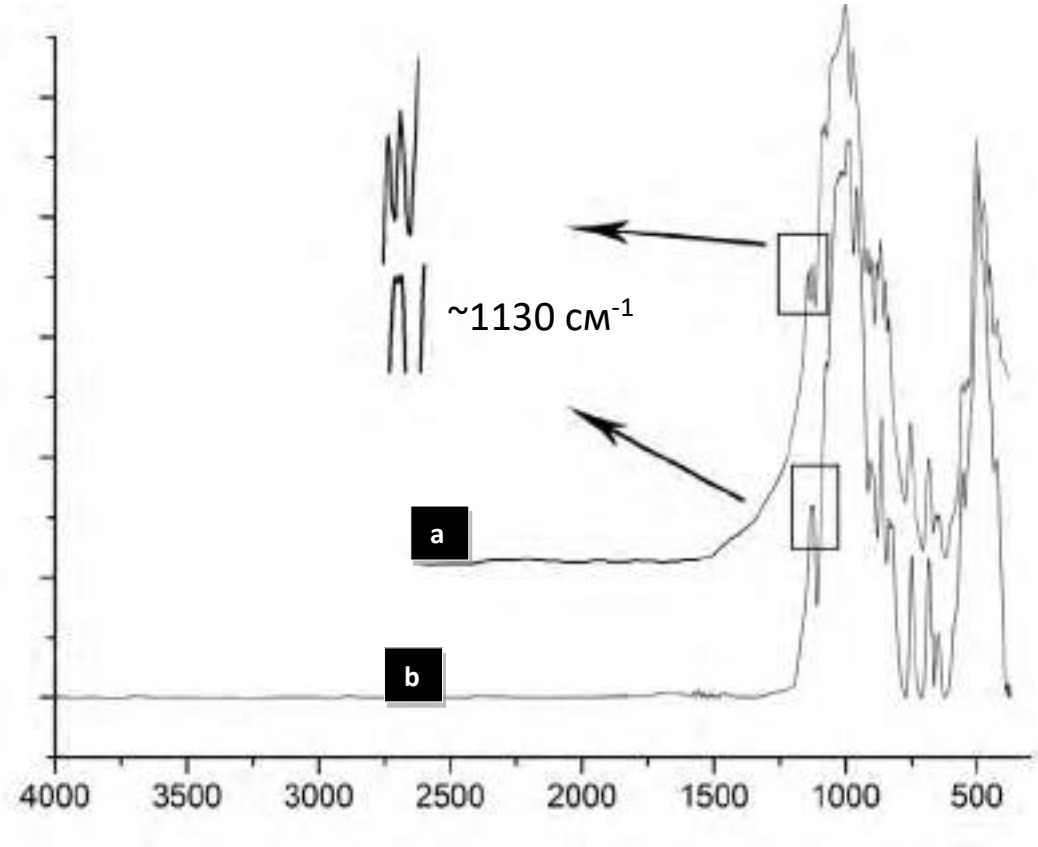


Fig. 43. Comparison of the IR-spectra: (a) manganneptunite (Chukanov, 2014); (b) neptunite (this work).

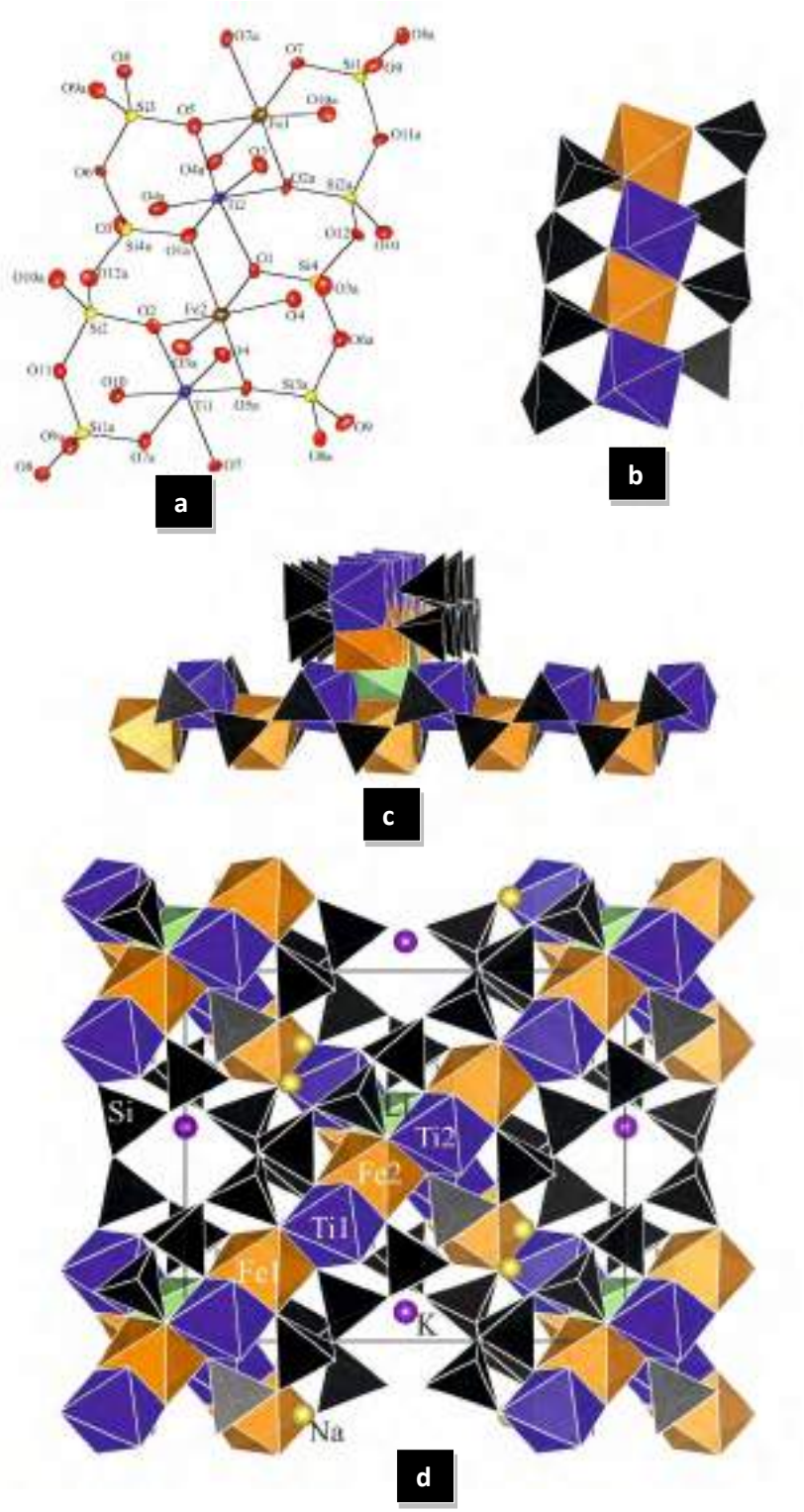


Fig. 44. Structural fragments of neptunite: SiO_4 pyroxene type chains connected with octahedral chain, shown in ball-and-stick (a) and polyhedral representation (b); crossing of SiO_4 pyroxene type chains and octahedral chains (c); projection of the crystal structure along view *c* (d). Thermal ellipsoids are drawn at the 80% probability level.

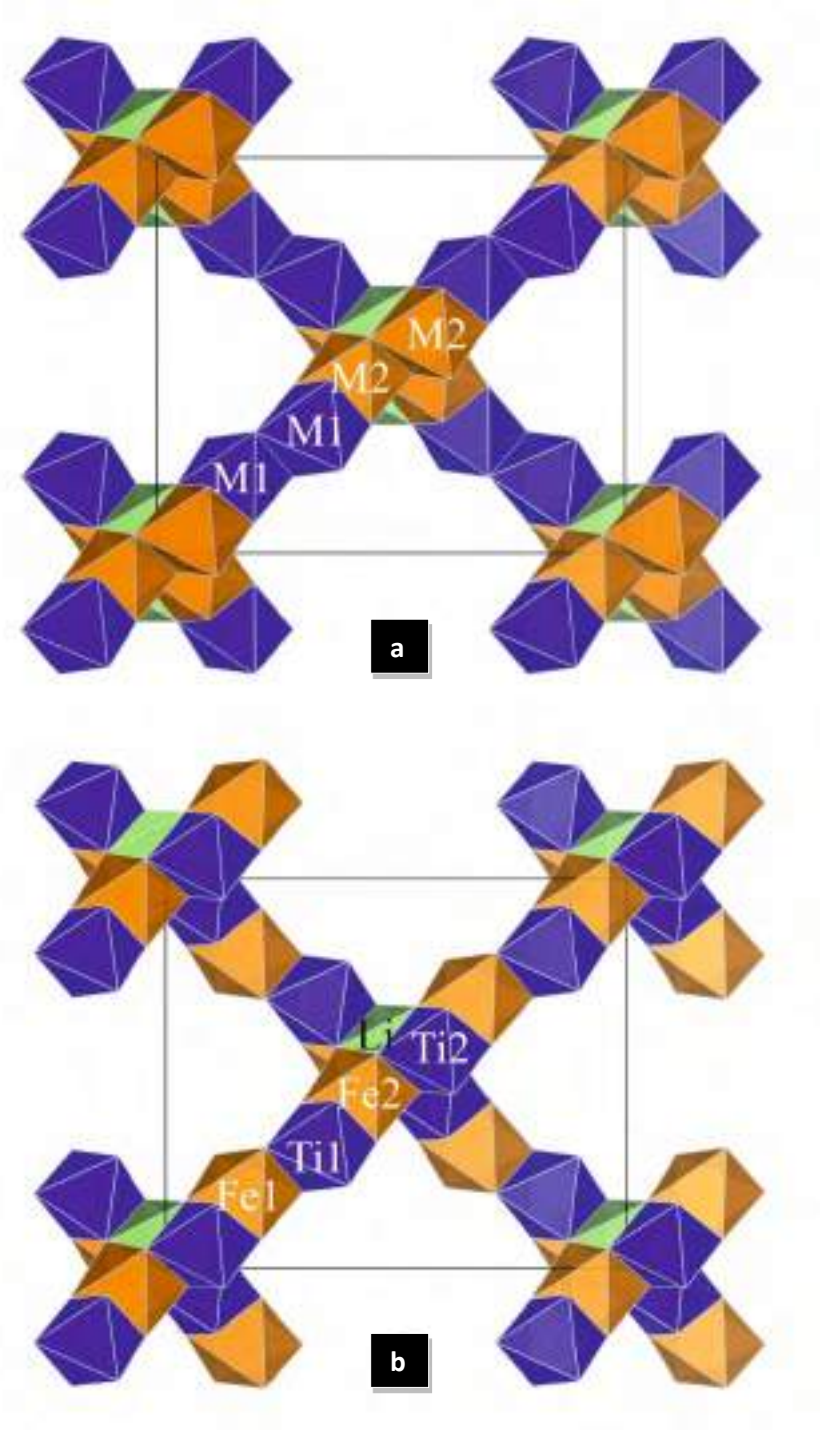


Fig. 45. Octahedral chains extended along [100] и [-110]: (a) – the sequence of interleaving -(Ti,Fe)2-(Ti,Fe)2--(Ti,Fe)1-(Ti,Fe)1-(Ti,Fe)2-(Ti,Fe)2- in space group *C*2/*c*; (b) - the sequence of interleaving -Fe1-Ti1-Fe2-Ti2-Fe1-Ti2- in space group *Cc*.

3.4. Crystal chemistry features of batisite, $Na_2BaTi_2(Si_4O_{12})O_2$

Batisite, $Na_2BaTi_2(Si_4O_{12})O_2$ (Kravchenko et al., 1960), is a chain silicate that is structurally and chemically related to noonkanbahite, $KNaBaTi_2(Si_4O_{12})O_2$ (Uvarova et al., 2010), and shcherbakovite, $K_2NaTi_2(Si_4O_{12})O(OH)$ (Es'kova and Kazakova, 1954; Uvarova et al., 2003; Krivovichev et al., 2004). Synthetic analogues of these minerals are of interest due to their nonlinear optical properties (Bloembergen and Pershan, 1962; Williams, 1984; Gopalakrishnan et al., 1999; Lunkenheimer et al., 2014). In general, Ba titanosilicates display important optical, photoluminescent and afterglow properties that triggered recent research on crystal structure and stability of $BaTiSi_2O_7$ (Viani et al., 2015), which is rather close to the mineral fresnoite $Ba_2TiSi_2O_7O$.

The general formula of the shcherbakovite-group minerals is $A1A2A3M_2\varphi_2[T_4O_{12}]$, where $A1$ = Ba or K; $A2$ = Na or K; $A3$ = Na; M = Ti, Nb, Fe^{3+}, Zr; T = Si; φ = O, OH, F (Uvarova et al., 2003). Their crystal structures are based upon chains of corner-sharing MO_6 chains and chains of corner-sharing SiO_4 tetrahedra, both running parallel to the *a* axis and linked by sharing peripheral O atoms (fig. 46). The identity period of the silicate chains contains four tetrahedra with the formula $[Si_4O_{10}]^{8-}$ and therefore can be identified as *vierer* chains according to Liebau (1985) or 'batisite-like chain' according to Nikitin and Belov (1962) and Uvarova et al., (2010). The titanosilicate framework in the crystal structures of shcherbakovite-group minerals is porous and contain three kinds of interstitial voids occupied by the *A*1, *A*2 and *A*3 cations (fig. 46) (Uvarova et al., 2003; Krivovichev et al., 2004; Uvarova et al., 2010).

Recent crystal-structure studies of the shcherbakovite-group minerals demonstrated that they may adopt both centrosymmetric (*Imma* or *Imcm* in a non-standard setting) (Schmahl and Tillmanns, 1987; Uvarova et al., 2003; Krivovichev et al., 2004; Uvarova et al., 2010) and non-centrosymmetric (*Ima*2) (Nikitin and Belov, 1962; Rastsvetaeva et al., 1997) space groups (table 51). The presence (or absence) of inversion center in these structures is determined by the absence (or presence) of polar configurations of the MO_6 chains that consists of alternating long and short apical *M*-O bond lengths (Krivovichev et al. 2004). In the non-centrosymmetric model, vectors of short *M*-O bonds have the same ordered orientation, whereas in the centrosymmetric model, these vectors have opposite orientations, which results in the observed structural disorder for the *M* sites and the sites of bridging O atoms (fig. 47). It seems very probable that the minerals may exist in both centrosymmetric and non-centrosymmetric modifications as it was earlier suggested by Rastsvetaeva et al. (1997), depending upon the size of ordered polar domains, by analogy with vesuvianite-group minerals (Allen and Burnham, 1992; Armbruster

and Gnos, 2000). Therefore, symmetry of shcherbakovite-group minerals may well be related to the conditions of their formation in nature (Krivovichev et al. 2004).

Although the structural and crystal chemical features of the minerals of this group have been studied previously, the crystal structure of batisite was refined only in 1962 (Nikitin and Belov (1962)), and the refinement was not of perfect quality (R_1 = 0.174). The purpose of this study is to report on the results of the crystal-structure refinement of batisite and to investigate its thermal behavior by means of the high-temperature powder X-ray diffraction (Zolotarev et al., 2017).

The sample of batisite used in this study was taken from the collections of the Mineralogical Museum of St. Petersburg State University, where it is stored under catalogue number № 2/16977. The sample originates from the Inagli chromium deposit (Inagli massif, Aldan shield, Yakutia, Russia), the holotype locality for the mineral (Kravchenko et al., 1960). However, there is a possibility that the sample studied is not exactly the same sample of batisite that were studied previously by Kravchenko et al. (1960), because of the minor differences in their chemical compositions (table 52). Batisite was originally found in an aegirine-arfvedonite-microcline pegmatite in dunites (Kravchenko et al., 1960).

The chemical composition of batisite was determined by means of Hitachi S-3400N EPMA (electron probe micro-analyser) equipped with wavelength-dispersive INCA 500 spectrometer. The system was operated at 20kV and 10 nA and the electron beam was focused to a 5 μm spot. The counting time was 30 seconds in point. The following calibrant materials were used: quartz (Si), baryte (Ba), albite (Na), goethite (Fe), orthoclase (K), rutile (Ti), zircon (Zr), metallic Nb (Nb). No elements other than those mentioned above were detected. The mean analytical results (average over 6 points) as well as ranges for each oxide component are presented in table 52. The results of chemical analyses by means of EPMA analysis confirm that the mineral should be identified as batisite and has the following empirical formula (calculated on the basis of Si = 4):

$(Na_{1.49}Ba_{0.86}K_{0.57})_{\sum 2.92}(Ti_{1.85}Fe^{3+}_{0.07}Zr_{0.03}Nb_{0.02})_{\sum 1.97}(Si_4O_{12})(O_{1.61}OH_{0.39})_{\sum 2.00}$.

Table 52 also provides the analytical data for batisite from the holotype locality (Kravchenko et al., 1960), which are slightly different from those obtained for our sample in the Ti, Zr, and Fe contents (Kravchenko et al., 1960; Uvarova et al., 2010).

Single-crystal X-ray diffraction data were collected by means of a Bruker Duo X-ray diffractometer operated at 45 kV and 0.6 mA and equipped with a CCD detector using monochromatic MoKα X-radiation. The unit-cell parameters were refined on the basis of 5115 unique reflections (table 53). The intensity data were reduced and corrected using the Bruker software APEX2 (Bruker-AXS, 2014). A semiempirical absorption-correction based upon the

intensities of equivalent reflections was applied (SADABS, Sheldrick, 2007). The structure was solved and refined with the ShelX program package (Sheldrick, 2008; Sheldrick, 2015) within the Olex2 shell (Dolomanov et al., 2009). Occupancies of the cation sites were calculated from the experimental site-scattering factors, taking into account cation coordination parameters and empirical chemical composition. In total, four crystals of batisite from Inagli massif were studied and crystal-structure refinements for all of them were performed in both centrosymmetric (*Imma*) and non-centrosymmetric (*Ima*2) space groups. However, we have observed no indications for the preference for the non-centrosymmetric model. Crystallographic data, parameters of data collection and refinement are given in table 53. The final atomic coordinates, isotropic displacement parameters, refined site-scattering values and assigned populations for selected sites are listed in table 54; anisotropic-displacement parameters are given in supplementary table 55, and selected interatomic distances are reported in table 56.

The structure model obtained for batisite is consistent with the results of the previous studies (Nikitin, Belov, 1962; Rastsvetaeva et al., 1997; Uvarova et al., 2003; Krivovichev et al., 2004; Uvarova et al., 2010). The octahedral *M* site is split into two sites, *M*1 and *M*2, located from each other at the distance of 0.46 Å. The average <*M*1-O> and <*M*2-O> distances are 1.999 and 2.024 Å, respectively. The MO_6 octahedra are strongly distorted owing to the electronic second-order Jahn-Teller effect (Kunz and Brown, 1994): there are one short (1.830/1.764 Å) and one long (2.226/2.292 Å) *M*-O apical bonds and four average (1.95-2.05 Å) equatorial bonds (table 56). As it was mentioned above, the Na, Ba and K (sites *A*1-*A*3) are located within three different voids of the octahedral-tetrahedral titanosilicate framework (fig. 46). Occupancy of cation sites are presented in table 54. We observed that O4 site, which is bridging between two SiO_4 tetrahedra, is also split into two sites, O4 and O4A, located at 0.60 Å from each other.

The thermal behaviour of batisite was studied by *in situ* high-temperature X-ray diffraction (HTXRD) in the 25–1000 °C temperature range in air by a Rigaku Ultima IV powder X-ray diffractometer ($CuK\alpha_{1+2}$ radiation, 40 kV/30 mA, Bragg-Brentano geometry, PSD D-Tex Ultra) equipped with a high-temperature camera. HTXRD pattern is presented in figure 48. The temperature step and the heating rate were 50 °C and 5 °/min, respectively. The unit-cell parameters at all temperatures were refined by the Rietveld method using the program package Topas 4.2 (Bruker AXS, 2009). Neutral scattering factors were used for all atoms. The background was modeled using Chebychev polynomial approximation 10th order. The peak profile was described using the fundamental parameters approach. The unit-cell parameters at different temperatures refined by the Rietveld method are given in supplementary table 57.

The analysis of powder pattern obtained at room temperature revealed single batisite phase. The data were indexed using calculated powder X-ray pattern from reported herein crystal

structure. The seven strongest measured X-ray powder-diffraction lines [listed as d in Å (I) *hkl*] are as follows: 8.39 (94) *011*, 3.386 (56) *031*, 3.191 (36) *123*, 2.910 (46) *222*, 2.896 (100) *024*, 2.175 (45) *035*, 1.673 (57) *055*.

The dependences of the unit-cell parameters of batisite upon temperature are plotted in figure 49. The equations are second-order polynomials and are as follows:

$$a = 8.0958 + 6.3 \times 10^{-5} \times T + 5.4 \times 10^{-8} \times T^2$$

$$b = 10.465 + 8.5 \times 10^{-5} \times T + 6.0 \times 10^{-9} \times T^2$$

$$c = 13.889 + 1.1 \times 10^{-4} \times T + 7.7 \times 10^{-9} \times T^2$$

$$V = 1176.71 + 27.960 \times 10^{-3} \times T + 9.689 \times 10^{-6} \times T^2$$

The main values of thermal expansion coefficients were determined using second-order approximation of temperature dependencies in the temperature range of 25–950 °C by the TEV program (Langreiter and Kahlenberg, 2014). The thermal expansion coefficients along the principal crystallographic axes are listed in supplementary table 58. The TEV program (Langreiter and Kahlenberg, 2014) was also used for the visualization of figure of thermal expansion coefficients (Fig. 46 d, e, f).

In order to investigate the influence of temperature upon the crystal structure of batisite, its single crystals were annealed at 800 °C for 4 hours. However, structure refinement of the annealed crystals did not show any significant deviations from the crystal-structure data for the crystals before annealing.

IR spectra were recorded by means of a Bruker Vertex 70 IR spectrometer at room temperature. The data were processed using OPUS program (Bruker, 2004).

The IR spectrum (4000-300 cm^{-1}) for batisite is shown in figure 50. The region of the spectra 1500-300 cm^{-1} is similar to that provided by Chukanov (2014), where the main absorption bands are attributed to symmetric and asymmetric lattice vibrations (e.g. Si-O, Si-O-Si, Ti-O). The region 4000-2000 cm^{-1} of IR spectra was not reported by Chukanov (2014) and other studies. Our study reveals the presence of an intense broad band around 3450 cm^{-1} and a broad shoulder at 3300-2850 cm^{-1}. The slight absorption was also detected around 1650-1600 cm^{-1} (fig. 50). In general, the IR spectrum shows the presence of OH-groups (absorption below 3300 cm^{-1}) and H_2O molecules (the band at 1600-1650 cm^{-1}). The H_2O molecules are not a part of the crystal structure and probably belong to the admixture of alteration products.

One of the aims of this study was to determine the most suitable structural model for batisite from the Inagli massif, i.e. the presence or absence of ordered arrangement of polar MO_6 chains and, as a consequence, the presence or absence of an inversion symmetry center. The principal feature of the non-centrosymmetric structural model reported by Rastsvetaeva et al. (1997) is the ordering of polar octahedral chains with axes consisting of alternating short (~ 1.8

Å) and long (~ 2.3 Å) *M*-O bonds. In the centrosymmetric model, the arrangement of the polar chains is disordered and, as a consequence, the symmetry center is absent. Figure 47 illustrates the average (disordered) model of the MO_6 chains in the centrosymmetric (space group *Imma*) model and the coordination of the *M*1 and *M2* sites. In order to clarify the problem with respect to our sample, crystal-structure refinement was done in centrosymmetric *Imma* and non-centrosymmetric *Ima*2 space groups. The crystallographic agreement indices for both groups were approximately the same, but the refinement in the space group *Ima*2 led to the larger values of standard errors of the bond lengths and displacement parameters of the atoms. The values of the Flack (x) and Hooft (y) parameters for the non-centrosymmetric group *Ima*2 were quite high, 0.41(6) and 0.40(6), respectively. Introduction of the racemic twinning improved the quality of refinement only slightly, but the Hooft (y) parameter was still high 0.46(4). In addition, verification of the *Ima*2 cif-file via specialized program PLATON/ADDSYM (Speak, 2009) and website http://checkcif.iucr.org invariably demonstrated the presence of an inversion center. However, the major observation in support of the centrosymmetric model was that the splitting of the octahedral site *M* was observed for both space groups, which is indication that it is not an artifact of the crystal-structure refinement in the centrosymmetric group but the intrinsic property of the structure. It is noteworthy that the same observation was also valid for shcherbakovite (Krivovichev et al., 2004). As it was mentioned above, the single-crystal X-ray diffraction study did not reveal any particular differences relative to the previous studies, except for the more precise values of geometrical parameters (bond lengths and angles) and the splitting of the O4 site, which deserves more attention. The O4 atom is bridging between two adjacent Si atoms with the almost linear Si-O-Si arrangement (the Si-O4-Si angle of 174° (Schmahl and Tillmanns, 1987)). We believe therefore that the splitting of the O4 site is not related to the splitting of the *M* position and can be explained by the deviation of Si-O-Si angle from the straight arrangement (Si-O4-Si = 160°, Si-O4A-Si = 155°).

The problem of the role of the OH-groups in the batisite-group minerals was discussed in detail for noonkanbahite (Uvarova et al., 2010) and shcherbakovite (Uvarova et al., 2003). We note that, for noonkanbahite, the presence of OH groups was confirmed by the chemical and SIMS analyses (Uvarova et al., 2010). In our sample, the location and the amount of the OH groups is very similar to those observed in noonkanbahite and shcherbakovite. The presence of hydroxyl groups is confirmed by the absorption band and shoulders around 3600-2850 cm^{-1} in the IR spectrum (fig. 50). The amount of the OH groups in batisite was calculated on the basis of electroneutrality of the formula. By analogy with noonkanbahite and shcherbakovite, calculation of the bond-valence sums for batisite shows under-saturation of the O6 site (1.34 [or 1.45] v.u.

(valence unit), see table 54), which indicates that this site is partially occupied by hydroxyl groups.

Uvarova et al. (2003) suggested that, in shcherbakovite, the splitting of the *M* site is associated with the incorporation of OH groups into the O6 site (and perhaps the O5 site as well). The ratio *M1*:*M2* of the splitted sites is controlled by the amount of O and OH in the O6 site: in the case of shcherbakovite, the O^{2-} :$(OH)^{-}$ ratio is approximately 1:1, which correlates well with the equal occupancies of the splitted *M1* and *M2* sites (Uvarova et al., 2003). In our case, the ratio of *M1*:*M2* is around 0.60:0.40 (table 54), whereas the O^{2-} :$(OH)^{-}$ is also approximately 0.60:0.40 (according to the chemical data), in good agreement with the model suggested by Uvarova et al. (2003). For the cation sites, the site-scattering factors (calculated taking into account the chemical composition data) and the bond valence sums are in good agreement as well (table 54).

As it can be seen from the data listed in table 58, the thermal expansion of batisite within the *bc* plane is nearly isotropic (fig. 42d), whereas the expansion along the *a* axis is significantly stronger. Moreover, the anisotropy becomes even more prononuced in the range of 500-900 ºC, when the α_a coefficient increased (α_a = 19.6 $ºC^{-1}$) in comparison to those observed for the temperature ranges 25-100 ºC and 100-500 ºC (14.4 and 8.0 $ºC^{-1}$, respectively (table 58)). The anisotropic thermal expansion of batisite can be explained by the anisotropic distribution of bond strength within its titanosilicate framework. The weakest cation-anion bonds in the framework are long *M*-O bonds induced by the out-of-center distortion of the MO_6 octahedra, owing to the electronic second-order Jahn-Teller effect (Kunz and Brown, 1994). These long *M*-O bonds are oriented approximately parallel to [100], which explains the observed thermal-expansion anisotropy. The expansion along the *a* axis is also accompanied by the stretching of the $[Si_4O_{10}]$ chains, which agrees well with their flexibility (Belov, 1961; Liebau, 1985). Moreover, it has been observed that temperature-induced vibrations of Ba^{2+} cations induce stretching of silicate chains, being responsible for the unusual thermal expansion behaviour of Ba silicates (Liebau 1982; Gorelova et al., 2016, Shapenkov et al., 2017).

At 1000 ºC, batisite decomposes with the formation of fresnoite, $Ba_2TiSi_2O_7O$ (fig. 48). The crystal structure of the latter (Moore and Louisnathan, 1969) consists of alternating layers of Ba^{2+} cations and heteropolyhedral sheets formed by TiO_5 square pyramids sharing equatorial corners with Si_2O_7 groups (*T*) (fig. 51).

It is of interest that the structure of fresnoite has many similarities to that of batisite and can be produced from the latter by the following series of transformations: (i) chains of corner-sharing TiO_6 octahedra are split into the columns of isolated TiO_5 pyramids; (ii) chains of corner-sharing SiO_4 tetrahedra are split into isolated Si_2O_7 groups (fig. 51); (iii) Ti-polyhedra

and Si-tetrahedra re-arrange within the *bc* plane for batisite (the *ab* plane for fresnoite) to form five-membered rings.

Due to the high melting point, fresnoite is often considered as a result of high-temperature crystallization as one of the first crystalline products of magmatic fluid contacting with host rocks (Moore and Louisnathan, 1969). There are two synthetic procedures to prepare fresnoite known from the literature: (i) crystalline powder material can be obtained by heating mixtures of $BaCO_3$, TiO_2 and SiO_2 in oxygen at 1000-1100 °C (Blasse, 1968); (ii) single crystals can be obtained by heating of $2BaO:1TiO_2:2SiO_2$ and $1BaO:1TiO_2:1SiO_2$ to 1425 ºC followed by slow cooling (Robbins, 1970).

Our observation of the formation of fresnoite from batisite at 1000 ºC is in a good agreement with the data on its synthesis and indirectly confirm its high-temperature genesis in nature. The fivefold Ti coordination in fresnoite was also discussed as an evidence of its high-temperature formation, since spectroscopic studies indicated that, in glass and recrystallized silicate melts, Ti adopts coordination numbers of four or five and may become six-coordinated upon recrystallization (Bobovich, 1963; Bobovich and Petrovskii, 1963). It is worthy to note that fivefold Ti coordination had been observed for many other titanosiliates, e.g. lobanovite, lamprophyllite and yoshimuraite (Piilonen et al., 2003) that are certainly not high-temperature phases.

Table 51. Results of the crystal structure refinements of batisite, noonkanbahite and shcherbakovite.

Mineral	Batisite	Batisite	Noonkanbahite		Shcherbakovite		Noonkanbahite
Locality	Inagli massif, Russia	Inagli massif, Russia	Eifel, Germany	Eifel, Germany	Khibiny complex, Russia		Eifel, Germany and Murun, Siberia, Russia
Crystal system	Orthorhombic						
Space group	*Imma*	*Ima*2	*Imcm*	*Ima*2	*Imma*	*Imma*	*Imma*
a (Å)	8.0921	10.40	10.499	10.505	8.1538	8.1511	8.0884
b (Å)	10.4751	13.85	13.913	13.895	10.5569	10.5502	10.4970
c (Å)	13.9054	8.10	8.087	8.142	13.9882	13.9784	13.9372
V (Å^3)	1178.70	1166.7	1181.3	1186.5	1204.1	1202.1	1183.3
R_1	0.032	0.174	0.078	0.047	0.032	0.033	0.028
References	this work	Nikitin and Belov, (1962)	Schmahl and Tillmanns, (1987)	Rastsvetaeva et al. (1997)	Uvarova et al. (2003)	Krivovichev et al. (2004)	Uvarova et al. (2010)

Table 52. Chemical composition and chemical formula for batisite.

Oxide	wt% Min	wt% Max	wt% Mean	Element	a.p.f.u (calculated on the basis of 4 Si)	Oxide	wt%
this work						from the holotype locality (Kravchenko et al. 1960)	
SiO_2	37.78	42.23	39.46	Si	4.00	SiO_2	39.00
Fe_2O_3	0.84	0.96	0.90	Fe	0.07	Fe_2O_3	1.80
BaO	21.21	22.03	21.64	Ba	0.86	BaO	22.00
Na_2O	7.17	8.11	7.56	Na	1.49	Na_2O	8.40
Nb_2O_5	0.24	0.46	0.36	Nb	0.02	Nb_2O_5	0.36
K_2O	4.30	4.48	4.38	K	0.57	K_2O	2.60
TiO_2	23.63	24.66	24.22	Ti	1.85	TiO_2	22.00
ZrO_2	0.61	0.74	0.66	Zr	0.03	ZrO_2	1.90
H_2O[a]			0.58	H	0.39	H_2O[a]	0.50
Total			99.76	O	13.98	Al_2O_3	0.90
						CaO	0.27
						SrO	0.03
						MnO	0.09
						Total	99.95

[a] calculated value based on the electroneutrality of the formula taking into account that all Fe considered as a trivalent following for previous studies (Kravchenko et al. 1960; Uvarova et al. 2010)

Table 53. Crystallographic data and refinement parameters for batisite.

Crystal chemical data	
Crystal system	Orthorhombic
Space group	*Imma*
a (Å)	8.0921(5)
b (Å)	10.4751(7)
c (Å)	13.9054(9)
Unit-cell volume (Å^3)	1178.70(13)
Z	4
Calculated density (g/cm^3)	3.431
Absorption coefficient	4.878
Data collection	
Temperature (K)	293(2)
Radiation	Mo-*K*α,
Wavelengths (Å)	0.71073
θ range (°)	2.43-39.14
h, *k*, *l* ranges	-9→14, -18→13, -23→24
Total reflections collected	6159
Unique reflections (R_{int})	1797 (0.0384)
Unique reflections $F > 2\sigma(F)$	1449
Structure refinement	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2
Weighting coefficients *a*, *b**	0.0174, 3.8320
Extinction coefficient	0.0080(3)
Data/ restrains/ parameters	1797/0/84
R_1 [$F > 4\sigma(F)$]	0.0315
wR_2 [$F > 4\sigma(F)$]	0.0674
R_1 all,	0.0430
wR_2 all	0.0723
Goodness-of-fit on F^2	1.044
Largest diff. peak and hole (*e*Å^{-3})	2.16, -2.16

Table 54. Atomic coordinates, site-scattering values, bond valence sums, occupancies and equivalent isotropic displacement parameters U_{eq} (Å^2) for batisite

Atom	s.s. [a]	*x*	*y*	*z*	Site occupancy	calc. s.s.[a]	BVS [b]	U_{eq}
*A*1	50.27	0	0.25	0.25230(2)	$Ba_{0.85}K_{0.15}$	50.45	1.70 [1.95]	0.01155(8)
*A*2	13.76	0	0.25	0.6798(2)	$Na_{0.65}K_{0.35}$	13.80	0.76	0.0296(7)
*A*3	11.00	0	0.5	0.5	Na	11.00	1.06	0.0259(5)
*M*1	12.88	0.225(1)	0.25	0.4690(1)	$Ti_{0.54}Fe_{0.025}$ $Zr_{0.01}Nb_{0.005}$	13.14	2.30	0.0127(8)
*M*2	9.63	0.282(1)	0.25	0.4712(2)	$Ti_{0.39}Fe_{0.01}$ $Zr_{0.01}Nb_{0.01}$	9.65	1.50	0.0067(6)
Si	14.00	0.3037(8)	0.47314(5)	0.64517(4)	Si		4.14	0.0093(1)
O1	8.00	0.2208(2)	0.3827(1)	0.5669(1)	O		2.10	0.0163(3)
O2	8.00	0.2488(2)	0.6204(1)	0.6377(1)	O		1.97	0.0157(3)
O3	8.00	0.25	0.4173(2)	0.75	O		2.14	0.042(1)

O4	4.60	0.5	0.4611(9)	0.663(1)	$O_{0.60}$	4.80	1.24 [1.31]	0.029(3)
O4a	3.52	0.5	0.4696(8)	0.620(2)	$O_{0.40}$	3.20	0.78	0.025(3)
O5	8.00	0	0.25	0.4553(2)	O		1.74	0.0183(6)
O6	8.00	0.5	0.25	0.4699(3)	O		1.34 [1.45]	0.0211(7)

[a] s.s. – site scattering and calc. s.s. – calculated site scattering (e.p.f.u)

[b] BVS – bond valence sums: bond-valence parameters according Brese and O'Keeffe (1991); bond-valence values calculated on the basis of following sites composition: *A*1 = $Ba_{0.85}K_{0.15}$ (for *A*1 CN is 9, values in [ ] calculated for CN = 12); *A*2 = $Na_{0.65}K_{0.35}$; *A*3 = Na; and in view of split positions: *M*1 = $Ti_{0.60}$ and *M*2 = $Ti_{0.40}$; O4 = $O_{0.60}$ and O4A = $O_{0.40}$.

Table 55. Anisotropic displacement parameters ($Å^2$) for batisite.

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
*A*1	0.0120(1)	0.0109(1)	0.0117(1)	0	0	0
*A*2	0.0206(10)	0.0144(8)	0.0538(12)	0	0	0
*A*3	0.0157(10)	0.0275(10)	0.0344(11)	0.0157(8)	0	0
*M*1	0.025(2)	0.0058(4)	0.0073(4)	0	-0.0003(6)	0
*M*2	0.0085(17)	0.0050(5)	0.0066(4)	0	-0.0006(7)	0
Si	0.0118(3)	0.0066(2)	0.0094(2)	-0.0008(1)	-0.0004(2)	-0.0004(2)
O1	0.0271(9)	0.0099(6)	0.0119(5)	-0.0033(4)	-0.0053(5)	0.0001(5)
O2	0.0276(9)	0.0069(5)	0.0125(5)	0.0008(4)	0.0005(6)	0.0016(5)
O3	0.107(3)	0.0101(9)	0.0096(8)	0	0.0118(13)	0
O4	0.013(2)	0.034(3)	0.039(7)	-0.009(3)	0	0
O4A	0.012(3)	0.037(4)	0.027(7)	0.006(3)	0	0
O5	0.0243(18)	0.0166(13)	0.0140(12)	0	0	0
O6	0.0207(18)	0.0163(14)	0.0264(15)	0	0	0

Table 56. Selected interatomic distances in the structure of batisite.

*A*1-O5	2.823(3)	*M*1-O5	1.830(9)
*A*1-O2	2.870(2) × 4	*M*1-O1	1.946(2) × 2
*A*1-O2	2.918(2) × 4	*M*1-O2	2.020(2) × 2
*A*1-O6	3.090(4)	*M*1-O6	2.226(9)
*A*1-O4	3.273(6) × 2	<*M*1-O>	1.999
<*A*1-O>	2.968		
		*M*2-O6	1.764(8)
		*M*2-O1 × 2	1.987(3)
*A*2-O1	2.755(2) × 4	*M*2-O2 × 2	2.051(3)
*A*2-O3	2.849(2) × 4	*M*2-O5	2.292(8)
<*A*2-O>	2.801	<*M*2-O>	2.024
		Si-O1	1.591(2)
*A*3-O1	2.360(2) × 4	Si-O2	1.608(2)
*A*3-O5	2.691(1) × 2	Si-O3	1.630(1)
<*A*3-O>	2.470	Si-O4	1.612(4)
		Si-O4A	1.627(5)
		<Si-O>	1.613

Table 57. The unit-cell parameters refined for batisite at different temperatures.

T (°C)	*a* (Å)	*b* (Å)	*c* (Å)	*V* (Å^3)
50	8.0963(2)	10.4705(2)	13.8942(2)	1177.84(4)
100	8.1017(2)	10.4738(2)	13.9001(2)	1179.50(4)
150	8.1071(2)	10.4774(2)	13.9057(3)	1181.17(4)
200	8.1124(2)	10.4818(2)	13.9123(3)	1183.00(4)
250	8.1171(2)	10.4861(2)	13.9179(2)	1184.64(4)
300	8.1217(2)	10.4904(2)	13.9230(2)	1186.23(4)
350	8.1251(2)	10.4941(2)	13.9279(2)	1187.57(4)
400	8.1299(2)	10.4984(2)	13.9330(2)	1189.20(4)
450	8.1353(2)	10.5032(2)	13.9399(2)	1191.12(4)
500	8.1410(2)	10.5086(2)	13.9457(2)	1193.06(4)
550	8.1468(2)	10.5140(2)	13.9514(2)	1195.01(4)
600	8.1525(2)	10.5193(2)	13.9578(3)	1197.00(4)
650	8.1580(2)	10.5243(2)	13.9636(2)	1198.89(4)
700	8.1645(2)	10.5295(2)	13.9704(2)	1201.01(4)
750	8.1722(2)	10.5339(2)	13.9773(3)	1203.25(4)
800	8.1810(2)	10.5357(2)	13.9824(3)	1205.17(5)
850	8.1899(2)	10.5395(2)	13.9879(3)	1207.40(5)
900	8.1981(2)	10.5452(2)	13.9945(3)	1209.83(4)
950	8.2067(2)	10.5506(2)	13.9987(3)	1212.09(5)

Table 58. Main thermal expansion coefficients for batisite ($^oC^{-1}$, × 10^{-6}).

T (°C)	α_a	α_b	α_c	α_V	$\alpha_V = \alpha_a + \alpha_b + \alpha_c$
100	8.0	9.2	8.2	25.4	25.4
500	14.4	8.7	8.4	31.5	31.5
900	19.6	9.1	8.8	37.6	37.5

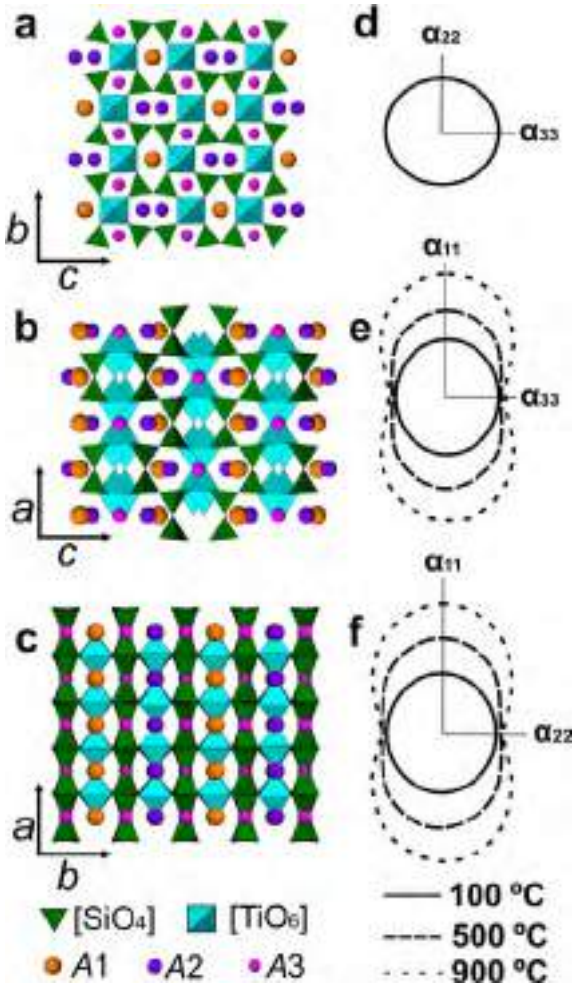


Fig. 46. (a), (b), (c) – Projections of the crystal structure of batisite along *a*, *b* and *c*, respectively; (d), (e), (f) – sections of the figure of thermal expansion coefficients in the respective crystallographic planes. For 011 projection, the figure of thermal expansion coefficients at T = 100, 500 and 900 °C coincide.

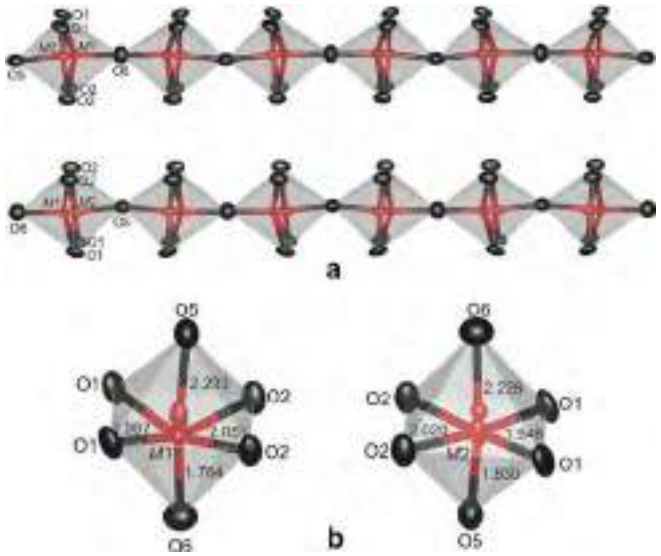


Fig. 47. (a) – MO_6 chains in the batisite structure: centrosymmetric model; (b) – coordination of the M1 and M2 sites with respective bond lengths (in Å). Ellipsoids of thermal vibrations are drawn at the 80 % probability 1eve1.

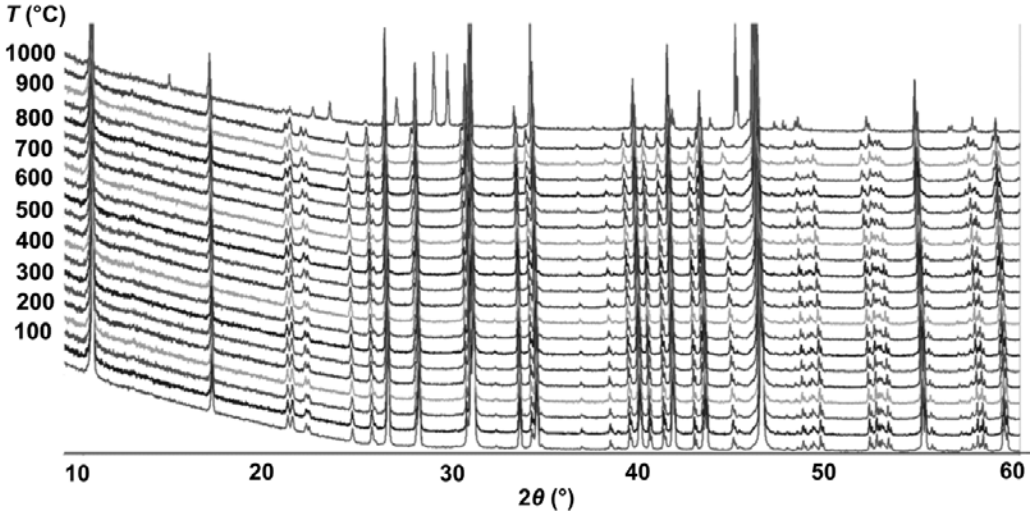


Fig. 48. The evolution of X-ray diffraction (HTXRD) powder patterns of batisite with temperature.

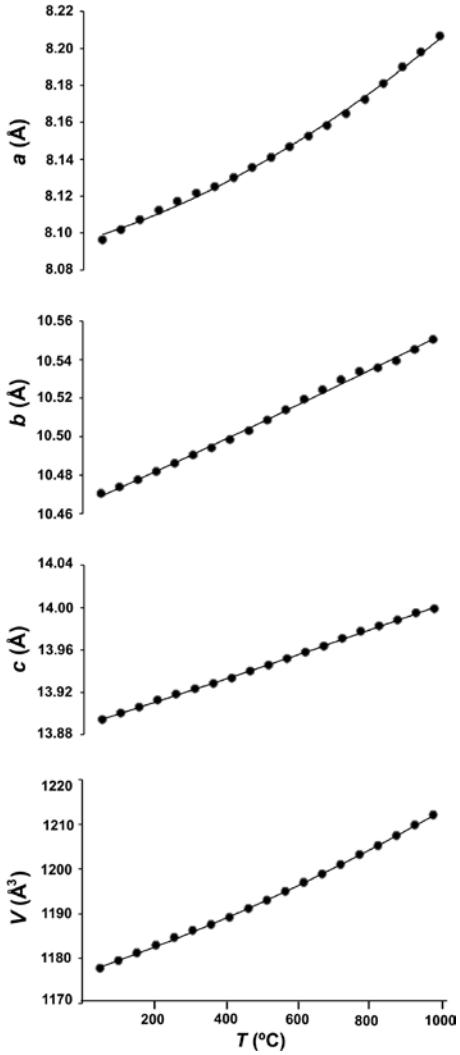


Fig. 49. The evolution of unit-cell parameters of batisite upon heating in the 25-950 ºC temperature range (ESDs fall within limits of the symbols).

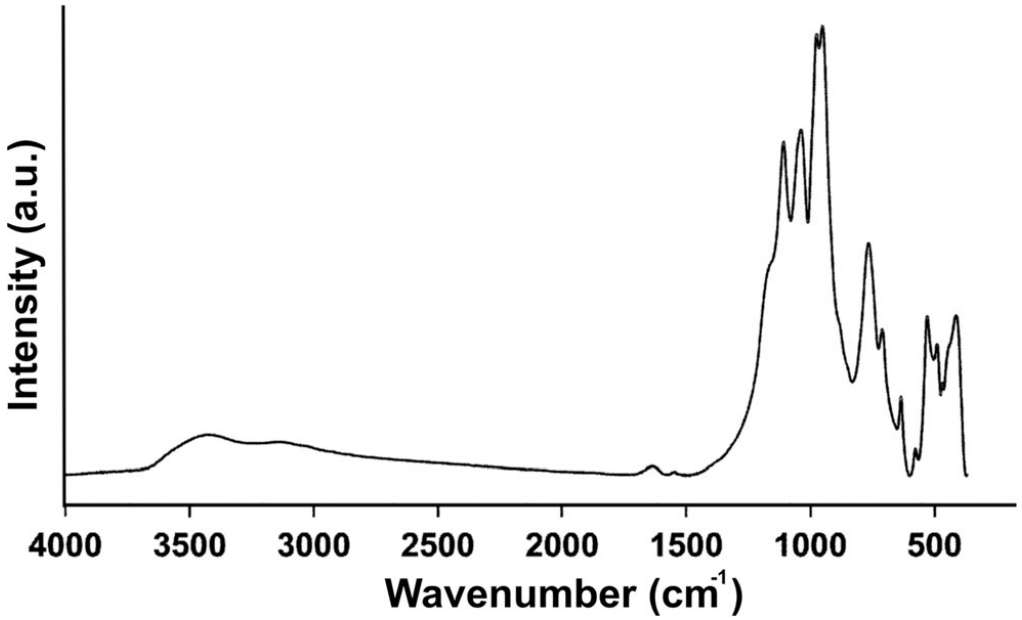


Fig. 50. IR spectrum of batisite.

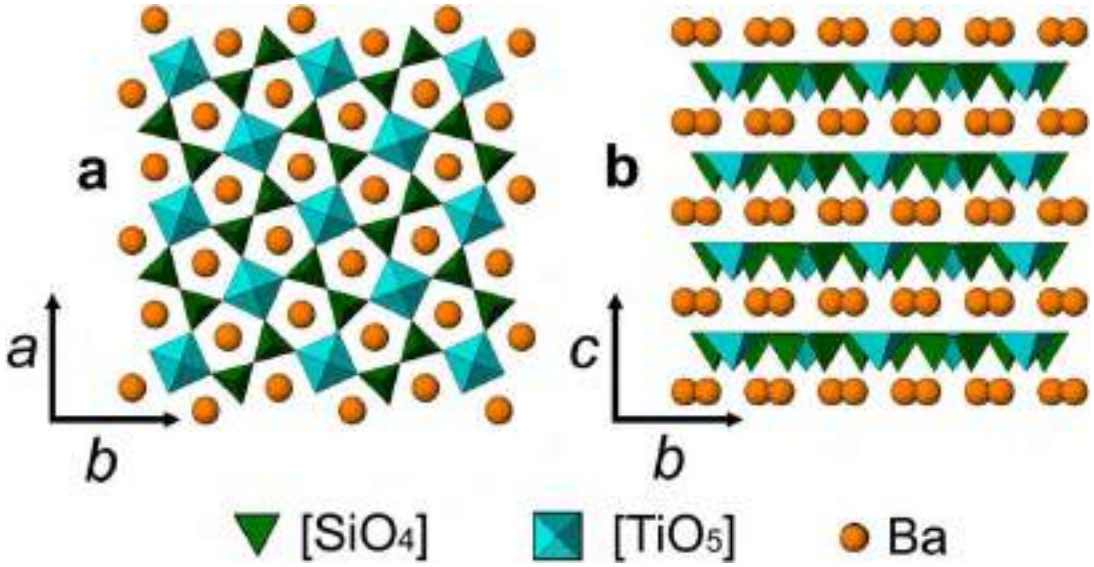


Fig. 51. Crystal structure of fresnoite projected along *c* and *a* axes ((a) and (b), respectively).

Chapter 4. High-temperature crystal chemistry of layered titanosilicates

4.1. High-temperature crystal chemistry of astrophyllite, $K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$

Astrophyllite, $K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$, archetype of the same mineral supergroup (Sokolova et al., 2017a) has been known as a «brown mica» since 1844 (Weibye 1848), when it was found at Låven island (Larvik complex of the Oslo Rift Valley, Norway) (Piilonen et al., 2003a). The crystal structure of astrophyllite consists of three structural units: (1) edge-sharing octahedral O layers (formed by the *C*-group cations); (2) heteropolyhedral H layers constructed from *zweier* $[T_4O_{12}]^{8-}$ chains of TO_4 tetrahedra and *D*-centered octahedra ($D\varphi_6$); (3) alkali *A* and *B* cations located in the interlayer space. The H and O layers are stacked along [001] with the H:O ratio equal to 2:1 to form HOH blocks (fig. 52).

The important structural aspect of astrophyllite is that each *D* site has an octahedral coordination (5O+1F) and $D\varphi_6$ octahedra from the adjacent HOH blocks share corners to form a three-dimensional framework (fig. 52) (Sokolova, 2012).

The general formula of the astrophyllite-supergroup minerals is $A_{2p}B_rC_7D_2(T_4O_{12})_2O_2IX^o_{D2}X^o_{A4}X^P_{Dn}W_{A2}$, where A = K, Cs, Ba, H_2O, Li, Rb, Pb^{2+}, Na or □; B = Na, Ca, Ba, H_2O, □; C = Fe^{2+}, Mn, Na, Mg, Zn, Fe^{3+}, Ca, Zr, Li (cation sites *M*1-4); D = Ti, Nb, Zr, Sn^{4+}, Fe^{3+}, Mg, Al; T = Si; X^o_D = O; X^o_A = OH; X^P_D = F, O, OH; W_A = H_2O or □, I represents the composition of the central part of the I block (Sokolova et al., 2017a).

To date, the astrophyllite supergroup consists of three mineral groups and includes 12 minerals (table 59). For example, astrophyllite has the space group *P*-1, whereas kupletskite, $K_2NaMn_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$, has two polytypes, triclinic 1*A* (*P*-1) and monoclinic 2*M* (*C*2/*c*) (Piilonen et al., 2001).

The first general crystal chemical study of astrophyllite-supergroup minerals was performed by Piilonen et al. (2003a, b), it was based on investigation of 29 samples from 12 localities using electron-microprobe analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy, ICP–AES analysis for Li, nuclear-reaction analysis, thermal decomposition and thermal gravitational analysis, Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction.

A preliminary high-temperature X-ray powder-diffraction study we performed in a sample of astrophyllite from the Khibiny alkaline complex showed the occurrence of a phase transformation (associated with iron oxidation and which has not been reported for layered titanosilicates to date) and the formation of a high-temperature (HT) modification in the temperature range of 500-775 ºC. This fact initiated a detailed study of the high-temperature

behaviour of astrophyllite from the Khibiny complex using *in-situ* high-temperature diffraction (25-1000 °C) and differential scanning calorimetry with a thermogravimetric analysis (25-1000 °C), *ex-situ* single-crystal X-ray diffraction (natural and heat-treated material), electron microprobe analysis (natural and heat-treated material), and Mössbauer and IR spectroscopy (natural and heat-treated material) (Zhitova et al., 2017a).

In general, temperature-induced iron oxidation had been observed for several groups of minerals, including micas [Fe-rich phlogopite (Russell and Guggenheim, 1999; Chon et al,. 2006; Ventruti et al., 2008; Zema et al., 2010), illite (Murad and Wagner, 1996), biotite (Güttler et al., 1989) and vermiculite (Veith and Jackson, 1974)], clay minerals (Brindley and Lemaitre, 1987), tourmaline-supergroup minerals (Korovushkin et al., 1979; Ferrow et al., 1988; Bačik et al., 2011; Filip et al., 2012), magnetite (Lepp, 1957), staurolite (Caucia et al., 1994), amphibole-supergroup minerals (Oberti et al., 2015; Della Ventura, 2015; Susta et al., 2015). The process of thermal iron oxidation is of interest because of the changes in the properties of oxidized material associated with the redistribution of charge in a crystal structure, e.g. changes of ion-exchanged properties in annealed micas and clay minerals. In some minerals, iron oxidation couples with deprotonation under natural conditions as observed for hydrotalcite-supergroup minerals: fougerite, trebeuderite and mössbauerite (Mills et al., 2012; Génin et al., 2013, 2014a, b). It should be noted that the study of iron oxidation in minerals is a challenging task due to the cation disordering combined with thermal expansion/contraction (Oberti et al., 2015) and the possible reduction of crystallinity. X-ray diffraction analysis provides only indirect evidence of the deprotonation process via the reduction of interatomic distances associated with the O sites experiencing deprotonation. Thus, characterization of dehydroxylation usually requires the use of both crystal-structure refinement and vibrational and Mössbauer spectroscopy.

The samples studied in this work (A25 and A25-2) originate from the Khibiny alkaline complex (Kola peninsula, Russia). The natural A25-2 sample significantly differs from A25 by chemical composition (see below) since it is much richer in Mn, the study of A25-2 was performed in order to compare data for astrophyllite samples with different Fe^{2+} content. Astrophyllite forms reddish- and golden-brown lamellae and stellar aggregates (Yakovenchuk et al. 2005). In order to characterize the HT modification of astrophyllite, a number of astrophyllite crystals (A25) were heated in air at 700 °C (further denoted as A700) for around 2 h followed by slow cooling. This material was used for electron microprobe, Mössbauer and IR spectroscopy studies. Another set of A25 crystals was heated at 600 °C (hereinafter denoted as A600) in air for 1 h followed by slow cooling and this material was used for single-crystal X-ray diffraction (XRD). Different regimes of heating were tested, special conditions (T = 600 °C, t = 1h) were chosen based on the crystal quality (appropriate scattering power) sufficient for single-crystal X-

ray diffraction experiments. Sample A25-2 was annealed in air at 700 °C (further denoted as A700-2) for around 1.5 h followed by slow cooling. These samples (A25-2 and A700-2) were studied by Mössbauer spectroscopy (annealing of powder) and electron-microprobe analysis (annealing of crystals).

The chemical composition of all samples was determined with a scanning electron microscope S3400N equipped by AzTec analyzer Energy 350 operating in EDS mode at 20 kV, 1.5 nA and a 5 μm spot size. The standards used were: NaCl (Na), MgO (Mg), Al_2O_3 (Al), SiO_2 (Si), KCl (K), $CaSO_4$ (Ca), Ti (Ti), Mn (Mn), FeS_2 (Fe), SrF_2 (Sr), Zr (Zr), Nb (Nb), BaF_2 (Ba), BaF_2 (F). Other elements were also checked including in particular Ta, Sn, Cs that can be found in the chemical composition of astrophyllite.

Table 60 provides the mean analytical results on the chemical composition of the astrophyllite samples averaged for 3-6 crystals. Chemical formulae of astrophyllite-supergroup minerals are calculated on the basis of Si+Al = 8. The main difference in the chemical composition of these grains involves the oxidation state of Fe as measured by Mössbauer analysis and the corresponding change in the O:OH ratio of the structure. However, the unpolished coated samples show a decrease in F content after heating and an excess of alkali cations (Na and K) that that result in the larger total (103.02 wt.%) for the heated sample than in the other analyses. The excess of alkali cations may be the result of analyzing an irregular surface or the presence of a contamination from the decomposition of grains. The study of grains of A700-2 indicated significant F reduction in comparison to A25-2, the values in wt. % (corresponding a.p.f.u.) are 1.41 (0.94) and 0.17 (0.13) for A25-2 and A700-2, respectively. The decrease of the F content indicates substitution of F by O on heating.

The thermal behavior of A25 was studied by *in-situ* high-temperature X-ray diffraction (HTXRD) in the 25–1000 °C temperature range in air by a Rigaku Ultima IV powder X-ray diffractometer ($CuK\alpha_{1+2}$ radiation, 40 kV/30 mA, Bragg-Brentano geometry, PSD D-Tex Ultra) with Rigaku HT 1500 high-temperature attachment in air. A thin powder sample was deposited on a Pt sample holder (20 × 12 × 2 mm^3) from a heptane suspension. Silicon was used as an internal standard. The temperature step and the heating rate were 25 °C and 4 °/min, respectively, the collecting time at every temperature step was about 30 minutes. The reversibility of the observed phase transformation was checked by re-recording of powder patterns for sample A25 heated above 500 °C and then cooled to room temperature.

The unit-cell parameters were refined by the Rietveld method using Topas 4.2 (Bruker AXS, 2009), the atom coordinates, site scattering and isotropic-displacement parameters were kept fixed. The refinement of the unit-cell parameters was done in the temperature ranges 25-475 °C and 525-775 °C. Broadening of some reflections for the pattern recorded at 500 ºC indicates

the coexistence of astrophyllite and its HT modification. Due to the coexistence of astrophyllite and its HT modification the unit-cell parameters in this temperature range could not be determined reliably. Neutral scattering factors were used for all atoms. The background was modeled using a Chebychev polynomial approximation of 20th order. Refinement of preferred orientation parameters confirmed the presence of a significant preferred orientation along the [001] direction.

X-ray powder diffraction (XRD) patterns are shown in figure 53. In the XRD pattern obtained at 500 °C, some reflections are split with the new reflections shifted to higher angles, indicating a phase transformation. In the temperature range 550-775 °C, only reflections of the high-temperature phase remain in the patterns (fig. 53). The transformation is irreversible, and the mineral grains and powder become dark when heated above 500 °C; the high-temperature astrophyllite structure decomposes above 775 °C to $FeTiO_3$ and Mg_2SiO_4. The temperature dependencies of the unit-cell parameters are shown in figure 54. There are two dependencies that correspond to the behavior of astrophyllite (25-450 °C) and its HT modification (550-775 °C).

The main coefficients of the thermal-expansion tensor were determined using second-order approximation of temperature dependencies for the unit-cell parameters in the range 25–450 °C for astrophyllite and 600-725 °C for its HT modification by the DTC program (Belousov and Filatov, 2007; Bubnova et al., 2013). The DTC program was also used to determine the orientation of principal axes of a thermal expansion tensor with respect to the crystallographic axes. The thermal-expansion tensor was visualized using the TEV program (Langreiter and Kahlenberg, 2014). The eigenvalues of the thermal expansion/contraction coefficients along the crystallographic axes and the orientation of the principal axes of the thermal-expansion tensor are given in table 61.

Crystals of A25 and A600 were examined in air at room temperature using a single crystal diffractometer Bruker SMART APEX operated at 50 kV/40 mA, equipped with a CCD area detector and graphite-monochromatized Mo$K\alpha$ radiation (Mo$K\alpha$, λ = 0.71073 A). The data were collected and processed using the Bruker software APEX2 (Bruker-AXS, 2014), details of data collection are listed in Table 62. The diffraction data obtained during single-crystal X-ray experiments were indexed in a standard triclinic unit-cell. Crystal structures were refined with the SHELXL program package (Sheldrick, 2008). The atom coordinates, isotropic-displacement parameters and site occupancies are given in table 63, anisotropic-displacement parameters are provided in table 64. Selected bond distances are listed in table 65. The significant difference between normal and heat-treated material is the reduction of unit-cell parameters after transformation.

Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TG) were done using a DSC/TG Netzsch STA 449 F3 instrument in the 30-1000 °C temperature range at the ramp rate of 10 °C min^{-1}, gas flow 20 ml/min by heating the samples under Ar-Ar and Ar-O atmospheres. An exothermic effect was detected at 584 °C during heating in air and was attributed by us to the oxidation of iron (fig. 55). The slight curvature of the TG curve is within calibration error; no mass gain or loss was detected.

Mössbauer spectra were collected for A25, A700 and A25-2, A700-2 at room temperature (RT) using a ^{57}Co(Rh) source. The spectrometers were calibrated using the spectrum of α-Fe at RT. Powdered absorbers containing ~ 4 mg Fe/cm^2 were prepared by mixing the sample with powdered sugar. The spectra were analyzed using a Voigt-based quadrupole-splitting distribution (QSD) analysis. To account for absorber-thickness effects, the Lorentzian linewidth (Γ) of the symmetrical elemental doublet of the QSD was allowed to vary during the spectrum fitting.

The Mössbauer spectra of astrophyllite (A25, A25-2) and their high-temperature modification (A700, A700-2) are shown in figure 56, and selected hyperfine parameters are given in table 66. For astrophyllite samples A25 and A25-2, the ratio of Fe^{3+}:Fe^{tot} was 0.03 and 0.24, respectively. At the same time sample A700 contains only Fe^{3+}, indicative of complete Fe^{2+} → Fe^{3+} oxidation.

Infrared (IR) spectra of A25 and A700 were recorded using a Bruker Vertex IR spectrometer. The experiment was done on the same material that was used for the Mössbauer spectroscopy study. The measurements were done at room temperature using the KBr pellet technique. IR spectra of A25 and A700 are shown in figure 57. The IR spectrum of the fresh material contains broad band at 3600-3000 cm^{-1}, which is almost absent in the spectrum of A700, pointing out that the sample experienced at least partial deprotonation.

The thermal behavior of astrophyllite can be explained in terms of iron oxidation and described by the following reactions:

oxidation-dehydroxylation/deprotonation: $Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$

oxidation-defluorination: $Fe^{2+} + F^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$.

The occurrence of these reactions when astrophyllite is heated above 500 ºC is confirmed by a change in the degree of iron valence (Mössbauer spectroscopy), dehydroxylation (infrared spectroscopy), and a decrease in the F content, i.e. defluorination (scanning electron spectroscopy); as well as a reduction of the unit cell parameters (X-ray diffraction methods) and the presence of an exothermic effect on the DSC curve.

The thermal expansion of astrophyllite in the 25-475 °C range can be described by a volume expansion (table 61). The thermal expansion of astrophyllite is anisotropic with the

direction of the largest thermal expansion is nearly perpendicular to the plane of the HOH layers (that expected for layered structures). The contraction along the *a* axis starting at *T* = 300 °C is assigned to a shear stress, which is relatively abundant in low-symmetry structures.

Thus, there is a phase transformation at ~ 500-550 °C which is accompanied by the decrease in the unit-cell parameters. In contrast to the thermal behavior of astrophyllite, the HT phase shows a strong contraction in the 600-775 °C range, with the volume thermal expansion coefficient (α_V) ranging from 7 to -42 °C^{-1} in the interval 600-725 °C (table 61). Thermal contraction of the HT modification of astrophyllite is anisotropic with a maximum contraction occurring along the direction of alternation of HOH blocks.

There are a several quantitative parameters for the characterization of structural distortion: octahedron flattening angle (Ψ) (Donnay et al., 1964), quadratic elongation (λ) (Robinson et al., 1971) and distortion index (Baur, 1974). These parameters and some crystal-chemical details: polyhedron volume, bond lengths, tetrahedron rotation angle, departure from co-planarity of the basal O atoms, interlayer thickness, etc. are commonly used for the characterization of thermal Fe^{2+} oxidation and simultaneous deprotonation as was done for micas (Russell and Guggenheim, 1999; Chon et al., 2006; Ventruti et al., 2008; Zema et al., 2010). The following parameters are used to describe structural of astrophyllite and its HT modification. The polyhedron volume, distortion index and quadratic elongation calculated by the Vesta program (Baur, 1974; Momma and Izumi 2011) (table 67). Quadratic elongation was calculated according to the formula

$$\langle\lambda\rangle = \sum_{i=1}^{n}[\left(\frac{l_i}{l_0}\right)^2/n],$$

where l_0 is the center-to-vertex distance of a regular polyhedron of the same volume, l_i is the distance from the central atom to the *i*-th coordinating atom, and *n* is the coordination number of the central atom (Robinson et al. 1971; Hazen et al. 2000). For ideal polyhedra, quadratic elongation is 1 and increases with distortion.

Distortion index was calculated as

$$D = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}}, \qquad (2)$$

where l_i = the distance between central atom and *i*th coordinating atom, l_{av} = the average bond length (Momma and Izumi, 2011).

In addition, the following parameters were calculated (fig. 58):

1) Octahedron thickness (t_{oct}) and octahedron flattening angle (Ψ) for the O layer;
   octahedron thickness (t_{oct}) was calculated as a difference between the average *z* coordinate of the upper and lower oxygen atoms in the O layer multiplied by the

value of the *c* unit-cell parameter; octahedron flattening angle (Ψ) was calculated by the formula $\cos\Psi = \frac{t_{oct}}{2d_0}$, d_0 = *M*-O distance (table 67);

2) Despite the fact that the main structural changes occur in the O layer, polyhedra in the H layer have to match these changes: the Si-O-Si angles were chosen as a parameter for the characterization of linkages of the *T* sites (Sokolova, 2012), and the *D* site was characterized by the *D*-O2 and *D*-X^P_D distances (fig. 59);
3) The intermediate block can be characterized by several interatomic distances and angles shown in figure 58 and listed in table 67.

Site occupancies are difficult to assign in astrophyllite-supergroup minerals as the range of scattering and size of the constituent cations are small, and the four *M* octahedra have intrinsically different sizes for the stereochemical reasons discussed by Sokolova (2012). Inspection of site populations in published structure refinements shows that Mn^{2+} tends to order at *M*(1) whereas Fe^{2+} tends to order at *M*(2), *M*(3) and *M*(4); thus we assign Mn^{2+} to *M*(1). Na^+, Fe^{3+}, Zr are assigned to *M*(1) and Mg is distributed over *M*(2), *M*(3) and *M*(4) according to the refined site-scattering values (table 63).

The crystal-structure refinement of HT modification shows shortening of the interatomic distances in three of the four symmetrically independent octahedra within the O layer: *M*2, *M*3 и *M*4 (table 65). Conversely, for the *M*1 octahedra, the <*M*1-O> bond length increases only slightly and polyhedron volume of the *M*1 octahedron remained almost unchanged (table 67). The *M*2, *M*3 and *M*4 octahedra show a reduction in polyhedron volume and reduction of the <*M*-O> bond lengths, with the shortening increasing from *M*2 to *M*4. The strongest decrease is for the *M*-O4 and *M*-O5 bonds (table 65), in agreement with the assignment of these O atoms to hydroxyl ions.

Table 68 shows a bond-valence analysis (Brown, 2009) for the O4 and O5 atoms. These data show the increase of incident bond-valence for the O4 and O5 sites from ~ 1 v.u. (= valence units) (A25) to ~ 1.6 v.u. (A700) accompanying oxidation-deprotonation. The change in incident bond-valence from 1.06 to 1.64 v.u. at X^P_D is in accord with the replacement of F^- by O^{2-} at X^P_D during the oxidation-defluorination process.

The significant structural difference between astrophyllite and its HT modification is the geometry of the *D* octahedron (fig. 58). Usually, the *D* octahedra are distorted owing to the electronic second-order Jahn-Teller effect (Kunz and Brown, 1994) with the shift of the Ti^{4+} cation from the center of an octahedron and the formation of a short titanyl Ti-φ bond and the opposite long Ti-φ bond. This is the situation observed in unheated astrophyllite (A25), where the respective bond lengths (*D*-O2 and *D*-X^P_D) are 1.811 and 2.100 Å (tables 65, 67, fig. 58). In

the crystal structure of the HT modification, *D* octahedron is nearly regular with almost identical *D*-φ distances: the *D*-O2 and *D*-X^{P}_{D} bond lengths are 1.952 and 1.982 Å, respectively (tables 65, 67, fig. 58). This is reflected in the significant decrease of the distortion indices of the *D* octahedra. The refined site-scattering factor for the X^{P}_{D} site decreases from 8.91 (A25) to 7.83 $\bar{e}$ (A700) after heating. It is apparent that O^{2-} substitutes for F^{-} on heating, promoting Fe^{2+} oxidation.

It should be noted that sample A25 has ~ 5 Fe^{2+} a.p.f.u. (table 60). However, deprotonation of the $(OH)_4$ anion component can compensate only for the oxidation of 4 a.p.f.u of Fe^{2+}. The additional oxidation is charge-compensated by the F → O substitution.

The crystal structure of astrophyllite contains two interlayer sites, *A* and *B*, occupied by alkali metal cations. The previous and our structure refinements shown that the *A* site is commonly split into the *A*a and *A*b sites (table 63) located at the distance ≤ 1.0 Å one from another (Piilonen et al., 2003a; Cámara et al., 2010). The *A*b site is six-coordinated in accord with crystal structure of nafertisite (Cámara et al., 2014), bulgakite and nalivkinite (Agakhanov et al., 2016). In contrast, no splitting of the *A* site was observed for the HT modification, indicating that a rearrangement of the interlayer cations takes place. The analysis of data shows the shortening of the mean *A*-φ (3.298 → 3.243 Å) and *B*-φ (2.615 → 2.584 Å) bond lengths as well as volumes for both $A\varphi_{13}$ and $B\varphi_{10}$ polyhedra. The rearrangement of interlayer cations in the HT modification can be governed by the redistribution of the charge in the octahedral (O) layer and the decreasing repulsion between H^{+} and K^{+} (*A* site) cations after deprotonation as reported for phlogopite (Russell and Guggenheim, 1999; Tutti et al., 2000; Ventruti et al., 2008). For instance, the distance between the dehydroxylated oxygens and alkali cation indeed shortened for K-O5 from 4.262 to 4.161 Å, but increased for K-O4 from 4.275 to 4.402 Å.

Thermal iron oxidation from astrophyllite to its HT oxidized modification is similar to the iron redox reaction observed in tourmalines and micas (Russell and Guggenheim, 1999; Chon et al., 2006; Ventruti et al., 2008; Zema et al., 2010; Korovushkin et al., 1979; Ferrow et al., 1988; Bačik et al., 2011; Filip et al., 2012), in that the HT oxidized modification has the same structure topology and symmetry as the initial structure. As for many other ferrous-iron minerals, reduction of the unit-cell parameters was observed (Caucia et al., 1994; Zema et al., 2010; Filip et al., 2012). It is of interest to compare the unit-cell volume ($Å^3$) of initial (V_0) and thermally oxidized (V_{HT}) modifications both at 25 °C ($V_0 \rightarrow V_{HT}$, $(\frac{V_0 - V_{HT}}{V_0})$): Fe-rich phlogopite 496.4 → 491.1, (0.011) (Zema et al., 2010), Ti-rich phlogopite 494.70 → 489.38, (0.011) (Ventruti et al., 2008), schorl 1604.5 → 1588.5 (0.010) (Filip et al., 2012), astrophyllite 655.5 → 633.0 (0.034) (Zhitova et al., 2017a), indicating significant contraction of the unit cell of astrophyllite after deprotonation and defluorination. Our (and previous) work research (Ventruti et al., 2008) show

the irreversibility of thermal iron oxidation coupled with deprotonation. Iron oxidation commonly occurs with colour changes (Murad and Wagner, 1996; Filip et al., 2012) that can serve as a visual sign of a phase transformation. In the case of astrophyllite, significant darkening of the material was observed. The change in the expansion rate and the increase of anisotropy of thermal behaviour between the initial and HT oxidized modifications indicative of the changes of their physical properties of for astrophyllite due to iron oxidation and processes of defluorination and dehydroxylation.

Thus:

[1] astrophyllite oxidizes on heating by a combination of (1) oxidation-dehydroxylation: $Fe^{2+} + OH^{-} \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$, and (2) oxidation-defluorination: $Fe^{2+} + F^{-} \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$.

[2] there is a high-temperature phase that forms above ~500 ^{o}C but retains the topology and symmetry of the astrophyllite structure.

Table 59. Astrophyllite supergroup minerals (Sokolova et al., 2017a).

Mineral	Formula	Unit cell parameters [*a*, *b*, *c* (Å); α, β, γ (°); *V* (Å^3)]				Reference
Astrophyllite group (HOH blocks are connected through the octahedra $D\varphi_6$, D = Ti, φ = O, F; C = Fe^{2+})						
Astrophyllite	$K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	*P*-1	5.3866	11.8821	11.6794	Weibye, 1848; Woodrow, 1967; Piilonen et al., 2003a,b
		113.019	94.578	103.120	663.48	
Niobophyllite	$K_2NaFe^{2+}_7(Nb,Ti)(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4(O,F)$	*P*-1	5.4022	11.8844	11.6717	Nickel et al., 1964; Cámara et al., 2010b
		112.990	94.588	103.166	665.08	
Zircophyllite	$K_2NaFe^{2+}_7Zr_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	*P*-1	5.447	11.966	11.789	Kapustin, 1972; Kapustin, 1973; Sokolova and Hawthorne, 2016
		112.950	94.688	103.161	682.22	
Tarbagataite	$(K\square)CaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_5$	*P*-1	5.3868	11.9141	11.7171	Stepanov et al., 2012
		112.978	94.641	103.189	667.40	
Nalivkinite	$Li_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F(H_2O)_2$	*P*-1	5.374	11.948	11.676	Agakhanov et al., 2008; Uvarova et al., 2008; Agakhanov et al., 2016
		113.360	94.538	103.01	663.91	
Bulgakite	$Li_2(Ca,Na)Fe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4(O,F)(H_2O)_2$	*P*-1	5.374	11.965	11.65	Agakhanov et al., 2016
		113.457	94.533	103.08	662.57	
Kupletskite group (HOH blocks are connected through the octahedra DX_6, D = Ti, X = O, F; C = Mn^{2+})						
Kupletskite-1*A*	$K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	*P*-1	5.3784	11.9085	11.7236	Semenov, 1956; Piilonen et al., 2001; Piilonen et al., 2006
		112.964	94.697	103.112	668.78	
Kupletskite -2*M*		*C*2/*c*	5.4022	23.226	21.1782	
		90.0	95.246	90.0	2646.13	
Niobokupletskite	$K_2NaFe^{2+}_7(Nb,Ti)_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	*P*-1	5.4303	11.924	11.747	Piilonen et al., 2000
		112.927	94.750	103.175	675.40	
Kupletskite-(Cs)	$Cs_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	*P*-1	5.3850	11.9350	11.7793	Yefimov et al., 1971; Bayliss, 2007; Cámara et al., 2010b
		113.117	94.614	103.075	671.55	
Devitoite group (HOH blocks are not connected through the common elements of H and O layers)						
Devitoite	$Ba_6Fe^{2+}_7Fe^{3+}_2(Si_4O_{12})_2(PO_4)_2(CO_3)O_2(OH)_4$	*P*-1	5.3437	11.6726	14.680	Kampf et al., 2010
		94.337	96.757	103.233	893.25	
Sveinbergeite	$(H_2O)_2[Ca(H_2O)](Fe^{2+}_6Fe^{3+})Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4[OH(H_2O)]$	*P*-1	5.329	11.803	11.822	Khomyakov et al., 2011
		101.140	98.224	102.442	715.08	
Lobanovite	$K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$	*C*2/*m*	5.3327	23.1535	10.3775	Shi et al., 1998; Sokolova and Cámara, 2008, Sokolova et al., 2017b
		90.0	99.615	90.0	1263.32	

Table 60. Chemical composition of astrophyllite (A25, A25-2) and its high-temperature modification (A700, A700-2).

	A25	range A25	A700	range A700	A25-2	range A25-2	A700-2	range A700-2	A25-2[a]	A700-2[a]		A25	A700	A25-2	A700-2	A25-2[a]	A700-2[a]
wt. %											a.p.f.u calculated on the basis of Si+Al = 8						
Na_2O	2.37	2.20-2.53	2.39	2.13-2.74	2.30	1.96-2.78	1.96	1.50-2.95	2.23	3.53	Na	0.21	0.22	0.14	0.20	0.14	0.09
K_2O	6.29	6.14-6.41	6.35	5.81-6.59	6.78	6.50-7.43	6.59	5.84-7.29	6.94	7.11	K	1.75	1.73	1.85	1.79	1.86	1.91
											Σ *A*	1.96	1.95	1.99	1.99	2.00	2.00
											Na	0.53	0.48	0.61	0.48	0.43	0.63
CaO	1.67	1.59-1.74	1.68	1.52-1.84	1.45	1.24-1.93	1.80	1.62-2.16	1.87	1.77	Ca	0.39	0.38	0.33	0.41	0.42	0.37
BaO	0.03	0.00-0.64	0.05	0.00-0.95	0.15	0.00-1.18	0.13	0.00-1.16	0.22	0.05	Ba	0.00	0.00	0.01	0.01	0.02	0.00
											Σ *B*	0.92	0.91	0.95	0.90	0.87	1.00
FeO	26.89	26.96-28.46[d]	0.00		14.61	18.91-20.59[d]	0.00		13.72	0.00	Fe^{2+}	4.90	0.00	2.61	0.00	2.41	0.00
Fe_2O_3	0.93		31.62	29.96-32.63	5.41		21.17	20.07-22.78	5.08	21.69	Fe^{3+}	0.15	5.07	0.87	3.38	0.80	3.49
MnO	6.05	5.75-6.34	6.22	5.75-6.43	13.73	11.68-14.44	14.91	14.19-15.99	15.33	14.60	Mn	1.12	1.12	2.48	2.68	2.73	2.53
MgO	1.59	1.42-1.77	1.55	1.31-1.70	2.41	2.04-2.74	2.25	1.77-2.53	2.26	2.30	Mg	0.52	0.49	0.77	0.71	0.71	0.71
											Na	0.26	0.24	0.20	0.13	0.34	0.26
											Zr	0.05	0.08	0.05	0.05		
											Σ *C*	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00	7.00
TiO_2	11.57	11.21-11.98	11.93	10.74-12.74	12.12	11.27-12.73	12.48	11.33-12.99	12.38	12.08	Ti	1.90	1.91	1.95	1.99	1.96	1.93
ZrO_2	0.66	0.42-0.80	0.73	0.55-1.12	0.52	0.21-1.18	0.50	0.34-1.84	0.27	0.48	Zr	0.02	0.00	0.00	0.00	0.03	0.05
Nb_2O_5	0.84	0.62-1.02	0.93	0.60-1.23	0.60	0.25-1.42	0.50	0.30-0.93	0.55	0.57	Nb	0.08	0.09	0.06	0.05	0.05	0.06
											Σ *D*	2.00	2.00	2.06	2.04	2.04	2.03
SiO_2	35.42	34.57-36.16	6.16	35.31-37.19	36.55	34.32-37.54	36.52	35.69-37.54	37.28	37.03	Si	7.72	7.70	7.81	7.76	7.85	7.80
Al_2O_3	1.10	1.03-1.21	1.18	1.02-1.25	0.76	0.47-1.11	0.96	0.67-1.19	0.97	0.79	Al	0.28	0.30	0.19	0.24	0.24	0.20
											Σ *T*	8.00	8.00	8.00	8.00	8.09	8.00
F[b]	1.12	0.88-1.24	1.11	0.75-1.44	1.31	0.84-1.62	1.03	0.62-1.48	1.41	0.17	F	0.78	0.76	0.88	0.69	0.94	0.13
OH[c]	2.83				2.10		0.40		2.10		OH (*X*)	0.22		0.11	0.30	0.06	
O	0.07		0.15							0.90	O	0.11	0.24				0.87
O=F	0.56		0.56		0.66		0.52		0.70	0.09	Σ *X*	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Total	98.87		101.68		100.22		100.68		100.90	103.02	OH	3.90	0.00	3.10	0.30	2.90	1.30

[a] - unpolished carbon-coated; [b] - calculated as charge-balancing; [c] – for Fe_{total} (FeO and Fe_2O_3 considered as FeO)

Table 61. The main characteristics of thermal expansion/contraction of astrophyllite.

T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	< $\alpha_{11}a$	< $\alpha_{22}b$	< $\alpha_{33}c$	α_a	α_b	α_c	α_α	α_β	α_γ	α_V
Astrophyllite													
25	14.1	2.4	11.7	61.8	63.7	48.8	9.5(9)	11.2(7)	8.8(7)	4.4(5)	-2.8(5)	-3.2(9)	28(1)
50	13.0	3.1	11.1	68.5	64.0	52.7	8.8(8)	10.8(6)	8.7(6)	3.8(4)	-2.6(4)	-2.6(8)	27(1)
75	12.0	3.7	10.3	78.2	64.5	58.9	8.0 (7)	10.4(5)	8.7(6)	3.2(4)	-2.4(4)	-2.0(7)	26(1)
100	11.1	4.3	9.5	88.9	65.7	66.0	7.3(6)	10.0(5)	8.6(5)	2.6(3)	-2.2(3)	-1.4(6)	25.0(9)
125	4.8	8.6	10.4	42.1	75.5	40.4	6.6(5)	9.6(4)	8.5(4)	2.0(3)	-2.0(3)	-0.8(5)	23.9(8)
150	5.0	7.9	9.8	29.3	63.9	37.5	5.8 (4)	9.2(3)	8.5(3)	1.5(2)	-1.8(2)	-0.2(4)	22.8(6)
175	4.7	7.7	9.3	16.8	54.3	34.3	5.1(3)	8.7(3)	8.4(3)	0.9(2)	-1.6(2)	0.4(4)	21.7(5)
200	3.9	8.0	8.8	18.6	43.1	25.7	4.4(3)	8.3(2)	8.3(2)	0.29(2)	-1.4(2)	1.0(3)	20.7(4)
225	2.8	8.1	8.7	23.3	10.7	28.0	3.6(2)	7.9(2)	8.3(2)	-0.3(1)	-1.2 (1)	1.6(2)	19.6(4)
250	1.7	7.6	9.2	26.6	24.2	42.9	2.9(2)	7.5(2)	8.2(2)	-0.9(1)	-1.0(1)	2.2(2)	18.5(4)
275	0.4	9.9	7.2	28.9	66.8	46.4	2.2(3)	7.1(2)	8.1(2)	-1.4(2)	-0.8(2)	2.8(3)	17.5(4)
300	-0.8	10.5	6.7	30.6	65.4	44.9	1.5(3)	6.7(3)	8.1(3)	-2.0(2)	-0.6(2)	3.4(4)	16.4(5)
325	-2.0	11.2	6.2	31.8	64.7	44.1	0.7(4)	6.3(3)	8.0(3)	-2.6(2)	-0.4(2)	4.0(4)	15.3(6)
350	-3.3	11.9	5.7	32.8	64.3	43.7	0.0(5)	5.9(4)	7.9(4)	-3.2(3)	-0.2(3)	4.6(5)	14.3(8)
375	-4.5	12.6	5.2	33.6	64.0	43.4	-0.7(6)	5.4 (5)	7.9(5)	-3.8(3)	0.0(3)	5.2(6)	13.2(9)
400	-5.8	13.3	4.7	34.2	63.8	43.1	-1.5(7)	5.0(5)	7.8(6)	-4.3(4)	0.2(4)	5.8(7)	12(1)
425	-7.1	13.9	4.2	34.8	63.7	43.0	-2.2(8)	4.6(6)	7.7(6)	-4.9(4)	0.4(4)	6.3(8)	11(1)
HT modification of astrophyllite													
600	-7.2	2.9	11.7	49.2	64.6	37.3	0(3)	4(2)	8(11)	3(3)	-5(6)	8(5)	7(12)
625	-12.5	10.1	-2.5	62.4	6.4	53.7	-4(2)	10(1)	-4(7)	5(2)	2(4)	3(3)	-5(7)
650	-4.8	15.9	-28.5	21.9	11.0	36.8	-8(1)	15.1(7)	-16(4)	6.7(1)	9(2)	-2(2)	-17(4)
675	-7.5	23.3	-45.6	21.0	16.3	33.9	-12(1)	20.5(7)	-28(4)	8.4(1)	16(2)	-6(2)	-30(4)
700	-10.4	31.1	-62.9	21.3	19.0	32.7	-16(2)	26(1)	-41(7)	10(2)	23(4)	-11(3)	-42(7)

α – coeffecient of thermal expansion (α_{11}, α_{22}, α_{33} – eigenvalues (main values); α_a, α_b, α_c – values along crystallographic axes), $<\alpha_{11}a$ – angle between axes α_{11} and a

Table 62. Crystallographic data, data collection and refinement parameters for astrophyllite (A25) and its high-temperature modification (A600).

	A25	A600
	Crystal data	
Ideal formula	$K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$	$K_2NaFe^{3+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2O_4O$
Crystal system	Triclinic	Triclinic
Space group	*P*-1	*P*-1
Unit-cell dimensions *a*, *b*, *c* (Å),	5.3752(1)	5.3287(4)
α, *β*, *γ* (°)	11.8956(3)	11.790(1)
	11.6554(3)	11.4332(9)
	113.157(3)	112.530(8)
	94.531(2)	94.539(6)
	103.112(2)	103.683(7)
Unit-cell volume (Å^3)	655.47(3)	633.01(9)
Z	1	1
Calculated density (g/cm^{-3})	3.299	3.482
Absorption coefficient	4.932	5.417
Crystal dimensions (μm)	maximum size of 200	maximum size of 140
	Data collection	
Diffractometer	Bruker APEX II	
Temperature (K)	293 K	293 K
Radiation, wavelength (Å)	Mo*K*α	Mo*K*α
2θ range (°)	3.88-60.00	3.91-60.00
h, *k*, *l* ranges	-7→7, -16→16,	-7→7, -14→16,
	-16→16	-15→16
Detector distance	40	40
Axis, frame width (°), time per frame (s)	ω, 1, 30	ω, 1, 100
Total reflections collected	15460	9735
Unique reflections (R_{int})	3827, 0.0396	3519, 0.0646
Unique reflections $F > 4\sigma(F)$	3424	2224
	Structure refinement	
Refinement method	Full-matrix least-squares on F^2	
Weighting coefficients a, b	0.05, 1.3	0.04, 5.9
Data/ restrains/parameters	3827/2/261	3519/0/243
R_1 [$F > 4\sigma(F)$],	0.0314,	0.0678,
wR_2 [$F > 4\sigma(F)$]	0.0793	0.1197
R_1 all, wR_2 all	0.0362, 0.0825	0.1265, 0.1438
Goodness-of-fit on F^2	1.027	1.043
Largest diff. peak and hole ($\bar{e}$Å^{-3})	0.73, -0.67	1.15, -1.02

Table 63. The atomic coordinates, isotropic displacement parameters and site occupancies for A25 (denoted as «-25») and its high-temperature (HT) modification (A600) (denoted as «-600»).

Atom	SSFexp [e^-]	*x*	*y*	*z*	site occupancy	SSFcalc [e^-]	*U*eq
*M*1-25	23.69	0.84943(7)	0.20651(3)	0.48073(4)	$Mn_{0.64}Fe^{2+}_{0.13}Fe^{3+}_{0.08}Na_{0.13}Zr_{0.02}$	23.69	0.0085(1)
*M*1-600	21.14	0.8541(2)	0.2036(1)	0.4847(1)	$Mn_{0.64}Fe^{3+}_{0.21}Na_{0.13}Zr_{0.02}$	22.97	0.0153(4)
*M*2-25	25.06	0.28070(6)	0.06790(3)	0.48961(3)	$Fe^{2+}_{0.91}Mg_{0.09}$	24.74	0.0084(1)
*M*2-600	23.01	0.2544(2)	0.0635(1)	0.4834(1)	$Fe^{3+}_{0.91}Mg_{0.09}$	24.74	0.0197(4)
*M*3-25	24.18	0.42319(7)	0.35309(3)	0.48682(3)	$Fe^{2+}_{0.93}Mg_{0.07}$	25.02	0.0089(1)
*M*3-600	24.28	0.4235(2)	0.3611(1)	0.4805(1)	$Fe^{3+}_{0.93}Mg_{0.07}$	25.02	0.0160(4)
*M*4-25	23.51	0	½	½	$Fe^{2+}_{0.90}Mg_{0.10}$	24.60	0.0083(2)

*M*4-600	24.15	0	½	½	$Fe^{3+}_{0.90}Mg_{0.10}$	24.60	0.0131(5)
D-25	23.67	0.07965(7)	0.08721(3)	0.19952(3)	$Ti_{0.95}Nb_{0.04}Zr_{0.01}$	22.94	0.0062(1)
D-600	23.01	0.0822(2)	0.0871(1)	0.1909(1)	$Ti_{0.95}Nb_{0.04}Zr_{0.01}$	22.94	0.0178(4)
*T*1-25		0.6773(1)	0.27203(6)	0.23215(6)	Si		0.0080(1)
*T*1-600		0.6916(4)	0.2729(1)	0.2253(2)	Si		0.0148(4)
*T*2-25		0.8147(1)	0.54602(6)	0.25328(6)	Si		0.0086(1)
*T*2-600		0.8103(4)	0.5457(2)	0.2468(2)	Si		0.0150(5)
*T*3-25		0.3801(1)	0.67505(6)	0.25575(6)	Si		0.0085(1)
*T*3-600		0.3810(4)	0.6750(2)	0.2531(2)	Si		0.0148(4)
*T*4-25		0.5066(1)	0.93210(6)	0.23617(6)	Si		0.0079(1)
*T*4-600		0.4983(4)	0.9328(2)	0.2366(2)	Si		0.0151(4)
*A*a-25	17.87	0.1342(2)	0.26702(9)	0.99573(8)	$K_{0.88}Na_{0.05}\square_{0.07}$	17.27	0.0446(4)
*A*b-25	0.79	0.090(3)	0.187(1)	0.997(1)	$\square_{0.94}Na_{0.06}$	0.66	0.028(5)
A-600	18.03	0.1576(5)	0.2750(2)	0.9876(2)	$K_{0.88}Na_{0.12}$	18.04	0.0418(8)
B-25	13.92	½	0	0	$Na_{0.53}Ca_{0.39}\square_{0.08}$	13.63	0.0079(3)
B-600	15.51	½	0	0	$Na_{0.53}Ca_{0.39}\square_{0.08}$	13.63	0.0140(9)
O1-25		0.7257(3)	0.3188(2)	0.3852(2)	O		0.0100(3)
O1-600		0.7296(9)	0.3221(5)	0.3830(5)	O		0.017(1)
O2-25		0.1468(3)	0.1608(2)	0.3716(2)	O		0.0112(3)
O2-600		0.165(1)	0.1695(5)	0.3790(5)	O		0.023(1)
O3-25		0.1275(3)	0.3920(2)	0.5932(2)	O		0.0098(3)
O3-600		0.133(1)	0.3959(5)	0.5964(5)	O		0.017(1)
O4-25		0.2984(3)	0.4621(2)	0.4010(2)	O		0.0112(3)
O4-600		0.292(1)	0.4707(5)	0.4111(5)	O		0.019(1)
O5-25		0.9900(3)	0.1163(2)	0.5916(2)	O		0.0123(3)
O5-600		0.995(1)	0.1110(5)	0.5865(5)	O		0.022(1)
O6-25		0.5560(3)	0.2571(2)	0.5893(2)	O		0.0098(3)
O6-600		0.553(2)	0.2597(5)	0.5890(5)	O		0.019(1)
O7-25		0.5728(3)	0.0156(2)	0.3894(1)	O		0.0098(3)
O7-600		0.558(1)	0.0126(5)	0.3933(5)	O		0.023(1)
O8-25		0.0749(4)	0.5897(1)	0.2007(2)	O		0.0231(4)
O8-600		0.072(1)	0.5950(6)	0.1969(5)	O		0.031(1)
O9-25		0.2472(5)	0.0406(2)	0.8278(2)	O		0.0338(6)
O9-600		0.258(1)	0.0245(5)	0.8236(6)	O		0.030(1)
O10-25		0.4258(4)	0.4138(2)	0.8003(2)	O		0.0226(4)
O10-		0.436(1)	0.4175(5)	0.8072(5)	O		0.026(1)

600							
O11-25		0.1291(5)	0.8084(3)	0.8314(2)	O		0.0333(6)
O11-600		0.096(1)	0.7968(6)	0.8328(6)	O		0.030(1)
O12-25		0.2654(5)	0.9577(2)	0.1709(2)	O		0.0334(6)
O12-600		0.244(1)	0.9524(5)	0.1742(6)	O		0.031(1)
O13-25		0.2691(5)	0.6078(2)	0.8065(2)	O		0.0251(5)
O13-600		0.273(1)	0.6087(5)	0.8158(4)	O		0.027(1)
O14-25		0.5732(25)	0.2205(2)	0.8022(2)	O		0.0264(5)
O14-600		0.559(2)	0.2197(5)	0.8060(6)	O		0.028(1)
O15-25		0.3827(4)	0.1906(3)	0.1675(2)	O		0.0335(6)
O15-600		0.404(1)	0.1813(5)	0.1595(5)	O		0.028(1)
O17w		0.18(1)	0.365(5)	1.1004(5)	$\square_{0.91}O_{0.09(2)}$		0.08(2)
X^{P}_{D}-25	8.91	0	0	0	$F_{0.79}O_{0.21}$	8.79	0.0128(6)
X^{P}_{D}-600	7.83	0	0	0	$O_{1.00}$	8.00	0.018(2)
H1-25		0.26(1)	0.422(5)	0.310(2)	H		0.06(2)
H2-25		1.03(1)	0.154(6)	0.684(2)	H		0.08(2)

Таблица 64. Anisotropic displacement parameters (Å2) for atrophyllite (A25) (denoted as «-25») and its high-temperature (HT) modification (A600) (denoted as «-600»).

Атом	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{23}	U_{13}	U_{12}
*M*1-25	0.0072(2)	0.0078(2)	0.0118(2)	0.0048(1)	0.0024(1)	0.0027(1)
*M*1-600	0.0120(7)	0.0124(7)	0.0243(8)	0.0087(5)	0.0059(5)	0.0060(5)
*M*2-25	0.0076(2)	0.0088(2)	0.0121(2)	0.0058(1)	0.0031(1)	0.0030(1)
*M*2-600	0.0173(7)	0.0191(7)	0.0287(8)	0.0119(6)	0.0089(5)	0.0112(5)
*M*3-25	0.0074(2)	0.0085(2)	0.0127(2)	0.0056(1)	0.0031(1)	0.0034(1)
*M*3-600	0.0126(6)	0.0156(6)	0.0247(7)	0.0106(5)	0.0068(5)	0.0079(4)
*M*4-25	0.0068(3)	0.0067(3)	0.0113(3)	0.0038(2)	0.0012(2)	0.0018(2)
*M*4-600	0.0089(8)	0.0115(8)	0.021(1)	0.0076(6)	0.0046(6)	0.0051(6)
D-25	0.0044(2)	0.0065(2)	0.0085(2)	0.0034(1)	0.0013(1)	0.0023(1)
D-600	0.0105(6)	0.0152(7)	0.0345(9)	0.0147(6)	0.0072(5)	0.0073(5)
*T*1-25	0.0088(3)	0.0068(3)	0.0089(3)	0.0039(2)	0.0015(2)	0.0023(2)
*T*1-600	0.014(1)	0.0102(9)	0.022(1)	0.0077(8)	0.0044(8)	0.0044(7)
*T*2-25	0.0087(3)	0.0072(3)	0.0105(3)	0.0042(2)	0.0013(2)	0.0022(2)
*T*2-600	0.014(1)	0.0098(9)	0.023(1)	0.0076(8)	0.0048(8)	0.0046(7)
*T*3-25	0.0088(3)	0.0077(3)	0.0104(3)	0.0050(2)	0.0018(2)	0.0026(2)
*T*3-600	0.0013(1)	0.0126(9)	0.022(1)	0.0091(8)	0.0038(8)	0.0060(7)
*T*4-25	0.0092(3)	0.0064(3)	0.0086(3)	0.0039(2)	0.0013(2)	0.0022(2)
*T*4-600	0.013(1)	0.0127(9)	0.0235(1)	0.0110(8)	0.0049(8)	0.0049(7)
*A*a-25	0.0693(7)	0.0350(5)	0.0248(4)	0.0111(3)	0.0052(4)	0.0100(4)
A-600	0.038(1)	0.045(1)	0.049(2)	0.025(1)	0.011(1)	0.011(1)
B-25	0.0146(6)	0.0058(5)	0.0019(5)	0.0008(3)	0.0000(3)	0.0020(4)
B-600	0.021(2)	0.010(1)	0.014(2)	0.005(1)	0.004(1)	0.011(11)
O1-25	0.0109(8)	0.0101(7)	0.0079(7)	0.0029(6)	0.0011(6)	0.0030(6)
O1-600	0.012(2)	0.018(3)	0.018(3)	0.040(2)	0.002(2)	0.005(2)
O2-25	0.0124(8)	0.0102(7)	0.0101(7)	0.0038(6)	0.0015(6)	0.0028(6)

O2-600	0.016(3)	0.028(3)	0.025(3)	0.008(2)	0.005(2)	0.009(2)
O3-25	0.0099(8)	0.0104(7)	0.0098(7)	0.0046(6)	0.0024(6)	0.0035(6)
O3-600	0.014(2)	0.016(2)	0.021(3)	0.008(2)	0.002(2)	0.005(2)
O4-25	0.0118(8)	0.0107(7)	0.0115(8)	0.0045(6)	0.0024(6)	0.0039(6)
O4-600	0.014(2)	0.023(3)	0.024(3)	0.011(2)	0.007(2)	0.009(2)
O5-25	0.0120(8)	0.0130(8)	0.0128(8)	0.0062(7)	0.0020(6)	0.0040(6)
O5-600	0.017(3)	0.023(3)	0.024(3)	0.007(2)	0.006(2)	0.009(2)
O6-25	0.0103(8)	0.0091(7)	0.0101(7)	0.0043(6)	0.0014(6)	0.0029(6)
O6-600	0.018(3)	0.019(3)	0.020(3)	0.008(2)	0.001(2)	0.005(2)
O7-25	0.0109(8)	0.0112(7)	0.0070(7)	0.0034(6)	0.0013(6)	0.0034(6)
O7-600	0.011(2)	0.032(3)	0.022(3)	0.009(2)	0.006(2)	0.003(2)
O8-25	0.0164(9)	0.030(1)	0.0144(9)	0.0060(8)	0.0031(7)	-0.0038(8)
O8-600	0.026(3)	0.035(3)	0.028(3)	0.013(3)	0.005(3)	0.003(3)
O9-25	0.025(1)	0.037(1)	0.0150(9)	-0.0008(9)	0.0098(8)	-0.0170(9)
O9-600	0.020(3)	0.032(3)	0.032(3)	0.013(3)	0.008(3)	-0.004(2)
O10-25	0.0275(1)	0.030(1)	0.0147(9)	0.0074(8)	0.0026(8)	0.0208(9)
O10-600	0.027(3)	0.031(3)	0.025(3)	0.011(2)	0.004(2)	0.018(3)
O11-25	0.056(1)	0.048(1)	0.0172(9)	0.016(1)	0.015(1)	0.047(1)
O11-600	0.034(3)	0.033(3)	0.034(3)	0.019(3)	0.013(3)	0.023(3)
O12-25	0.047(1)	0.036(1)	0.0162(9)	-0.0007(9)	-0.0080(9)	0.035(1)
O12-600	0.031(3)	0.025(3)	0.035(3)	0.007(3)	0.000(3)	0.018(3)
O13-25	0.050(1)	0.0083(8)	0.0149(9)	0.0060(7)	0.0023(9)	0.0035(8)
O13-600	0.041(4)	0.013(3)	0.030(3)	0.012(2)	0.004(3)	0.008(2)
O14-25	0.052(1)	0.0096(8)	0.0163(9)	0.0077(7)	0.0033(9)	0.0032(8)
O14-600	0.040(4)	0.017(3)	0.037(3)	0.015(3)	0.015(3)	0.013(3)
O15-25	0.020(1)	0.048(1)	0.0156(9)	0.015(1)	-0.0052(8)	-0.0206(9)
O15-600	0.014(3)	0.028(3)	0.030(3)	0.007(3)	-0.001(2)	-0.007(2)
X^{P}_{D} -25	0.016(1)	0.013(1)	0.009(1)	0.0039(8)	0.0020(7)	0.0034(8)
X^{P}_{D} -600	0.015(4)	0.023(4)	0.015(4)	0.006(3)	0.004(3)	0.006(3)

Table 65. Selected interatomic distances (Å) for astrophyllite (A25) and its high-temperature (HT) modification (A600).

A25		A600	A25		A600
*M*1-O6	2.145(2)	2.151(6)	*D*-O2	1.811(2)	1.952(7)
*M*1-O2	2.154(2)	2.153(6)	*D*-O9	1.954(2)	1.924(5)
*M*1-O5	2.167(2)	2.082(4)	*D*-O12	1.957(2)	1.933(5)
*M*1-O3	2.177(2)	2.206(4)	*D*-O11	1.962(3)	1.926(6)
*M*1-O7	2.195(2)	2.215(4)	*D*-O15	1.964(3)	1.950(5)
*M*1-O1	2.219(2)	2.303(4)	*D*-X^{P}_{D}	2.100(4)	1.982(2)
*M*1-O	2.176	2.185	*D*-φ	1.958	1.945
*M*2-O5	2.085(2)	1.933(6)	*T*1-O15	1.599(2)	1.579(4)
*M*2-O7	2.092(2)	2.0723(6)	*T*1-O11	1.601(2)	1.591(6)
*M*2-O5	2.126(2)	1.978(6)	*T*1-O1	1.625(2)	1.647(7)
*M*2-O6	2.183(2)	2.271(4)	*T*1-O13	1.634(2)	1.612(6)
*M*2-O7	2.208(2)	2.226(4)	*T*1-O	1.615	1.607
*M*2-O2	2.244(2)	2.132(4)			
*M*2-O	2.156	2.102	*T*2-O13	1.616(2)	1.610(5)
			*T*2-O3	1.617(2)	1.628(7)
*M*3-O1	2.106(2)	2.089(6)	*T*2-O8	1.630(2)	1.617(5)
*M*3-O4	2.107(2)	1.979(4)	*T*2-O10	1.637(2)	1.624(5)
*M*3-O3	2.115(2)	2.127(6)	*T*2-O	1.625	1.620
*M*3-O6	2.133(2)	2.201(4)			
*M*3-O4	2.173(2)	2.041(4)	*T*3-O14	1.615(2)	1.609(5)
*M*3-O2	2.229(2)	2.147(4)	*T*3-O6	1.631(2)	1.638(7)
*M*3-O	2.144	2.097	*T*3-O10	1.642(2)	1.628(5)
			*T*3-O8	1.643(2)	1.623(5)
*M*4-O4 × 2	2.078(2)	1.951(6)	*T*3-O	1.632	1.624
*M*4-O1× 2	2.142(2)	2.093(3)			

*M*4-O3 × 2	2.163(2)	2.133(4)	*T*4-O12	1.599(2)	1.590(6)
*M*4-O	2.128	2.059	*T*4-O9	1.601(2)	1.585(5)
			*T*4-O7	1.627(2)	1.635(7)
*A*a-O11	2.857(2)	2.828(4)	*T*4-O14	1.630(2)	1.615(6)
*A*a-O15	2.859(2)	2.958(4)	*T*4-O	1.614	1.606
*A*a-O12	2.861(2)	2.836(4)			
*A*a-O9	2.870(1)	3.031(4)	*B*-O12	2.590(2) × 2	2.660(4) × 2
*A*a-X^{P}_{D}	3.115(1)	3.213(3)	*B*-O15	2.590(2) × 2	2.416(4) × 2
*A*a-O14	3.378(3)	3.104(7)	*B*-O9	2.596(2) × 2	2.455(5) × 2
*A*a-O14	3.416(3)	3.441(7)	*B*-O11	2.613(2) × 2	2.724(4)
*A*a-O13	3.433(3)	3.275(7)	*B*-X^{P}_{D}	2.6876 (1)× 2	2.6644(2) × 2
*A*a-O13	3.433(3)	3.485(7)	*B*-φ	2.615	2.584
*A*a-O8	3.598(1)	3.356(4)			
*A*a-O10	3.625(1)	3.352(4)			
*A*a-O10	3.688(1)	3.507(4)			
*A*a-O8	3.742(1)	3.771(4)			
*A*a-φ	3.298	*A*-φ 3.243			
*A*b-X^{P}_{D}	2.19(2)				
*A*b-O11	2.39(2)				
*A*b-O12	2.39(2)				
*A*b-O9	2.42(2)				
*A*b-O15	2.42(2)				
*A*b-O17w	2.03(6)				
*A*b-φ	2.31				

Table 66. Mössbauer parameters for astrophyllite (A25 and A25-2) and its high-temperature modification (A700 and A700-2).

	δ_0 (mm/s)	δ_1	Component	Δ (mm/s)	σ_Δ (mm/s)	Rel. Area (%)
A25						
Fe^{2+}	1.158	0.020	Component 1	2.380	0.362	97
			Component 2	2.380	0.349	
Fe^{3+}	0.423	0*	Component 1	0.692	0.377	3
A700						
Fe^{3+}	0.400	0*	Component 1	0.961	0.470	67
Fe^{3+}	0.371	0*	Component 1	1.633	0.460	33
A25-2						
Fe^{2+}	1.083(49)	0.028(19)	Component 1	2.07(28)	0.19(14)	76(1)
			Component 2	2.447(68)	0.144(45)	
Fe^{3+}	0.411(32)	-0.050(86)	Component 1	0.382(49)	0.12(12)	21(1)
			Component 2	0.9(11)	0.61(68)	
Fe^{3+}	0.601(34)	0*	Component 1	1.698(79)	0.0(27)	3(1)
A700-2						
Fe^{3+}	0.3060(45)	0*	Component 1	0.712(13)	0.370(35)	25(7)
Fe^{3+}	0.368(14)	0*	Component 1	1.51(20)	0.63(14)	75(7)

Table 67. Geometrical parameters derived from the structure refinements of astrophyllite and its HT modification*.

	*M*1	*M*2	*M*3	*M*4
t_{oct} (Å)[a]	2.44 → 2.35	2.42 → 2.27	2.42 → 2.29	2.38 → 2.30
Ψ (°)[b]	55.90 → 57.50	55.85 → 57.30	55.65 → 57.55	56.00 → 57.10
V (Å^3)[c]	13.354→ 13.346	13.032→ 11.834	12.825→ 11.835	12.556→ 11.374
D.i.[d]	0.00957→ 0.02582	0.02564→ 0.05122	0.01775→ 0.02914	0.01549→ 0.03504

Q.e.[e]	1.0193→ 1.0288	1.0180→ 1.0345	1.0155→ 1.0272		1.0153→ 1.0169
	*T*1	*T*2	*T*3		*T*4
V (Å^3)	2.153→ 2.124	2.197→ 2.176	2.229→ 2.190		2.152→ 2.121
D.i.	0.00920→ 0.01385	0.00526→ 0.00376	0.00598→ 0.00512		0.00875→ 0.01166
Q.e.	1.0023→ 1.0025	1.0012→ 1.0017	1.0017→ 1.0030		1.0023→ 1.0019
< Si-O-Si (°)[f]	< Si1-O13-Si2 = 142.66→ 140.88	< Si2-O10-Si3 = 138.77→ 137.04	< Si3-O14-Si4 = 143.37→ 140.79		-
D	*D*	*A*	*A*	*B*	*B*
D-O2 (Å)	1.811→ 1.952,	< O15-*A*-O8 (°)	85.58→ 85.21	< O9-*B*-O15 (°)	56.25→ 55.22
D-X^P_D (Å)	2.100→ 1.982	O10-O10, (Å)	4.226→ 4.097	O9-O15, (Å)	3.575→ 3.490
Q.e.	1.0194→ 1.0095	O9-O15, (Å)	4.449→ 4.450	O11-O12 (Å)	3.574→ 3.545
V (Å^3)	9.751→ 9.668	*V* (Å^3)	76.900→ 73.018	*V* (Å^3)	34.295→ 32.963
D.i.	0.02594→ 0.00857	D.i.	0.08995→ 0.07062	D.i.	0.01106→ 0.04599

* - the first value is for astrohyllite, the second is for its HT modification divided by arrow

a – Octahedron thickness (toct); b – Octahedron flattening angle; c – Polyhedral volume; d - Distortion index; e - Quadratic elongation; d – Si-O-Si angles (see Sokolova, 2012 for more details)

Table 68. Bond valence analyses* (v.u.) for the O4, O5 atoms and X^P_D site in the crystal structure of astrophyllite (A25) and its high-temperature (HT) modification (A600).

Sample	Atom	*M*1	*M*2	*M*3	*M*4	∑
A25	O4	-	-	0.36, 0.30	0.40	1.06
	O5	0.31	0.39, 0.35	-	-	1.05
A600	O4	-	-	0.55, 0.47	0.60	1.62
	O5	0.88	0.45, 0.59	-	-	1.61
	Site	*D*	*A*	*B*		
A25	X^P_D**	0.40 × 2	0.05 × 2	0.08 × 2		1.06
A600	X^P_D**	0.62× 2	0.15 × 2	0.05 × 2		1.64

* Bond-valence parameters taken from (Brown, 2009), assuming *M*1-4 as Fe^{2+} for astrophyllite and as Fe^{3+} for HT modification, *D*, *A* and *B* site-occupancies from Table 5.

** X^P_D = F for A25 and O for A600.

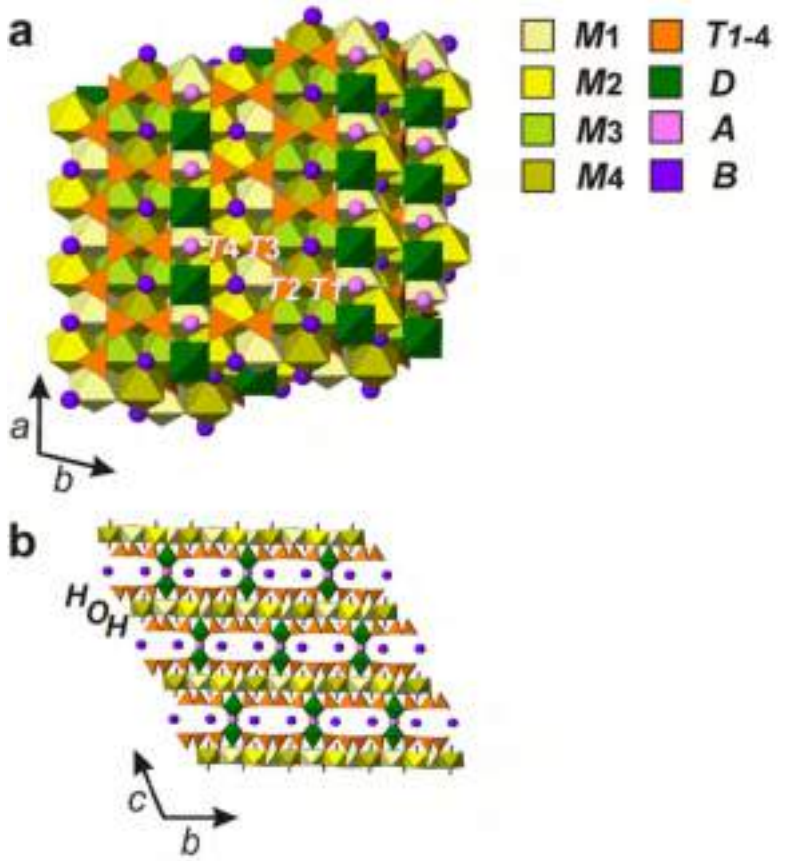


Fig. 52. Crystal structure of astrophyllite: within the layer (a) and along stacking (b).

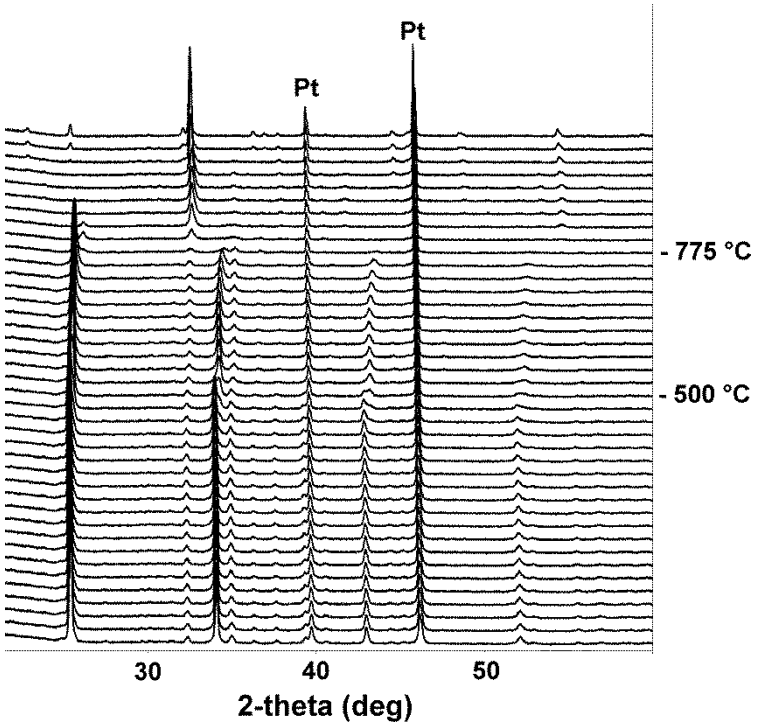


Fig. 53. The XRD patterns of astrophyllite in the temperature range (25-1000 ºC, with a 25 ºC temperature step) under heating in air.

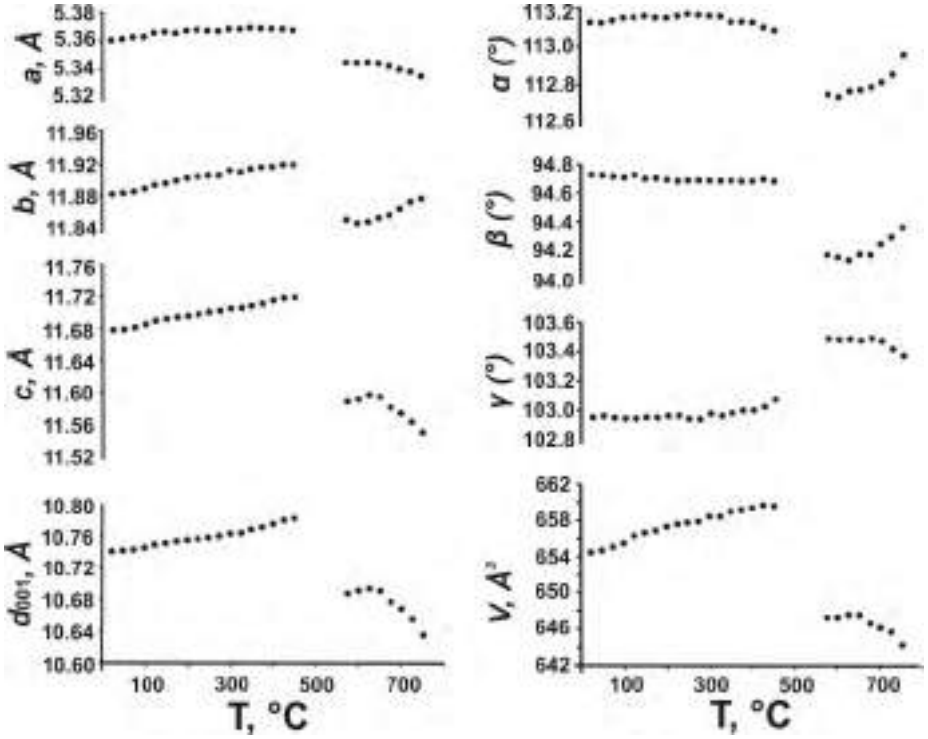


Fig. 54. Temperature dependencies of the unit cell parameters and d001 spacing of astrophyllite (ESDs fall within limits of the symbols).

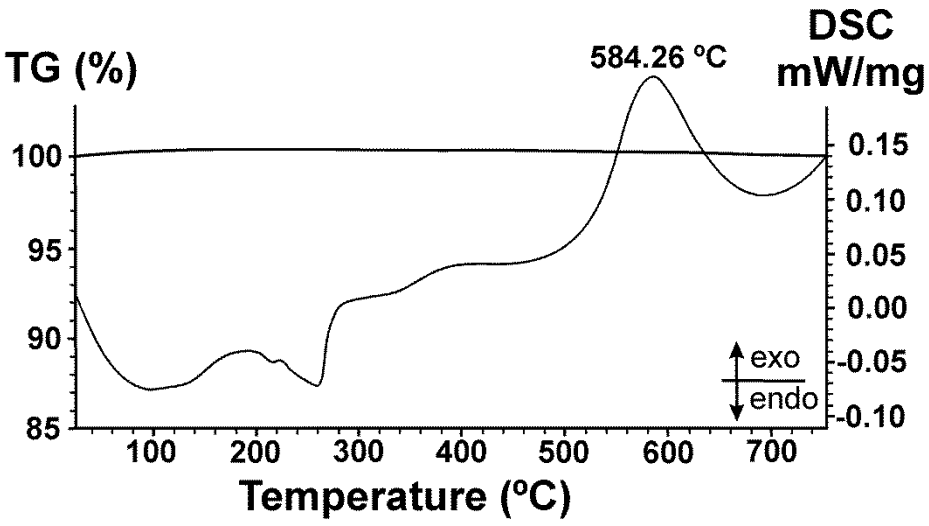


Fig. 55. DTA and TG curves of astrophyllite.

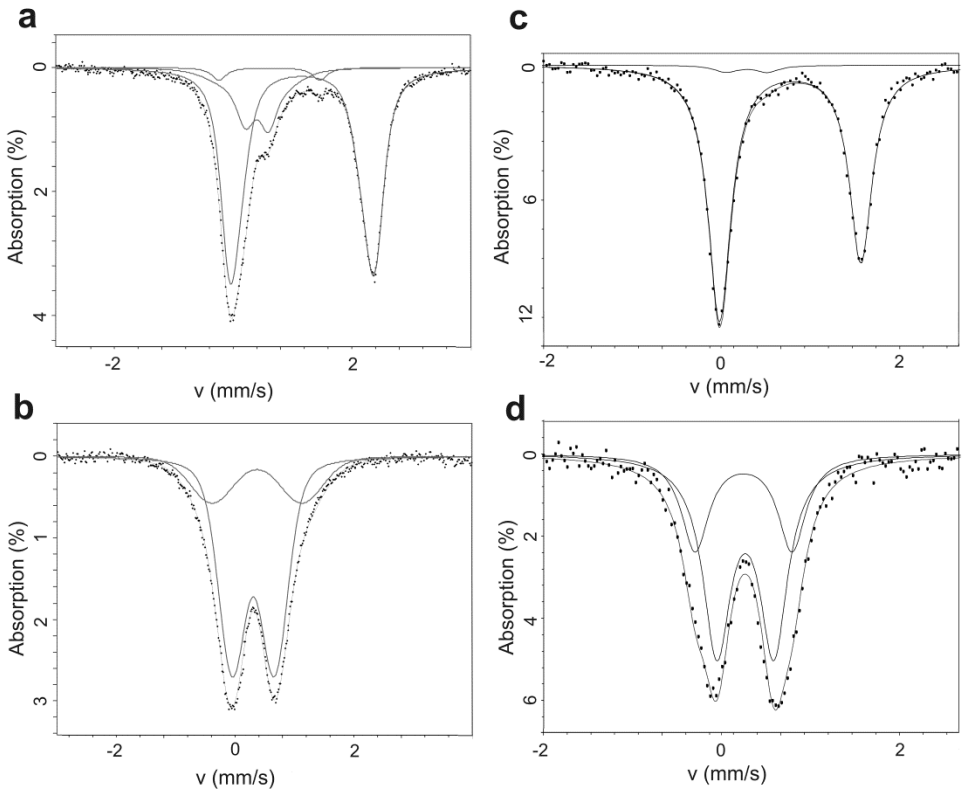


Fig. 56. Mössbauer spectrum of A25-2 (a), its high-temperature (HT) modification A700-2 (b), A25 (c) and its high-temperature modification A700 (d).

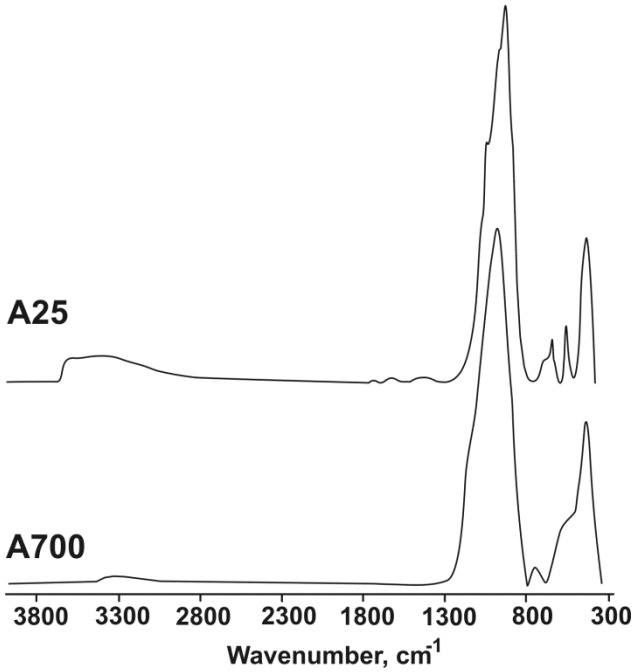


Fig. 57. IR spectra of astrophyllite (A25) and its high-temperature (HT) modification (A700).

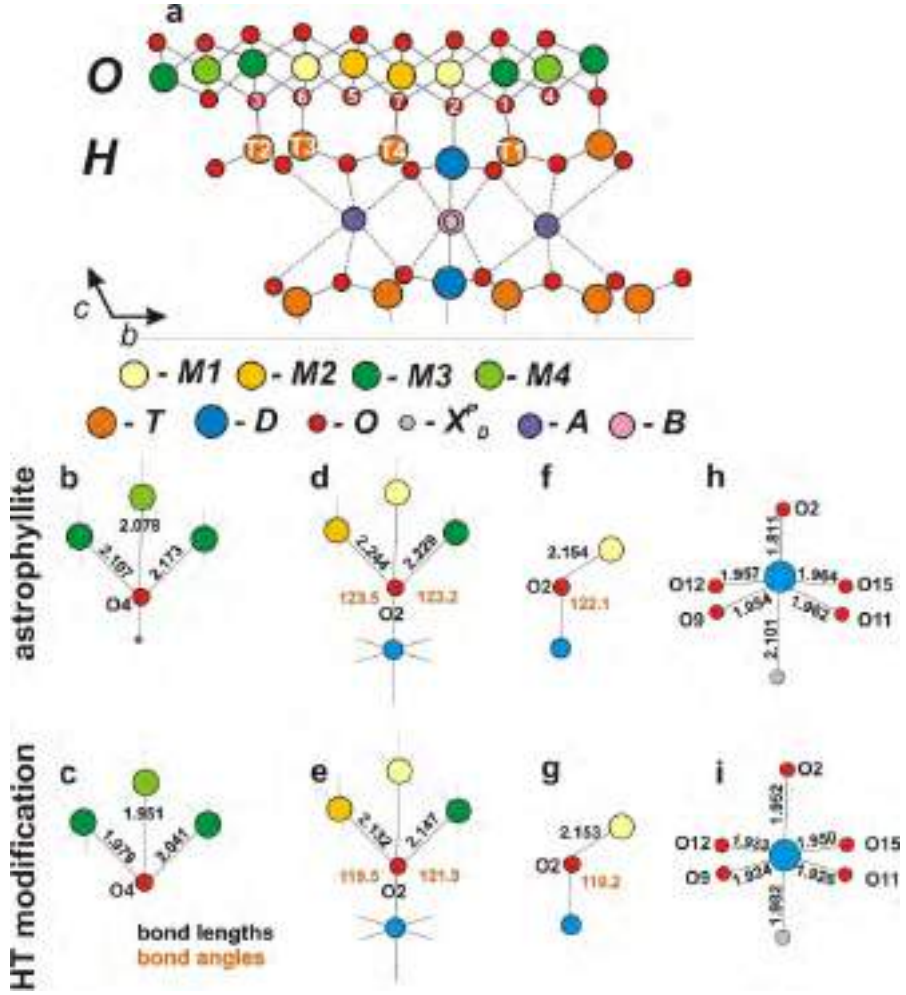


Fig. 58. Atomistic model of astrophyllite structure (a), M-O interatomic distances, M1-O2-D angles and half of octahedron thickness (1/2h0) given for astrophyllite (b, d, f) and its high-temperature (HT) modification (c, e, g); bond lengths in Dφ6 octahedra of astrophyllite (h) and HT modification (i).

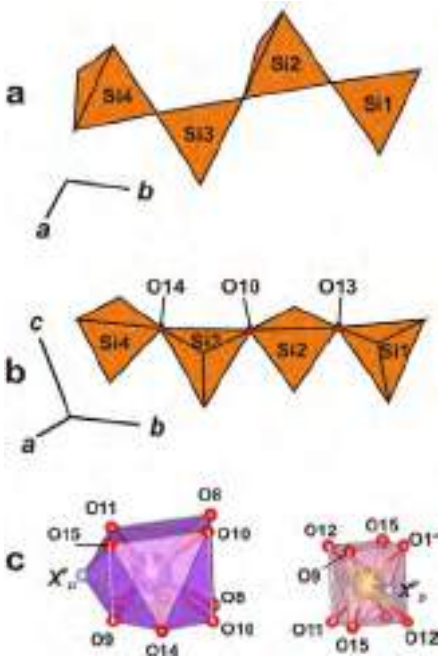


Fig. 59. The zweier $[T_4O_{12}]^{8-}$-chains (a, b) and Aφ13, Bφ10 polyhedra (c).

4.2. High-temperature crystal chemistry of bafertisite, $Ba_2Fe^{2+}_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$

Bafertisite, ideally $Ba_2Fe^{2+}_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$, belongs to the large family of layered titanosilicates (Ferraris et al., 2008; Lin et al., 2011). The crystal structure of bafertisite contain complex layers consisting of octahedral sheets (*O*) formed by *M*O6 octahedra (*M* = Fe, Mn, and minor Zr, Na) and sandwiched between two heteropolyhedral sheets (*H*) formed by Si_2O_7 groups linked by TiO_6 octahedra with the Ti:Si ratio equal to 1:2 (fig. 60). In the crystal structure, the *HOH* blocks are connected *via* interlayer Ba^{2+} cations (Cámara et al., 2016). Bafertisite was first described as a widespread hydrothermal mineral in the iron deposit Baiyun-Obo, China and since then was reported from Gremyakha-Vyrmes (Kola peninsula, Russia) and Darai-Pioz (Tajikistan) alkaline complexes (Cámara et al., 2016; Семенов и др., 1959; Лыкова и др., 2010). The crystal structure solution and refinement of the mineral was done by several groups of researchers (Cámara et al., 2016; Гуань и др., 1963; Ferraris et al., 1996; Yang et al., 1999). Bafertisite belongs to the seidozerite supergroup of minerals (Sokolova, Cámara, 2017). From the crystal chemical point of view, minerals of this supergroup or layered (*HOH*) titanosilicates have strong resemblance to the phyllosilicates of the mica supergroup (see (Ferraris et al., 1996, 2008) for more details) as both are based upon mixed octahedral-tetrahedral layers. In the context of the current study, this similarity is essential, because Fe-containing minerals from both groups experience temperature-induced iron oxidation coupled with deprotonation reactions (as observed for Fe-rich phlogopite (Russell et al., 1999; Chon et al., 2006; Ventruti et al., 2008; Zema et al., 2010), illite (Murad et al., 1996), biotite (Güttler et al., 1989) and vermiculite (Veith et al., 1974)).

The crystal structures of astrophyllite $K_2NaFe^{2+}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$ and bafertisite are related and consist of the *HOH* blocks with alkali and alkali-earth cations in the interlayer. At the same time, the two structures are different in the linkage of adjacent *HOH* blocks. In bafertisite, the *HOH* blocks are separated by the layers of Ba atoms, whereas, in astrophyllite, adjacent *HOH* blocks are connected *via* corner sharing of two Tiϕ6 (ϕ = F, OH, O) octahedra, i.e. formation of the Ti-ϕ-Ti linkage along the direction of layer stacking (Piilonen et al., 2003; Sokolova et al., 2017). In addition, bafertisite and astrophyllite are different in the topology of the octahedral layers (fig. 60). However, both astrophyllite and bafertisite have: (i) Fe2+ as prevalent cations within octahedral layers and (ii) protonated oxygen atoms inside the octahedral layers. These two features point out that bafertisite, by analogy with astrophyllite (Zhitova et al., 2017a), may experience a temperature-induced iron oxidation.

The bafertisite sample (indicated herewith as BaFeTi25) studied in this work originate from the Dara-i-Pioz alkaline complex, Tajikistan. In order to characterize its high-temperature

modification, the sample was kept in an oven under the following regime: 30 min heating from 25 to 600 °C, keeping at 600 °C for 60 min., followed by cooling to the room temperature. The annealed sample is hereafter denoted as BaFeTi600.

The chemical composition of bafertisite was determined with a scanning electron microscope Hitachi S3400N equipped with INCAWave 500 wavelength-dispersive spectrometer. Operating conditions were as follows: acceleration voltage 20 kV, probe current 10 nA, peak and background acquisition were 30 s and 15 s, respectively. The averaged electron-microprobe data are given in table 69. The chemical formula was obtained by the combination of electron-microprobe analyzes and Mössbauer spectroscopy and calculated on the basis of Si = 4. The chemical formula of bafertisite (BaFeTi25) and its HT modification (BaFeTi600) are $Ba_{2.09}(Fe^{2+}_{2.79}Fe^{3+}_{0.17}Mn_{1.03}Na_{0.01})(Ti_{1.98}Na_{0.07}Zr_{0.03})(Si_2O_7)_2O_2(OH_{1.25}O_{0.75})(F,OH)_2$ and $Ba_{2.09}(Fe^{2+}_{1.81}Fe^{3+}_{1.15}Mn_{1.03}Na_{0.01})(Ti_{1.98}Na_{0.07}Zr_{0.03})(Si_2O_7)_2O_2(OH_{0.28}O_{1.72})(F,OH)_2$, respectively, with the main difference being in the Fe oxidation state and the OH/O ratio.

Thermal behavior of bafertisite was studied by *in situ* high-temperature X-ray diffraction in the 25–1000 °C temperature range in air by means of the Rigaku Ultima IV powder X-ray diffractometer (Cu$K\alpha$1+2 radiation, 40 kV/30 mA, Bragg–Brentano geometry, PSD D-Tex Ultra) equipped with the Rigaku HT 1500 high-temperature attachment. Silicon was used as an external standard. The temperature step and the heating rate were 25 °C and 4° /min, respectively. The unit-cell parameters of bafertisite at different temperatures were refined by the Rietveld method by means of Topas 4.2 (Bruker AXS, 2009). The Rietveld refinement was performed starting from cell and atom coordinates of bafertisite from Dara-i-Pioz Glacier taken from Cámara et al., (2016) with the atom coordinates, site scattering and isotropic-displacement parameters fixed during refinement. Neutral scattering factors were used for all atoms. The background was modeled using a Chebychev polynomial approximation of the 20th order. Refinement of preferred orientation parameters confirmed the presence of a significant preferred orientation along the [001] direction. The results of structure refinements at different temperatures are given in the table 70. The unit-cell parameters can be refined only in the temperature range 25–525 °C, due to the significant decrease in intensity after 525 °C. In the temperature range 550–700 °C only *d*002-values could be determined. The evolution of unit-cell parameters *versus* temperature shows the expansion of the crystal structure of bafertisite in the temperature range 25–450 °C. The unit-cell parameters refined at T = 475, 500 and 525 °C indicated the changes in the thermal behavior of bafertisite after 450 °C (fig. 61). The main coefficients of the thermal-expansion tensor were determined using a second-order approximation of temperature dependencies for the unit-cell parameters in the range 25– 450 °C

by the DTC program (Belousov et al., 2007; Bubnova et al., 2013). The thermal-expansion tensor was visualized using the TEV program (Langreiter and Kahlenberg, 2014).

Mössbauer spectra for bafertisite (BaFeTi25) and its high-temperature modification (BaFeTi600) were collected using SM-1201 spectrometer at room temperature with ^{57}Co(Rh) source. The spectrometer was calibrated relative to metallic iron at room temperature. The density of the natural iron in the absorber was <5 mg/cm2. The spectra were approximated by a sum of Lorentzian lines. The Mössbauer spectra for bafertisite (BaFeTi25) and its high-temperature modification (BaFeTi600) are shown in figure 62. Selected hyperfine parameters are given in table 71. The spectrum for the room-temperature sample shows absorptions peaks due to both Fe^{2+} and Fe^{3+} in octahedral positions with mostly ferric state of iron ($Fe^{3+}/\Sigma Fe = 0.06$). These results are in good agreement with previously studies (Cámara et al., 2016; Shino et al., 1998). The high-temperature sample shows Fe in the same position but with the $Fe^{3+}/\Sigma Fe$ ratio of up to 0.39.

Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TG) were done using a DSC/TG Netzsch STA 449 F3 instrument in the 30–1000 °C temperature range at the ramp rate of 10 °C min^{-1}, gas flow 20 ml/min by heating the samples under Ar–O atmosphere. The DSC and TG curves are shown in figure 63. The first effect occurs at T = 316 °C with the mass loss of 2.73%. This effect was not manifested by the dependencies of unit-cell parameters and difficult to interpret. The second effect is found around 537 °C and corresponds to the iron oxidation. The associated mass loss agrees with deprotonation. The effects observed at temperature above 800 °C are due to the decomposition of the mineral.

Bafertisite experiences temperature-induced iron oxidation coupled with deprotonation registered at temperature above 450 °C. The iron oxidation is manifested by: (i) the change in the thermal behavior of bafertisite after 450 °C (fig. 61) and (ii) the presence of the broad exothermic effect associated with the mass loss corresponding to deprotonation at ~ 537 °C (fig. 63). The iron oxidation is unambiguously confirmed by the Mössbauer spectroscopy (fig. 62), which indicated oxidation of 33% of Fe^{2+} after annealing at 600 °C. At temperatures above 525 °C the high-temperature oxidized modification is characterized by the simultaneous decrease in the intensity of diffraction maxima and the shift of some reflections toward the high-angle region. Due to the significant reduction of intensity, it was impossible to use single-crystal XRD, which could potentially provide more details on the structural deformations. In general, bafertisite is characterized by a damping volume expansion with the increase of temperature (table 72). By analyzing the coefficient of thermal expansion along eigenvectors and crystallographic axes it can be concluded that the expansion along α_{22} and α_{33} goes at the same rate when temperature increase, whereas the expansion along α_{11} at 100 °C (6.6 °C^{-1}) is replaced

by contraction at 500 °C (−3.4 °C^{-1}). Most likely, this effect indicates the reduction of thickness of the octahedral layer (*t*oct) due to the shortening of Fe-O interatomic distances and flattening of MO_6 octahedra due to the iron oxidation (Zhitova et al., 2017a; Zhitova et al., 2019).

When compared to astrophyllite (Zhitova et al., 2017b), the high-temperature behavior of bafertisite (Zhitova et al., 2017a) is similar in general features: (i) the temperature of iron oxidation (450 °C for bafertisite and 500 °C for astrophyllite); (ii) abrupt shift of some reflections to the high-angle region in the powder XRD pattern; (iii) broad exothermic effect (537 °C for bafetisite and 584 °C for astrophyllite) and (iv) evolution of Mössbauer spectra toward the increase of the Fe^{3+}/Fe ratio after annealing. However, the significant difference is in the crystallinity of the high-temperature phase. In astrophyllite, the high-temperature phase has nearly the same intensity of reflections as the initial phase, while the high-temperature phase of bafertisite is characterized by the significant broadening of reflections and the decrease of their intensity. This indicates that, in the case of bafertisite, the complete iron oxidation does not result in the formation of a stoichiometric (charge-balanced) high-temperature phase as it was observed for astrophyllite. The main condition at which stoichiometric high-temperature (fully oxidized) phase can be obtained is the equality of the positive charge gained during iron oxidation ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) and the negative charge resulted from deprotonation ($(OH)^- \rightarrow O^{2-}$) that may be accompanied by defluorination ($F^- \rightarrow O^{2-}$). For example, in the chemical composition of astrophyllite there are usually maximum 5*apfu* of Fe^{2+} (and 2 *apfu* refer to Mn, Mg and Na). The oxidation of $5Fe^{2+}$ in astrophyllite is charge-compensated by: (i) deprotonation of $4(OH)^- \rightarrow 4O^{2-}$ and (ii) defluorination and deprotonation of the *X*PD site *via* the $(F,OH)^- \rightarrow O^{2-}$ substitution (Zhitova et al., 2017a). The experimentally determined chemical formula of bafertisite under study is $Ba_{2.09}(Fe^{2+}_{2.79}Fe^{3+}_{0.17}Mn_{1.03}Na_{0.01})(Ti_{1.98}Na_{0.07}Zr_{0.03})(Si_2O_7)_2O_2(OH_{1.25}O_{0.75})(F,OH)_2$. As it can be seen from its chemical formula, $1.25(OH)^-$ cannot compensate for the oxidation of $2.79Fe^{2+}$. Moreover, defluorination in bafertisite is most probably impossible, due to the absence of the direct linkage of Tiϕ6 octahedra in comparison to astrophyllite. In the crystal structure of bafertisite, Tiϕ6 octahedra are not linked to each other, which weakens the interconnection of adjacent layers and makes the whole structural configuration less rigid (fig. 64). As a result, a stoichiometric high crystalline fully oxidized modification of bafertisite cannot be obtained. The situation is different with bafertisite studied by Cámara et al., 2014b, that has the chemical formula $(Ba_{1.9}Na_{0.1})(Fe^{2+}_{1.8}Mn^{2+}_{1.6}Fe^{3+}_{0.4}Zr_{0.1})(Ti_{1.9}Nb_{0.1})(Si_2O_7)_2O_2(OH_{1.8}F_{0.2})F_2$, where the Fe^{2+} content matches exactly the OH content.

Table 69. The chemical composition bafertisite.

wt. %)	BaFeTi25	BaFeTi600	Standart	apfu	BaFeTi25	BaFeTi600
BaO	30.33		BaF_2	Ba	2.09	
				Σ	2.09	
FeO[1]	19.01	12.30	FeS_2	Fe^{2+}	2.79	1.81
Fe_2O_3[1]	1.29	8.72	FeS_2	Fe^{3+}	0.17	1.15
MnO	6.95		Mn	Mn	1.03	
Na_2O	0.03		NaCl	Na	0.01	
				Σ	4.00	
TiO_2	14.99		Ti	Ti	1.98	
Nb_2O_5	0.92		Nb	Nb	0.07	
ZrO_2	0.37		Zr	Zr	0.03	
				Σ	2.08	
SiO_2	22.79		SiO_2	Si	4.00	
				Σ	4.00	
F	3.24		BaF_2	F	1.80	
H_2O[2]	1.24	0.24		OH	1.45	0.28
O	1.14	2.61		O	0.75	1.72
F=O	1.36					
Total	100.94	102.13				

1 – calculated based on the Mössbauer spectroscopy data; 2 – calculated on the basis of charge balance

Table 70. The unit-cell parameters and d001 spacing of bafertisite at different temperatures.

T, °C	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	*α*, °		*β*, °	*γ*, °	*V*, Å^3	d_{001}[1], Å
Bafertisite									
25	10.6820(7)	13.7656(9)	11.7402(8)	90.355(5)		112.233(5)	89.989(6)	1598.0(2)	5.423(2)
50	10.6831(7)	13.7703(9)	11.7426(8)	90.333(5)		112.229(5)	89.979(6)	1599.0(2)	5.426(1)
75	10.6866(7)	13.7743(9)	11.7460(9)	90.321(5)		112.236(5)	89.981(6)	1600.4(2)	5.426(2)
100	10.6880(7)	13.7775(9)	11.7482(8)	90.313(5)		112.233(5)	89.977(6)	1601.3(2)	5.428(2)
125	10.6912(7)	13.7834(9)	11.7539(8)	90.295(5)		112.240(5)	89.977(6)	1603.2(2)	5.426(2)
150	10.6917(7)	13.7865(9)	11.7548(8)	90.279(5)		112.241(5)	89.987(6)	1603.7(2)	5.429(2)
175	10.6973(7)	13.7913(9)	11.7602(8)	90.275(5)		112.243(5)	89.970(6)	1605.9(2)	5.430(2)
200	10.6972(7)	13.7961(9)	11.7613(8)	90.254(5)		112.245(5)	89.972(6)	1606.5(2)	5.432(2)
225	10.7001(7)	13.8004(9)	11.7658(8)	90.256(5)		112.248(5)	89.980(6)	1608.0(2)	5.431(2)
250	10.7018(7)	13.8034(9)	11.7676(9)	90.247(5)		112.241(5)	89.968(6)	1609.0(2)	5.434(2)
275	10.7046(7)	13.8085(9)	11.7717(8)	90.226(5)		112.259(5)	89.988(6)	1610.4(2)	5.434(2)
300	10.7082(7)	13.8148(9)	11.7766(8)	90.215(5)		112.258(5)	89.975(6)	1612.3(2)	5.437(1)
325	10.7085(7)	13.817(1)	11.7757(8)	90.205(6)		112.263(5)	89.986(5)	1612.4(2)	5.438(2)
350	10.7114(8)	13.821(1)	11.7791(9)	90.183(6)		112.275(5)	89.983(7)	1613.7(2)	5.437(2)
375	10.7136(8)	13.829(1)	11.781(1)	90.168(7)		112.283(6)	89.985(7)	1615.1(2)	5.438(2)
400	10.7174(9)	13.837(1)	11.786(1)	90.159(7)		112.308(6)	89.984(6)	1617.0(2)	5.436(2)
425	10.718(1)	13.842(1)	11.788(1)	90.146(9)		112.323(6)	89.991(8)	1617.8(3)	5.439(2)
450	10.714(1)	13.845(2)	11.788(2)	90.16(1)		112.362(7)	90.00(1)	1617.2(4)	5.440(2)
Partially oxidized modification of bafertisite									
475	10.716(1)	13.850(2)	11.793(2)	90.012(2)		112.422(8)	89.982(3)	1618.0(4)	5.440(3)
500	10.712(2)	13.860(3)	11.796(3)	90.023(4)		112.48(1)	89.971(6)	1618.3(7)	5.441(2)
525	10.711(4)	13.873(5)	11.804(4)	90.041(6)		112.56(2)	89.963(6)	1620(1)	5.448(2)
HT modification of bafertisite									
550	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	5.380(9)
575	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	5.340(7)

600	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	5.343(7)
625	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	5.335(6)
650	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	5.325(7)
675	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	5.324(3)
700	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.		n.d.	n.d.	n.d.	5.306(5)

1 – determined from the position of the basal reflection (002),
n.d. – not determined.

Table 71. Selected hyperfine parameters.

Sample	Fe	HW (mm/s)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	A (%)	$Fe^{3+}/\Sigma Fe$	χ^2
BaFeTi25	Fe^{2+}	0.458	1.131	2.003	94	0.06	1.16
	Fe^{3+}	0.336	0.585	0.915	6		
BaFeTi600	Fe^{2+}	0.489	1.126	2.025	61	0.39	0.95
	Fe^{3+}	0.772	0.5	1.052	39		

Table 72. Thermal expansion/contraction coefficients of bafertisite compared to astrophyllite.

	Bafertisite					Astrophyllite[1]
T, °C	100	200	300	400	500	300
α_{11}	6.6	5.5	3.0	-0.1	-3.4	-0.8
α_{22}	16.7	16.3	16.8	17.7	18.9	10.5
α_{33}	9.5	9.1	9.2	9.4	9.7	6.7
μ_{a1}	81.5	64.2	56.3	54.5	54.2	30.6
μ_{b2}	45.4	36.0	30.6	27.4	25.2	65.4
μ_{c3}	59.5	52.7	46.5	43.1	41.0	44.9
α_a	9.4(7)	8.6(3)	7.7(4)	6.8(8)	6(1)	1.5(3)
α_b	11.6(5)	13.0(2)	14.4(3)	15.8(6)	17.1(8)	6.7(3)
α_c	11.4(5)	10.4(2)	9.5(3)	8.5(6)	7.5(9)	8.1(3)
α_α	-5.6(4)	-5.5(2)	-5.3(2)	-5.1(4)	-5.0(7)	-2.0(2)
α_β	-0.4(4)	1.4(2)	3.2(2)	5.0(5)	6.8(7)	-0.6(2)
α_γ	-0.8(3)	0.0(1)	0.8(2)	1.5(3)	2.3(5)	3.2(4)
α_V	32.8(1)	30.9(5)	29.0(6)	27(1)	25(2)	16.4(5)

[1] Zhitova et al., 2017a

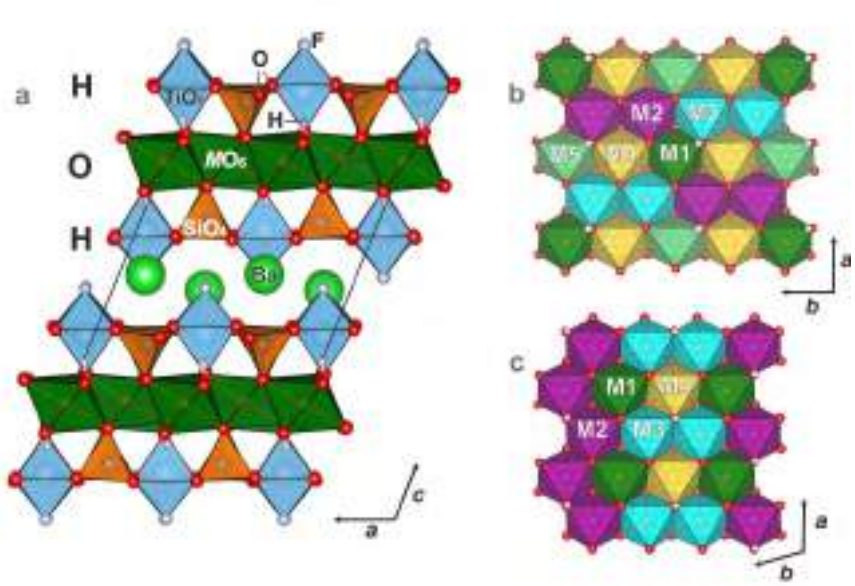


Fig. 60. (a) the crystal structure of bafertisite, with two *HOH* blocks separated by the layer of Ba atoms; (b) topology of the octahedral (*O*) layer in bafertisite and (c) topology of the octahedral layer in astrophyllite.

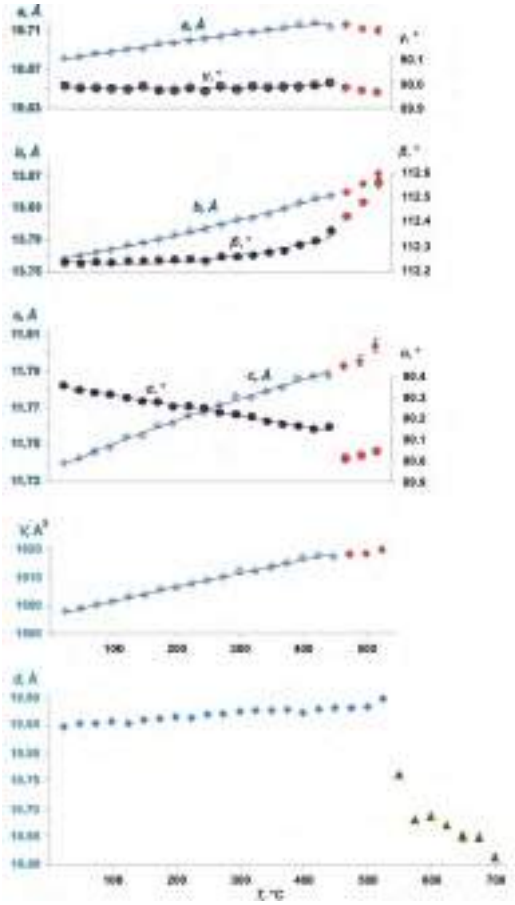


Fig. 61. The evolution of the unit-cell parameters and d_{001} spacing of bafertisite with the increasing temperature (the errors of calculation is mainly within the bars).

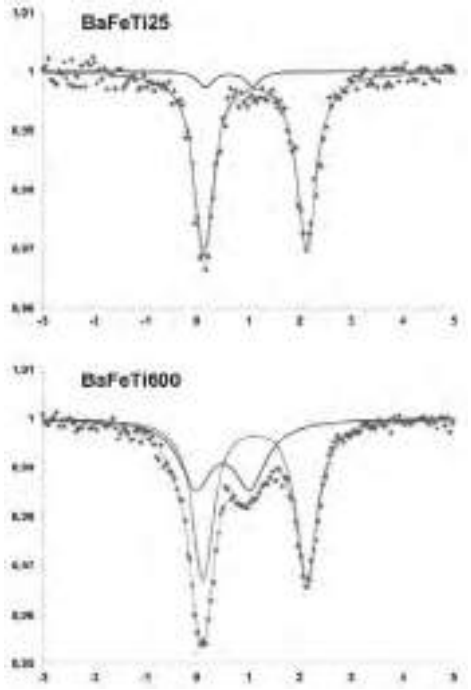


Fig. 62. The Mössbauer spectra of bafertisite (BaFeTi25) and its high-temperature modification (BaFeTi600).

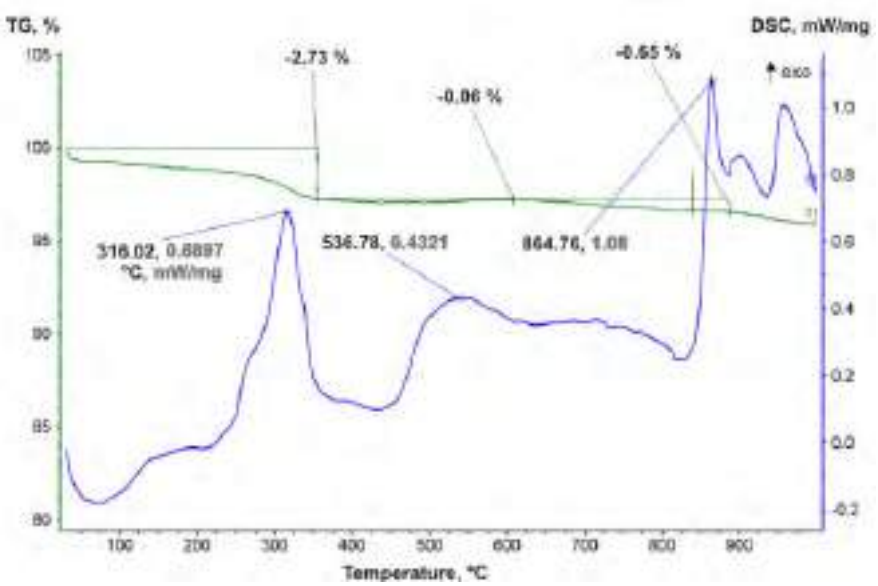


Fig. 63. DTA and TG curves of bafertisite.

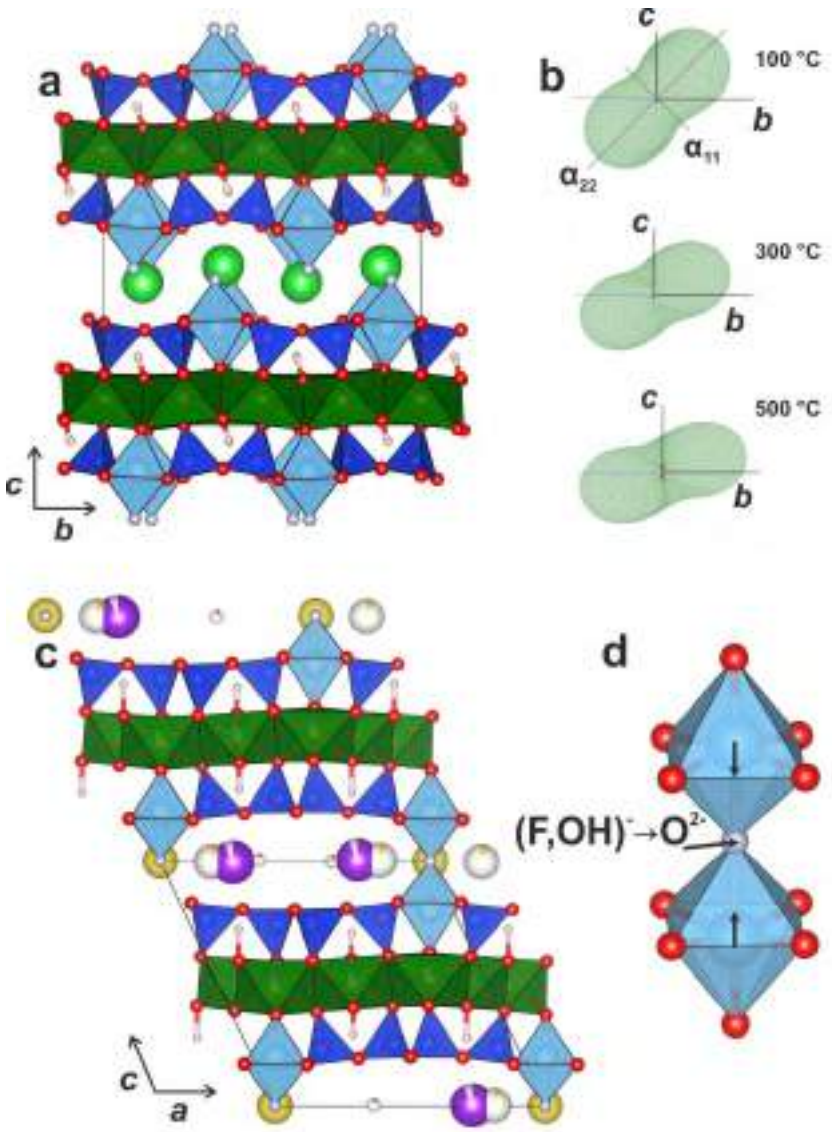


Fig. 64. (a) the crystal structure of bafertisite, (b) figures of thermal expansion of bafertisite; (c) the crystal structure of astrophyllite and (d) linkage of two Tiφ6 (φ = O, OH, F) octahedra in astrophyllite.

4.3. High-temperature crystal chemistry of lobanovite, $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$

Lobanovite, $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$, is a member of the devitoite group which is a part of the astrophyllite supergroup (Sokolova et al., 2017a) and belongs to the family of heterophyllosilicates which bear structural resemblances to different sheet silicate minerals (Ferraris and Gula, 2005; Ferraris, 2008). Lobanovite is chemically and structurally similar to astrophyllite, which explains the rather convoluted history of its description and approval by the international mineralogical community (it was previously known as magnesium astrophyllite) (Sokolova et al., 2017b). The general structural motif of lobanovite (fig. 65) consists of heteropolyhedral (*H*) and octahedral (*O*) layers stacked along [001] in the *HOH* periodicity. The *O* layer consists of edge-sharing *M*(1)–*M*(4) octahedra occupied by Fe, Mg, Na and minor Mn. The *H* layer consists of corner-sharing T_4O_{12} (*T* = Si, Al) ribbons running along [100] and connected along [010] by DO_5 pyramids (D = Ti with minor Nb and traces of Zr). In lobanovite, adjacent HOH blocks are connected through interlayer alkali and alkaline earth cations: K, Na, Ca, Sr and Ba (Peng & Ma, 1963; Shi et al., 1998; Sokolova & Cámara, 2008).

There are plenty of crystal chemical data on heterophyllosilicates at room temperature (Piilonen et al., 2003a,b; Sokolova, 2006; Ferraris et al., 2008; Cámara et al., 2010; Stepanov et al., 2012; Agakhanov et al., 2016; Sokolova and Hawthorne, 2016; Jin et al., 2018; Sokolova et al., 2018), but the same cannot be said of their behavior at non-ambient conditions.

Our recent studies on the high-temperature behavior of some heterophyllosilicates have shown that Fe^{2+}-(OH)-rich members undergo iron oxidation together with dihydroxylation that may also be coupled with defluorination: astrophyllite (Zhitova et al., 2017a), bafertisite (Zhitova et al., 2017b). Here we describe the high-temperature behavior of lobanovite which compares with that for astrophyllite.

The main chemical difference between lobanovite and astrophyllite is the presence of M^+ cations [Na occupies the *M*(1) site] in the *O* layer of lobanovite, whereas in astrophyllite only M^{2+} and minor M^{3+} cations occur in the *O* layer. The presence of monovalent cations in the *O* layers of lobanovite causes a different distribution of bond valences incident upon the oxygen atoms and results in a different (compared with astrophyllite) position of the *H* layers relative to the *O* layers (fig. 65) which leads to different symmetries of these two minerals: lobanovite is monoclinic, whereas astrophyllite is triclinic (Sokolova and Cámara, 2008). Another principal crystal chemical difference between astrophyllite and lobanovite is in the geometry of the *D* polyhedra: in astrophyllite, the *D* site is six-coordinated (as in most of the heterophyllosilicates),

whereas in lobanovite the *D* site is five coordinated 80% and six-coordinated 20% as reflected in the occupancy of the X^{P}_{D} site 20% by F (fig. 65).

The lobanovite studied in this work originates from Mt Niorkpakhk, Khibiny, Kola peninsula, Russia (Yakovenchuk et al., 2005). The initial, unheated sample is labelled Lb25. The temperature-induced transformation of lobanovite is irreversible, and the high-temperature modifications are stable at room temperature, allowing ex situ study. Samples were annealed in an oven using the following procedure: heating from room temperature to T (°C) over 30 min and constant heating at this T for 1 h, followed by cooling (< 30 min). The annealed phases are denoted LbT, e.g. Lb300 means that the sample was annealed at °300 C following the procedure described above. The notation Lb630-2 means that a second sample was annealed independently (from Lb630-1 and Lb630-3) in order to check for consistency. The work involved 17 crystals: Lb25, Lb300, Lb450, Lb500, Lb550, Lb570-1, Lb570-2, Lb590-1, Lb590-2, Lb590-3, Lb610, Lb630-1, Lb630-2, Lb650, Lb670, Lb690 and Lb710.

The chemical composition of the sample Lb25 was determined with a scanning electron microscope S3400N equipped with an AZtec analyzer (Energy 350) operating in EDS mode at 20 kV, 1.5 nA and with a 5 mm spot size. The standards used were NaCl (Na), KCl (K), CaSO4 (Ca), BaF2 (Ba), SrF2 (Sr), FeS2 (Fe), MgO (Mg), Mn (Mn), SiO2 (Si), Al2O3 (Al), Ti (Ti), Nb (Nb), Zr (Zr), BaF2 (F). Mean analytical results are given in table 73 together with previously published chemical data on lobanovite. The crystals of lobanovite are chemically homogeneous. The chemical formula of lobanovite calculated on the basis of anions sum = 30.2 is $(K_{1.95}Ba_{0.03})_{\Sigma 1.98}(Na_{0.77}Ca_{0.19}Sr_{0.01})_{\Sigma 0.97}(Fe^{2+}_{3.24}Mg_{2.30}Na_{1.02}Mn_{0.45})_{\Sigma 7.00}(Ti_{1.93}Nb_{0.12})_{\Sigma 2.05}[(Si_{7.88}Al_{0.06})_{\Sigma 7.95}O_{24}]O_2(OH)_{4.00}F_{0.16}$. The basis for the chemical formula calculations (30.2 anions) assumes full occupancy of all oxygen sites and occupancy of the X^{P}_{D} site 20% by F.

Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TG) were done for Lb25 using a DSC/TG Netzsch STA 449F3 instrument in the 30–1000 °C temperature range at a ramp rate of 10 °C min^{-1}, gas flow 20 ml/min by heating the samples under Ar–O atmosphere (fig. 66). An exothermic effect was detected at 644.2 °C during heating in air, associated with a mass loss of ~ 0.4% corresponding to the release of hydrogen. The second mass loss of ~ 1% is associated with mineral decomposition and occurs at 791 °C.

Mössbauer spectra were collected at room temperature (RT) using a ^{57}Co(Rh) source for the samples Lb25, Lb300, Lb450, Lb550 and Lb670. The spectrometer was calibrated using the spectrum of metallic iron at RT. Powdered absorbers containing ~ 5 mg Fe per cm^2 were pressed in plastic discs and fixed on a special aluminium holder to avoid preferred orientation of mineral grains. The spectra were approximated by a sum of Lorentzian lines. The Mössbauer spectrum of lobanovite (fig. 67) is completely different from those of other astrophyllite-group minerals: they

show a single quadrupole-split doublet (Cámara et al., 2010; Zhitova et al., 2017a), whereas the Mösssbauer spectrum of lobanovite (Lb25) shows two quadrupole split doublets of equal intensity. Presumably this radical difference in the spectra is caused by the presence of Na completely occupying the *M(*1) octahedron.

IR spectra of lobanovite (Lb25) and its high temperature (HT) modification (Lb670) were recorded using a Bruker Vertex IR spectrometer. Figure 68 shows the IR spectra of lobanovite (Lb25) and its HT modification (Lb670): the IR spectrum of the fresh material (Lb25) contains a broad band at 3600–3000 cm^{-1}, which is absent in the spectrum of Lb670, indicating that deprotonation has taken place.

In situ high-temperature powder X-ray diffraction (HTXRD) experiments on lobanovite (Lb25) up to 1000 °C (fig. 69) were done in air using a Rigaku Ultima IV powder X-ray diffractometer (CuKα_{1+2}, 40 kV, 30 mA, Bragg–Brentano geometry, position-sensitive detector D-Tex Ultra) with a Rigaku HT 1500 high-temperature attachment. Silicon was used as an internal standard. The temperature step and the heating rate were 25 °C and 4 °/min, respectively, and the collecting time at each temperature step was about 30 min. The reversibility of the observed phase transformation was checked by re-recording the powder patterns for sample Lb25 heated to 650 ºC and then cooled to RT. The unit-cell parameters (table 74) were refined by the Rietveld method using Topas 4.2 (Bruker, 2009), with the monoclinic structure model, space group *C*2/*m*, with the starting unit-cell parameters a = 5.3327 (2), b = 23.1535 (9), c = 10.3775 (4) Å, β = 99.615(1) º, *V* = 1263.3(1) $Å^3$ (Sokolova and Cámara, 2008). Rietveld refinement was done with the fixed atom coordinates, site scattering and isotropic displacement parameters. The refinement of the unit-cell parameters was done in the temperature ranges 25–500 °C and 600–750 °C for lobanovite and its HT modification, respectively. Broadening of some reflections for the patterns recorded at 525, 550 and 575 ºC indicates the coexistence of lobanovite and its HT modification. Therefore, the unit-cell parameters in the 525–575 ºC temperature range could not be determined reliably. Neutral scattering factors were used for all atoms. The background was modelled using a Chebyshev polynomial approximation of the 12th order. Refinement of preferred orientation parameters confirmed the presence of significant preferred orientation along the [001] direction. The main coefficients of the thermal expansion tensor were determined using a second-order approximation of temperature dependencies for the unit-cell parameters (fig. 70) in the range 25–525 °C for lobanovite and 575–750 °C for its HT modification, using the DTC program (this program was also used to determine the orientation of the figures of thermal expansion coefficients relative to the crystallographic axes) (Belousov, Filatov, 2007; Bubnova et al., 2013); thermal expansion coefficients are given in table 75. The figures displaying thermal expansion coefficients were drawn using the TEV program

(Langreiter, Kahlenberg, 2014) and are shown in figure 71. It can be seen in figure 69 that there is an abrupt shift of reflections to higher angles at 550 °C, which manifests min the formation of the HT modification of lobanovite. This is reflected in the unit cell parameters as a function of temperature, where two separate dependencies can be seen for lobanovite (25–525 ºC) and its HT modification (575–775 ºC). Mineral decomposition occurs at $T \geq 800$ ºC.

Seventeen crystals of lobanovite (Lb25, Lb300, Lb450, Lb500, Lb550, Lb570-1, Lb570-2, Lb590-1, Lb590-2, Lb590-3, Lb610, Lb630-1, Lb630-2, Lb650, Lb670, Lb690 and Lb710) were examined in air at RT using a Bruker SMART APEX single-crystal diffractometer operated at 50 kV, 40 mA, and equipped with a CCD area detector (Mo$K\alpha$, $\lambda = 0.71073$ Å). The data were collected and processed using the Bruker software APEX2 (Bruker, 2014). The diffraction data obtained during single-crystal X-ray experiments were indexed in a monoclinic unit cell, space group $C2/m$ (table 76). Crystal structures were refined using the atom coordinates from Sokolova and Cámara (2008) with the SHELXL program package (Sheldrick, 2015). Site occupancies were refined for all cation sites and the F (X^{p}_{D}) anion site for all 17 modifications using the following scattering curves: : M(1) (Na), M(2) (Fe), M(3) (Fe), M(4) (Mg), D (Ti), T(1) (Si), T(2) (Si), A (K), B (Na) and F (F) (site notations – italic). The atom coordinates, isotropic displacement parameters and refined site scattering data are given in the electronically deposited cifs, CCDC 1889997–1890013. The comparative crystal chemical data for lobanovite (Lb25) and its HT modification (Lb710) are given in table 76: site populations for cation sites, average and calculated bond distances, distortion indexes and bond-angle variance.

Lobanovite undergoes HT iron oxidation associated with dehydroxylation (deprotonation) via the reaction $Fe^{2+} + OH^{-} \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$, at $T > 450$ ºC, accompanied by its transformation to the HT phase with the same symmetry but contracted unit-cell parameters. The transformation is similar to those observed for astrophyllite (Zhitova et al., 2017a) and bafertisite (Zhitova et al., 2017b). Comparison of unit-cell parameters of lobanovite and its HT modification (fig. 70) shows that the main contraction occurs along the layer-stacking direction, i.e. [001]. The main contraction refers to the distance between two adjacent HOH blocks, i.e. to collapse of the intermediate block from 3.53 Å (Lb25) to 3.42 Å (Lb710), which is possibly the result of a redistribution of bond strengths in the HT modification in comparison with lobanovite. This is also reflected by contraction of A-φ and B-φ interatomic distances (table 76). Here we discuss the geometrical changes of polyhedra in the O and H layers (excluding intermediate-block A and B sites) caused by iron oxidation and dehydroxylation using mean bond lengths and distortion indices (see comparison of Lb25 and Lb710 in table 76). These parameters are approximately constant for the M(1) octahedron and the T(1) and T(2) tetrahedra, although there is a slight elongation of the apical T(1)–O(6) and T(2)–O(2) bonds (fig. 72) and contraction the other three

distances. The distortion indices of the octahedra increase with increasing temperature from ~ 0.025 to ~ 0.045 for *M*(2) and M(3), and from 0.008 to 0.044 for *M*(4) (table 76). The mean bond lengths (and volumes) of the *M*(2), *M*(3), *M*(4) octahedra decrease with the increase in annealing temperature, consistent with the change of iron oxidation state from ferrous to ferric. As a result there is flattening of the *O* layer from 2.26 (Lb25) to 2.23 (Lb710) Å. Also there is an increase observed for the <*D*–O(1)> apical bonds from 1.735 (Lb25) to 1.779 (Lb710) Å. The distortions of the DO_5 pyramid and $T(1)O_4$, $T(2)O_4$ tetrahedra of the *H* layer do not change significantly, but there is an observable increase in the apical oxygen bonds (fig. 72).

The variation in site scattering values with the annealing temperature for lobanovite and its HT modifications is summarized in figure 73 (exact values are given in table 76 for Lb25 and Lb710), from which we can clearly see that the refined site scattering values remain nearly constant for the *M*(1), *D*, *T*(1), *T*(2), *A* and *B*. In contrast, for the *M*(2) site, the site scattering begins to decrease at 450 ºC and then drops dramatically at 550–590 ºC, when Fe is completely oxidized. The opposite situation is observed for the *M*(3) and *M*(4) sites, where the site scattering increases (fig. 73). Combining our knowledge of the site occupancies in untreated lobanovite and the changes in the site occupancies observed here, it may be concluded that iron oxidation and dehydroxylation are accompanied by the migration of Fe from the *M*(2) site to the *M*(3) and *M*(4) sites. The opposite migration of Mg occurs from the *M*(3) and *M*(4) sites to the *M*(2) site. Below we also show evidence that migration is more complex and involves (Mg+Mn) and Fe.

The loss of 6.7 electrons per formula unit (e.p.f.u) (~ 2.7% of the total amount) in the total refined site scattering value for Lb710 compared with Lb25 (table 76) can be explained by significant cation disorder as confirmed by some diffuse electron density in the difference Fourier maps. This seems to be common for annealed modifications since a similar loss of 2.2% of e.p.f.u. was observed in the recent study of riebeckite (Oberti et al., 2018). Inspection of table 77 shows that some of the incident bond valence sums deviate significantly from the values expected from the valence-sum rule, in particular the sums at *M*(2) and OH. The sum at *M*(2) is 2.10 valence units (v.u.) (table 77) whereas the valence-sum rule and the assigned site populations suggest a value of 2.40 v.u. Similarly, the sum at OH(8) is 1.50 v.u. (table 77) whereas the valence-sum rule and the assigned site populations suggest a value of 1.83 v.u. Similar behavior was observed recently in heated dehydroxylated riebeckite (Oberti et al., 2018). Here, the site population of the O(3) site is 1.90 O^{2-} + 0.10 F^{-}, and the incident bond valence at the O(3) site is 1.23 v.u. rather than the 1.90 v.u. required by the valence-sum rule. These anomalously low incident bond-valence sums are not unexpected. This can be explained by the fact that the oxidized dehydroxylated phases cannot be considered as stable phases in the long term. If they were, one would expect to find these oxidized dehydroxylated phases in the

geological environment under suitable conditions. These are highly strained structures that form as an intermediate product of a breakdown reaction, and significant deviations from the valence-sum rule are to be expected.

The presence of two quadrupole-split doublets of equal intensity provides very important information about the site populations of Fe2+ in lobanovite: the Fe2+ ions belong to two groups with equal abundances, each group giving rise to one of the quadrupole-split doublets in the Mössbauer spectrum.

According to the analysis of the results of Mössbauer spectroscopy, the site populations were determined (Hawthorne et al., 1995; Zhitova et al., 2019):

M(1) = Na

M(2) = 1.62 Fe^{2+} + 0.21 Mg + 0.17Mn = 48.9 e.p.f.u.

M(3) = 1.11 (Fe^{2+} + Mn) + 0.89 Mg = 39.5 e.p.f.u

M(4) = 0.68 (Fe^{2+} + Mn) + 1.32 Mg = 33.5 e.p.f.u

где $^{M(3)}Fe^{2+}$ + $^{M(4)}Fe^{2+}$ = 1.62 a.p.f.u.

As indicated by the Mössbauer spectra (fig. 67), there is virtually no oxidation of Fe^{2+} at 450 °C, ~ 15% oxidation at 550 °C, and at 630 °C – complete oxidation. The two Fe^{2+} quadrupole-split doublets of equal intensity persist at least until 550 °C, strongly suggesting that oxidation of Fe^{2+} occurs randomly at the *M*(1), *M*(2) and *M*(3) sites up to this temperature. With the increasing temperature, one can see the appearance and gradual growth of three sets of quadrupole-split doublets below 2 mm/s, and the corresponding isomer shifts indicate that these doublets are due to Fe^{3+}.

Figure 74 shows the variation in intensity of the Mössbauer peaks as a function of annealing temperature, and the Mössbauer parameters are listed in table 78. It is apparent from the values of the isomer shift for each of the bands that bands having isomer shift values in the range 0.12–0.35 mm/s (labelled as Fe3) arise from octahedrally coordinated Fe^{3+}, whereas bands having isomer shift values in the range 0.87–0.90 mm s/1 (labelled as Fe2) arise from octahedrally coordinated Fe^{2+}. As discussed above for the Mössbauer spectrum of Lb25, the two $Fe2^{+}$ doublets arise from Fe^{2+} at *M*(2) and *M*(3)+*M*(4). It is apparent from figure 74 that Fe^{2+} at *M*(2) and *M*(3)+*M*(4) is oxidized to Fe^{3+} more or less at the same rate with the increasing treatment temperature. However, additional processes are going on in this temperature range. As shown in figure 73, there is a strong decrease in the site scattering at the *M*(2) site beginning at ~ 400 °C and a concomitant increase in the site scattering at the *M*(4) site. Just above 500 °C, the scattering at the *M*(3) site starts to increase. At 550 °C additional Fe^{3+} doublets appear and increase in intensity with the further increase in annealing temperature.

The cation exchange in this temperature range is restricted to the *M*(2), *M*(3) and *M*(4) sites. As noted above, Fe must migrate from *M*(2) to *M*(3) and *M*(4), exchanging with Mg (table 76). Although the increase in site scattering at the *M*(3) and *M*(4) sites is equal over the temperature range 25–710 °C, <*M*(3)–O> by 0.050 Å, almost three times as much <*M*(4)–O> = 0.014 Å. In addition, *M*(2) shows the largest change in site scattering = 10 electrons (table 76), while showing a small change in the mean bond length: 0.033 Å. If the cation exchange involves just Fe^{3+} and Mg, these differences in behavior are not possible: another cation must be involved. The only other constituent that can be involved in this exchange is Mn. There is 0.17 Mn^{2+} at the *M*(2) site and 0.28 Mn^{2+} at the *M*(3)+*M*(4) sites. The relative change in the mean bond lengths indicates that there is an exchange of Mn^{2+} for Fe^{3+} from *M*(3)+*M*(4) to *M*(2).

The geometrical changes for lobanovite at HT are very similar to those previously described for astrophyllite (Zhitova et al., 2017a). However, the redistribution of Fe and Mg+Mn cations in the *O* layer in lobanovite is unique, at least for titanosilicates.

In astrophyllite, the $D\varphi_6$ (*D* = Ti, φ = O, OH, F) octahedron is distorted because of the Jahn–Teller effect (Kunz and Brown, 1994) via displacement of Ti from the geometrical centre and formation of one short ~ 1.81 Å and one long ~ 2.10 Å apical Ti-φ bond (fig. 75). In the HT modification of astrophyllite, Ti shifts to the centre of the octahedron, forming a near-regular octahedron with similar apical Ti-φ bonds: 1.95 and 1.98 Å (fig. 75), respectively (Zhitova et al., 2017a). The shift of Ti by ~ 0.15 Å along the apical axis of the $D\varphi_6$ octahedron is caused by the additional bond valence incident at the O(2) atom from *O*-layer cations, when oxidation of Fe occurs at the *M*(1)–*M*(4) sites. In this case, the shift of Ti observed in the HT modification of astrophyllite stabilizes the structure as elongation of the Ti–O(2) bond compensates for the excess bond valence contributed by oxidized cations of the *O* layer.

However, such a mechanism of structural stabilization is not possible for lobanovite as the *D* site is mainly five-coordinated, i.e. is the center of the DO5 square pyramid with the Ti position almost fixed. It is noteworthy that the amount of bond valence contributed by cations of the O layer to the O(1) apical oxygen of the DO_5 pyramid is of crucial crystal chemical significance as it determines the position and coordination of Ti (fig. 75) (McDonald, 2000; Sokolova, 2006). In the structure of lobanovite, the O(1) atom receives ~ 0.8 v.u. from three *M* sites (M^+ and $2M^{2+}$) in the *O* layer (in astrophyllite, this value is ~1 v.u.), and hence the apical Ti–O(1) bond in lobanovite is short, ~ 1.75 Å (in astrophyllite, this bond is ~ 1.85 Å long), and Ti is five-coordinated in lobanovite (fig. 75). Hypothetically, there could be a bond valence excess at the apical O(1) anion of the DO_5 pyramid as a result of the HT oxidation–dehydroxylation. However, this does not happen due to redistribution of Fe and Mg+Mn over the *M*(2), *M*(3), *M*(4) sites accompanying iron oxidation and dehydroxylation. The O(1) atom is

bonded to the cations at the *M*(1) and two *M*(2) sites (fig. 72) [in lobanovite *M*(1) = Na; *M*(2) = $Fe^{2+}_{1.62}Mg_{0.21}Mn_{0.17}$] and the Fe ↔ Mg+Mn exchange [seen in the HT modification: *M*(1) = Na; *M*(2) = $Fe^{3+}_{0.80}Mg_{0.75}Mn_{0.45}$] maintains the amount of bond valences received by O(1) (table 77) and serves as a stabilization mechanism alternative to that observed in astrophyllite. To conclude, the redistribution of Fe and Mg+Mn over the *M*(2), *M*(3) and *M*(4) sites is driven by iron oxidation coupled with dehydroxylation, and produces an additional cation bond valence in the HT modification. This instability can be accommodated by the substitution of Fe^{3+} at the *M*(2) site [bonded to O(1) (fig. 72)] by Mg+Mn. Rearrangement of Fe^{3+} ↔ Mg+Mn over the *M*(2), *M*(3), *M*(4) sites produces a new bond-valence arrangement in the HT modification (table 77) which increases the stability of the mineral on heating.

HT Fe^{2+}↔Mg exchange over two octahedrally coordinated sites has been widely studied for such rock-forming minerals as orthopyroxene (Kirfel, 1996; Wang et al., 2005) and olivine (Henderson et al., 1996; Rinaldi et al., 2000; Heinemann et al., 2006; Shi et al., 2013; Taran and Matsyuk, 2013). Careful attention was paid to the kinetics of the process (by in situ HT experiments and quenching) and ordering and disordering of Fe^{2+} and Mg cations due to the importance of orthopyroxene and olivine as geothermometers (Ganguly et al., 1994; Stimpfl et al., 2005) and for the simulation of physical properties of the upper mantle (Akamatsu and Kumazawa, 1993). However, the Fe^{2+}↔Mg cation exchange in orthopyroxene and olivine at elevated temperatures does not involve iron oxidation or dehydroxylation, and the crystal-chemical reasons for this exchange are likely to be different from those suggested here for heterophyllosilicates.

HT iron oxidation–dehydroxylation coupled with Fe↔Mg exchange was observed for tourmalines (the study is important in terms of the use of tourmaline as a geothermometer): (a) in oxy-dravite (Bosi et al., 2016), where Fe–Mg redistribution over the Y and Z sites had been found (according to $^{Y}Fe + {}^{Z}Mg \rightarrow {}^{Z}Fe + {}^{Y}Mg$), while Al is almost unchanged; and (b) in lucchesiite (Bosi et al., 2017), where Fe–Mg–Al redistribution over the Y and Z sites occurs with the increase of Fe content in the Z site balanced by the increase of Mg and Al in the Y site. The Fe↔Al exchange was reported for fluor-elbaite via the reaction $^{Y}Fe + {}^{Z}(Mg + Al) \rightarrow {}^{Z}Fe + {}^{Y}(Mg + Al)$ (Bosi et al., 2018). For these minerals, Fe order–disorder is strongly influenced by temperature rather than redox conditions.

The HT iron oxidation–dehydroxylation was widely described for amphiboles (Clowe et al., 1988; Phillips et al., 1988, 1989; Welch et al., 2007, 2011; Zema et al., 2012; Della Ventura et al., 2017). For some of them, the ordering of cations at HT was described, which was interpreted as an attempt to re-equilibrate crystal structure at the experimental temperature (Zema et al., 2012; Welch et al., 2008). For instance, in riebeckite, both iron oxidation–dehydroxylation and

migration of Fe from *M*(2)/*M*(3) to *M*(4) were registered, and the latter was interpreted as an attempt to complete deprotonation. The migration and oxidation of Fe produced a new cation distribution scheme for amphiboles that resulted in the novel charge distribution pattern with the increased stability of riebeckite phase to HT (Oberti et al., 2018). In the case of another amphibole, gedrite, it was unclear whether cation ordering is driven by iron oxidation–dehydroxylation or is just a result of a HT treatment (Zema et al., 2012).

Micas (phyllosilicates) are another group for which iron oxidation–dehydroxylation is widely registered at elevated temperatures, for example: Fe-rich phlogopite (Russell and Guggenheim, 1999; Chon et al., 2006; Ventruti et al., 2008; Zema et al., 2010), elite (Murad and Wagner, 1996), biotite (Güttler et al., 1989) and vermiculite (Veith and Jackson, 1974). However, the cation migration in octahedral sheets was scarcely described either due to the experimental difficulties or its rarity. Nevertheless, the interchangeable migration of octahedral Fe and Mg cations accompanying iron oxidation–dihydroxylation was reported for dioctahedral micas: glauconites and celadonites (Tsipursky et al., 1985; Muller et al., 2000) at $T \geq 650$ ºC based on data obtained by transmission electron microscopy performed with the selected-area electron diffraction technique. The same method allowed for an identification of the new superstructure in annealed celadonite (Kogure et al., 2007). In the HT dehydroxylated modifications of glauconites and celadonites, the ordering of Mg and Fe cations was observed with the formation of a configuration in which each M^{3+} cation is surrounded by three M^{2+} cations and vice versa (Muller et al., 2000).

To conclude, the literature review shows that the HT behavior of heterophyllosilicates has similar features to that of tourmalines, amphiboles and micas, not only in terms of iron oxidation–dehydroxylation but also in migration (diffusion) of Fe in the crystal structure of their HT modifications. From the papers cited above, we can assume that the driving force of Fe migration may be due to: (i) an attempt to complete iron oxidation, i.e. migration of Fe to a hydroxylated oxygen site (that is not the case for lobanovite since all *M* sites have equivalently hydroxylated environments) or (ii) the formation of a new charge (and bond strengths) distribution pattern sustainable for incorporation of ferric iron instead of initial ferrous iron. The latter is realized by a local re-ordering of atoms that also seems to be an issue for lobanovite; such modifications with rearranged atoms can be viewed as more stable ones, at least with respect to temperature.

Table 73. Chemical composition of lobanovite.

constituent	wt. %	wt. % ranges	constituent	a.p.f.u.[1]	constituent	wt. %	
					The holotype locality		
					X-ray Lab., Hubei Geologic College (1974)		Sokolova and Cámara (2008)
K_2O	7.60	7.50-7.70	K	1.95	K_2O	7.28	7.66
BaO	0.41	0.21-0.67	Ba	0.03	BaO	N.a.	0.13
			Σ*A*	**1.98**			
Na_2O[2]	4.62	4.43-4.79	Na	0.77	Na_2O	5.38	4.22
CaO	0.86	0.74-1.01	Ca	0.19	CaO	1.15	0.65
SrO	0.09	0.04-0.19	Sr	0.01	SrO	N.a./N.d.	N.a./ N.d.
			Σ*B*	**0.97**			
FeO[3]	19.35	19.09-20.33	Fe^{2+}	3.24	FeO	17.91	18.86
MgO	7.71	6.65-7.94	Mg	2.30	MgO	6.39	6.72
MnO	2.62	2.31-2.82	Mn	0.45	MnO	4.00	4.21
			Na	1.02	Fe_2O_3	2.95	N.d.
			Σ*C*	**7.00**			
TiO_2	12.78	11.83-13.65	Ti	1.93	TiO_2	12.18	13.11
Nb_2O_5	1.27	0.36-2.11	Nb	0.12	Nb_2O_5	N.a.	0.64
ZrO_2	0.04	0.00-0.14	Zr	0.00	ZrO_2	N.a./ N.d.	N.a./ N.d.
			Σ*D*	**2.05**			
SiO_2	39.19	38.57-39.97	Si	7.88	SiO_2	37.98	39.72
Al_2O_3	0.26	0.11-0.40	Al	0.06	Al_2O_3	1.11	0.24
			Σ*T*	**7.95**			
F	0.25	0.21-0.29	F	**0.16**	F	0.45	0.29
H_2O	3.00[4]		H_2O	**4.00**	H_2O	3.44	3.00[4]
$F=O_2$	-0.11				$F=O_2$	-0.19	-0.12
Всего	99.93				Всего	100.03	99.33

[1] calculated on the basis of Σ anions = 30.2;
[2] the total Na2O is given although Na occurs in two crystallographic sites B and C and is divided between them based on structural data (see a.p.f.u. column).
[3] by Mössbauer spectroscopy;
[4] calculated from structure refinement;
N.a. – not analyzed, N.d. – not determined

Table 74. Unit cell parameters of lobanovite and its HT- modification.

	a, Å	*b*, Å	*c*, Å	*β*, °	*V*, Å^3
Lobanovite					
25	5.3315(7)	23.1818(6)	10.3770(5)	99.597(6)	1264.6(2)
50	5.3296(8)	23.1749(6)	10.3737(5)	99.636(6)	1263.2(2)
75	5.3315(7)	23.1785(6)	10.3792(5)	99.625(6)	1264.6(2)
100	5.3326(7)	23.1824(6)	10.3856(5)	99.624(6)	1265.8(2)
125	5.3346(7)	23.1808(6)	10.3880(5)	99.644(6)	1266.4(2)
150	5.3354(7)	23.1848(5)	10.3945(4)	99.664(6)	1267.6(2)
175	5.3377(8)	23.1833(6)	10.3972(5)	99.638(6)	1268.4(2)
200	5.3367(7)	23.1908(5)	10.4045(4)	99.631(6)	1269.5(2)
225	5.3392(7)	23.1950(5)	10.4126(4)	99.659(6)	1271.2(2)
250	5.3376(8)	23.1935(6)	10.4138(5)	99.648(7)	1271.0(2)
275	5.3363(7)	23.1980(5)	10.4194(4)	99.634(6)	1271.7(2)
300	5.3398(8)	23.2011(5)	10.4273(4)	99.647(6)	1273.6(2)
325	5.3377(8)	23.2016(5)	10.4293(4)	99.642(6)	1273.4(2)
350	5.3402(8)	23.2052(6)	10.4356(5)	99.631(6)	1275.0(2)
375	5.3386(8)	23.2075(5)	10.4403(4)	99.606(7)	1275.4(2)
400	5.3384(8)	23.2079(6)	10.4428(5)	99.607(7)	1275.7(2)
425	5.3374(9)	23.2123(6)	10.4491(5)	99.589(7)	1276.5(2)
450	5.336(1)	23.2163(7)	10.4566(6)	99.570(8)	1277.3(3)
475	5.334(1)	23.218(1)	10.4595(8)	99.55(1)	1277.4(3)
500	5.331(2)	23.216(2)	10.461(1)	99.52(1)	1277.0(4)
525	5.329(2)	23.225(2)	10.468(2)	99.52(2)	1277.8(6)
HT modification					
575	5.305(2)	23.174(1)	10.3948(9)	99.32(1)	1261.1(4)
600	5.3066(9)	23.1574(7)	10.3913(6)	99.331(8)	1260.1(2)
625	5.3055(8)	23.1515(6)	10.3902(5)	99.334(7)	1259.3(2)
650	5.3040(8)	23.1529(6)	10.3892(5)	99.314(7)	1259.0(2)
675	5.3036(8)	23.1500(6)	10.3860(5)	99.322(7)	1258.3(2)
700	5.3029(9)	23.1511(7)	10.3862(5)	99.317(8)	1258.3(2)
725	5.3021(9)	23.1571(6)	10.3891(5)	99.313(8)	1258.8(2)
750	5.303(1)	23.1685(8)	10.3907(6)	99.29(1)	1259.8(3)

Table 75. Thermal expansion coefficients of lobanovite and its HT- modification.

T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_a	α_b	α_c	α_β	μ, ° *	$\alpha_v f(T)$**	$\alpha_v \Sigma$ ***
Lobanovite										
50	20	3.1	10.5	13(1)	3.1(6)	19(1)	4.5(6)	22.5	34(2)	33.6
100	19	3.3	9.1	10(1)	3.3(4)	18.6(9)	3.0(4)	11.4	31(1)	31.4
150	18.7	3.6	7.1	7.6(8)	3.6(3)	18.6(7)	1.6(3)	2.3	29(1)	29.4
200	18.7	3.8	4.7	4.9(6)	3.8(2)	18.7(5)	0.2(2)	4.0	27.2(8)	27.2
250	19.1	4.0	2.1	2.1(4)	4.0(2)	18.7(3)	-1.2(2)	8.3	25.2(6)	25.2
300	19.5	4.2	-0.6	-0.6(4)	4.2(2)	18.7(3)	-2.6(2)	11.3	23.0(6)	23.1
350	20.0	4.4	-3.5	-3.4(6)	4.4(2)	18.8(5)	-3.9(2)	13.4	20.9(8)	20.9
400	20.6	4.6	-6.4	-6.2(8)	4.6(3)	18.8(7)	-5.3(3)	15.0	19(1)	18.8
450	21.2	4.8	-9.3	-9(1)	4.8(4)	18.8(9)	-6.7(4)	16.2	17(1)	16.7
500	21.8	5.0	-12.3	-12(1)	5.0(6)	19(1)	-8.1(6)	17.1	15(2)	14.5
HT modification										
600	-4.5	-15.8	-11.1	-5(3)	-16(2)	-11(2)	1(1)	13.0	-31(4)	-31.4
650	-3.0	-3.9	-4.9	-4(1)	-3.9(8)	-4.2(7)	-1.1(5)	39.6	-12(2)	-11.8
700	4.1	8.0	-4.4	-4(2)	8(1)	2(1)	-3.3(8)	26.0	8(3)	7.7

* α_v calculated as $f(T)$;
** $\alpha_v = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}$;
*** μ - angle between α_{33} and c.

Table 76. Crystal-chemical features of lobanovite and its HT modification.

	Lobanovite (Lb25)				HT modification (Lb710)			
Simplified chemical formula	$K_2Na(Fe^{2+}{}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$				$K_2Na(Fe^{3+}{}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2O_4$			
Crystallographic data								
Symmetry	Monoclinic				Monoclinic			
Space group	C2/m				C2/m			
a, b, c (Å); β (º); V (Å^3)	5.3499(3), 23.268(1), 10.4149(4), 99.658(4), 1278.1(1)				5.3110(3), 23.141(1), 10.2979(6), 99.476(5), 1248.4(1)			
Occupancies of cation sites and X^P_D								
Site	Site population[(1)]		Site scattering (ē) exp.	Site scattering (ē) calc.[(1)]	Site population		Site scattering (ē) exp.	Site scattering (ē) calc.[(1)]
M1	$Na_{1.0}$		10.91(1)	11.0	$Na_{1.0}$		9.6(1)	11.0
M2	$Fe^{2+}{}_{1.62}Mg_{0.21}Mn_{0.17}$		48.8(2)	48.9	$Fe^{3+}{}_{0.80}Mg_{0.75}Mn_{0.45}$		38.3(2)	41.0
M3	$Fe^{2+}{}_{0.97}Mg_{0.89}Mn_{0.14}$		39.5(2)	39.5	$Fe^{3+}{}_{1.48}Mg_{0.52}$		41.9(2)	44.7
M4	$Mg_{1.32}Fe^{2+}{}_{0.54}Mn_{0.14}$		33.5(2)	33.5	$Fe^{3+}{}_{1.04}Mg_{0.96}$		35.0(2)	37.4
D	$Ti_{1.9}Nb_{0.1}$		43.2(1)	45.9	$Ti_{1.9}Nb_{0.1}$		44.0(1)	45.9
T1	$Si_{1.00}$		13.58(6)	14.0	$Si_{1.00}$		13.51(6)	14.0
T2	$Si_{1.00}$		13.51(6)	14.0	$Si_{1.00}$		13.40(7)	14.0
A	$K_{1.96}\square_{0.04}$		36.9(2)	37.2	$K_{1.96}\square_{0.04}$		37.1(2)	37.2
ΣB	$Na_{0.80}Ca_{0.20}$		11.9(4)	12.8	$Na_{0.80}Ca_{0.20}$		12.3(5)	12.8
X^P_D	$\square_{0.83}F_{0.17}$		1.53(8)	1.53	$\square_{0.83}F_{0.17}$		1.1(1)	1.53
Geometrical parameters								
	Average bond length, Å	Calc. bond length Å[(2)]	DI [(3)]	BAV [(4)]	Average bond length, Å	Calc. bond length Å[(2)]	DI [(3)]	BAV [(4)]
M1[6]	2.384	2.42	0.025	85.8	2.390	2.42	0.031	103.7
M2[6]	2.172	2.12	0.026	69.3	2.139	2.14	0.042	97.5
M3[6]	2.120	2.10	0.024	37.3	2.070	2.08	0.047	46.4
M4[6]	2.102	2.08	0.008	39.0	2.088	2.10	0.044	74.5
D[5]	1.914	1.89	0.036	N.c.	1.911	1.89	0.027	N.c.
T1[4]	1.631	1.66	0.008	5.4	1.626	1.66	0.006	5.1
T2[4]	1.632	1.66	0.010	14.2	1.625	1.66	0.009	9.7
A[13]	3.193	3.04	0.061	N.c.	3.152	3.04	0.055	N.c.
B[10]	2.570	2.42	0.022	N.c.	2.531	2.42	0.023	N.c.

(1) See calculations in body text;

(2) Calculated bond lengths from assigned site occupancies using ionic radii by Shannon (1976);

(3) **D**istortion index (DI) was calculated using the Vesta program as $D = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}}$, where l_i = the distance between the central atom and the ith coordinating atom, lav = the average bond length расстояние (Momma and Izumi, 2011);

(4) Bond-angle variance (BAV) (Robinson et al., 1971) was calculated using the Vesta program Vesta as $\sigma^2 = \frac{1}{m-1}\sum_{i=1}^{m}(\phi_i - \phi_0)^2$,where m is the number of faces in the polyhedron × 3/2 (i.e. number of bond angles), ϕ_i – i-th angle, and ϕ_0 is the ideal bond angle for a regular polyhedron (Momma and Izumi, 2011);

[xx] coordination number;

N.c. – not calculated.

Table 77. Bond valences in the crystal structure of lobanovite (Lb25) and its HT modification (Lb710)*.

	M(1)	*M*(2)	*M*(3)	*M*(4)	*D*	*T*(1)	*T*(2)	*A*	*B*
Lb25	1.17	1.92	2.06	2.07	4.03	3.93	3.93	0.80	1.25
Lb710	1.16	2.10	2.55	2.32	4.00	4.00	3.99	0.86	1.32
	O(1)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)	O(6)	O(7)	OH(8)	*F*
Lb25	2.06	1.92	1.97	1.95	2.02	1.98	1.97	1.05	0.14
Lb710	1.85	1.98	2.04	2.03	2.09	1.89	2.05	1.50	0.15

* Bond-valence parameters were taken from Gagné and Hawthorne (2015) calculated for site occupancies

Table 78. Mössbauer parameters for lobanovite treated at different temperatures*.

	Site	QS (mm/s)	IS (mm/s)	FWHM	Relative Intensity (%)
LB25	Fe2(A)	2.929	0.896	0.286	49.6
	Fe2(B)	2.435	0.899	0.291	47.3
	Fe3(C)	1.159	0.225	0.548	3.1
LB300	Fe2(A)	2.939	0.898	0.270	44.0
	Fe2(B)	2.448	0.899	0.313	52.6
	Fe3(C)	1.153	0.248	0.620	3.4
LB450	Fe2(A)	2.928	0.895	0.291	44.5
	Fe2(B)	2.430	0.900	0.302	44.3
	Fe3(C)	1.328	0.258	0.693	11.2
LB550	Fe2(A)	2.953	0.874	0.257	17.7
	Fe2(B)	2.399	0.902	0.412	35.9
	Fe3(A)	2.486	0.129	0.436	11.9
	Fe3(C)	1.260	0.208	0.600	34.5
LB630	Fe3(A)	2.620	0.112	0.331	18.5
	Fe3(B)	2.355	0.135	0.285	10.0
	Fe3(C)	1.324	0.171	0.535	61.5
	Fe3(?)	0.713	0.123	0.277	10.0

* Fe2 and Fe3 correspond to Fe^{2+} and Fe^{3+}. QS is quadrupole splitting, IS is isomer shift. FWHM - full width at half maximum.

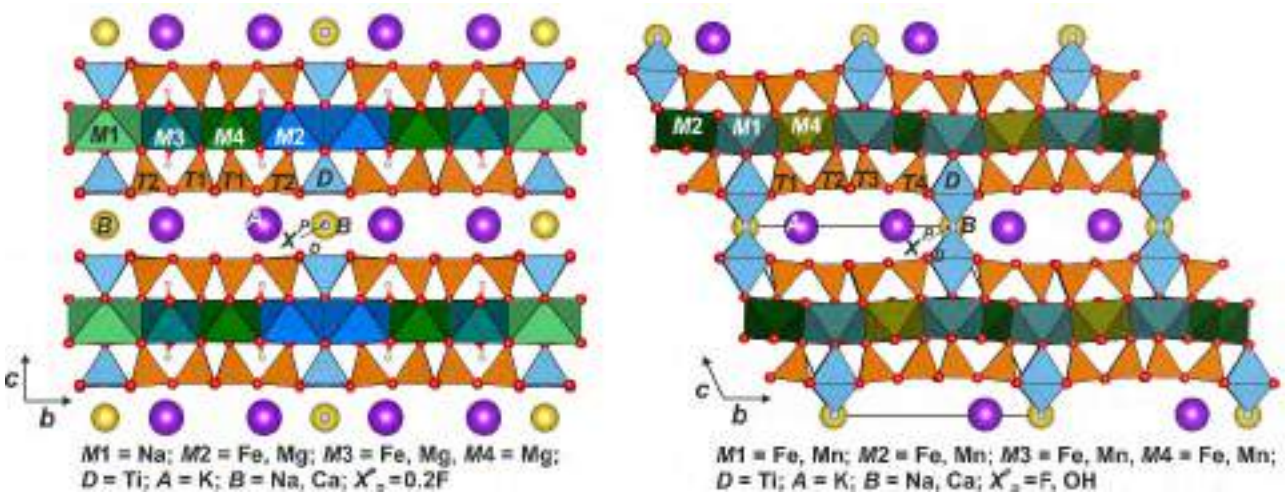


Fig. 65. Two *HOH* blocks of the crystal structure of lobanovite (left) and astrophyllite (right).

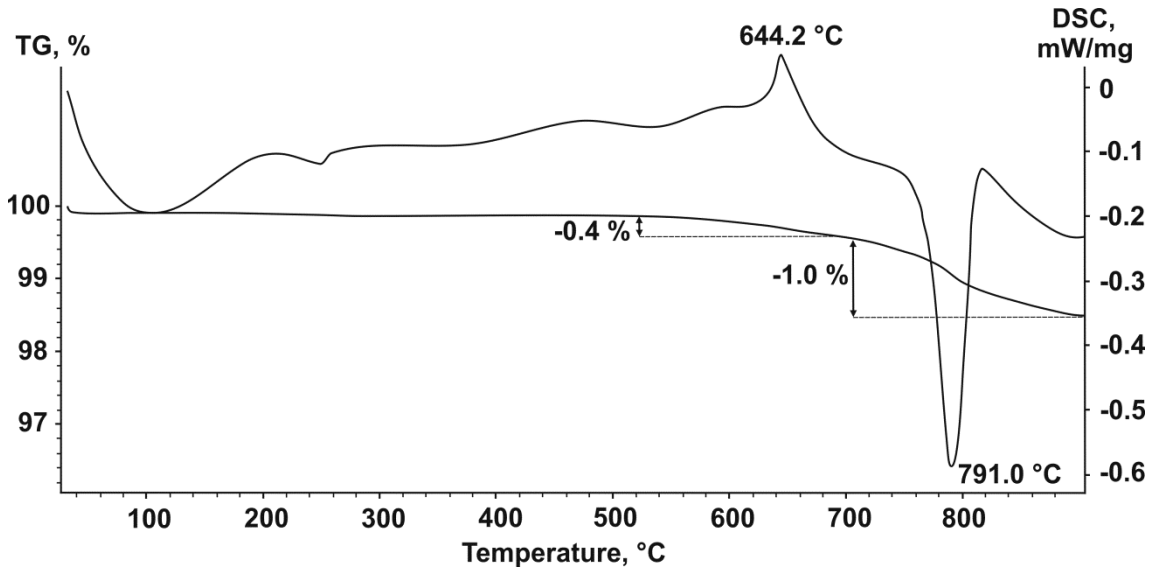


Fig. 66. DTA and TG curves of lobanovite.

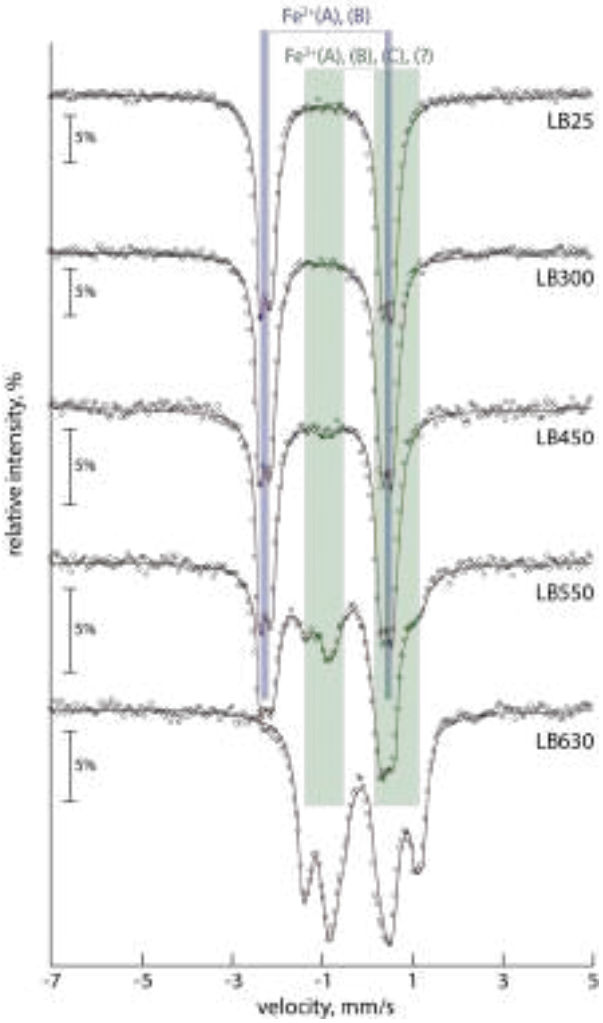


Fig. 67. The evolution of Mössbauer spectra of lobanovite with temperature.

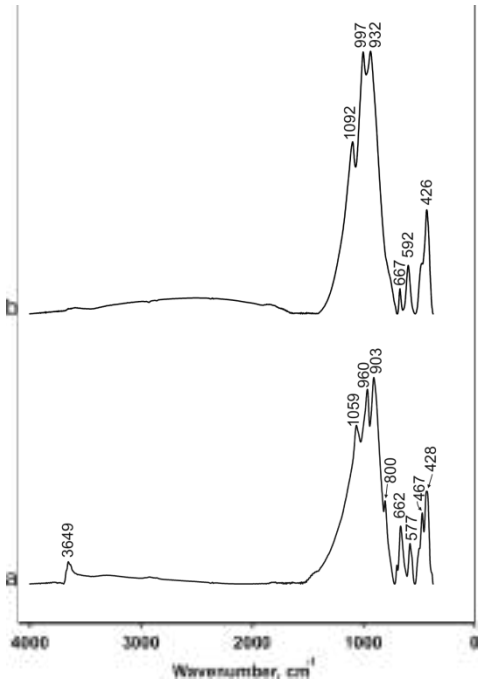


Fig. 68. IR spectra of lobanovite (Lb25) and its HT modification (Lb670).

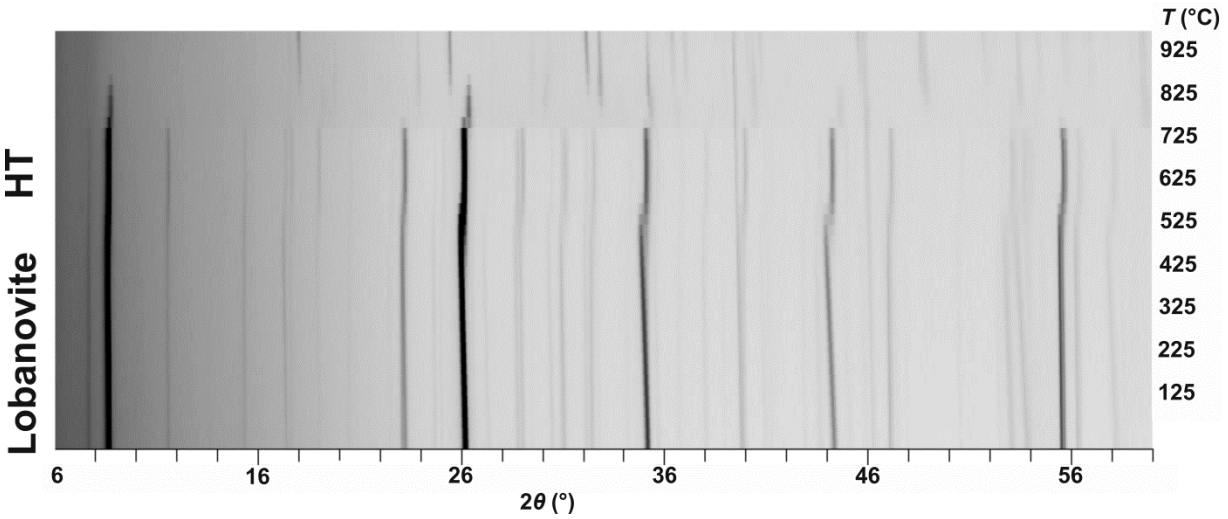


Fig. 69. Powder diffraction patterns recorded for lobanovite in the temperature range 25–1000 °C.

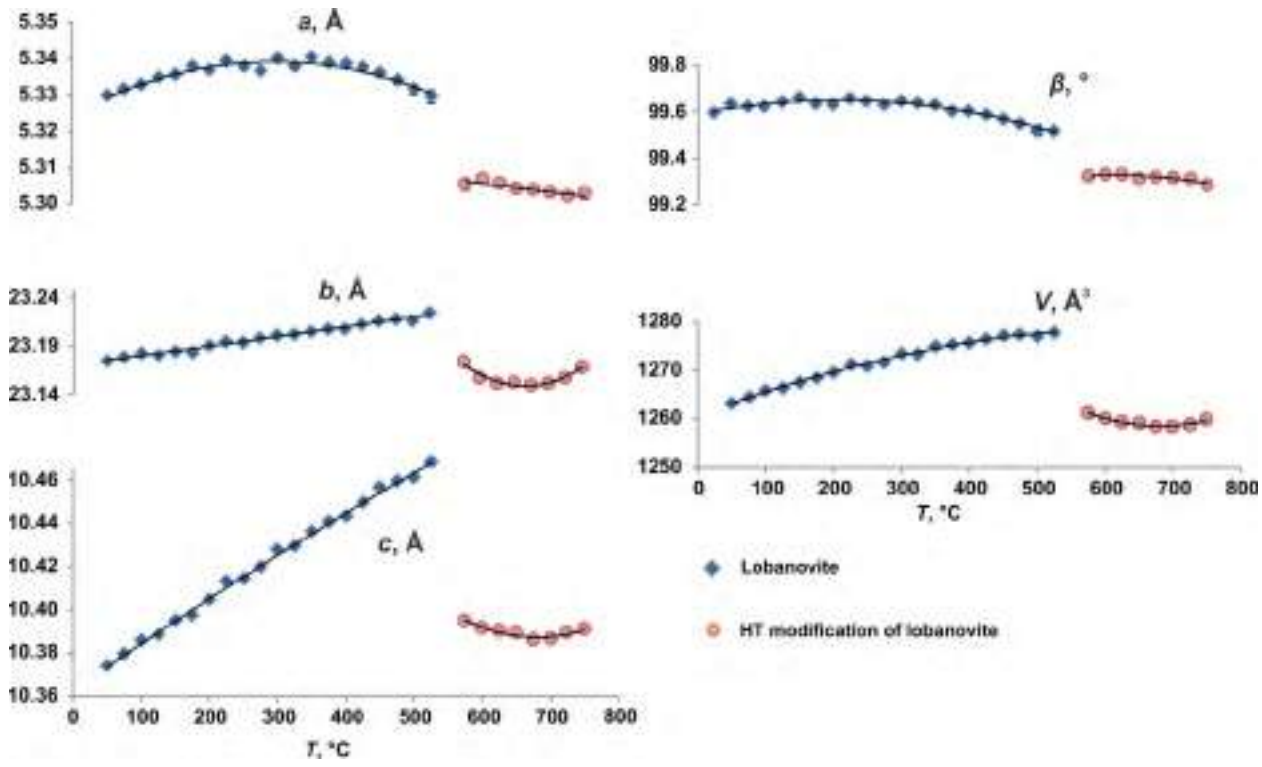


Fig. 70. The refined unit-cell parameters for lobanovite and its HT modification. Standard uncertainties fall within the limits of the symbols.

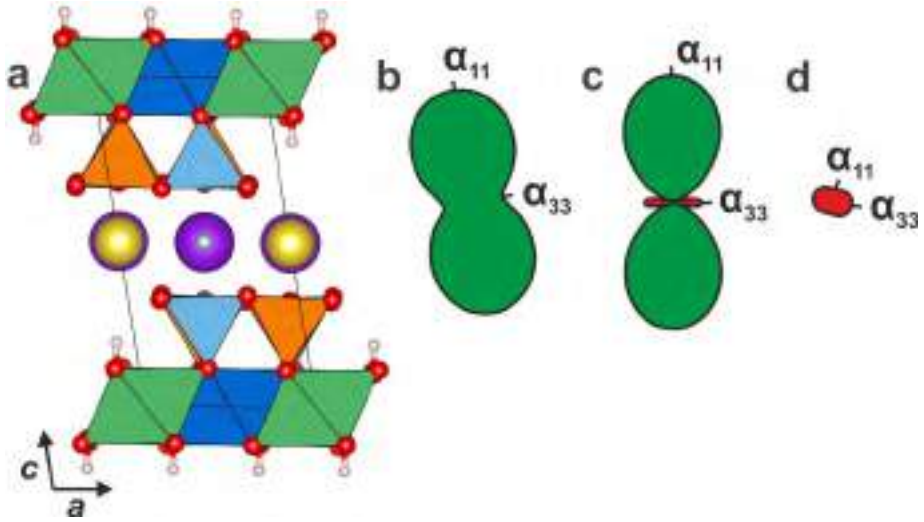


Fig. 71. The crystal structure of lobanovite (a) and figures of thermal expansion/contraction coefficients at T = 200 °C (b), 400 °C (c) and 650 °C (d).

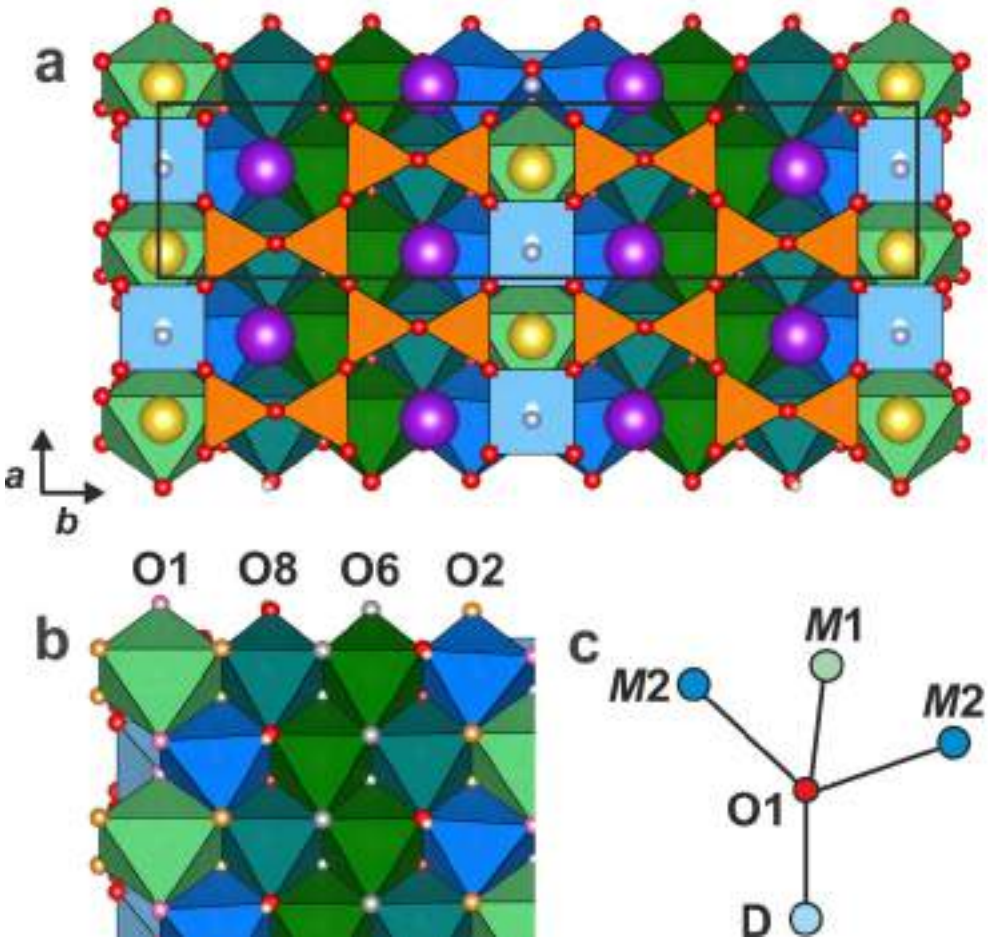


Fig. 72. (a) (110) projection of a **HOH** block in lobanovite; (b) oxygen atoms of the O layer: O(1) (pink) – apical vertex in DO$_5$ pyramid, O(2) (beige) and O(6) (grey) are apical vertexes in T(2)O4 and T(1)O4, respectively, and O(8) (red) corresponds to the OH group (H is white); (c) local environment of O(1), the apical anion in the DO$_5$ pyramid.

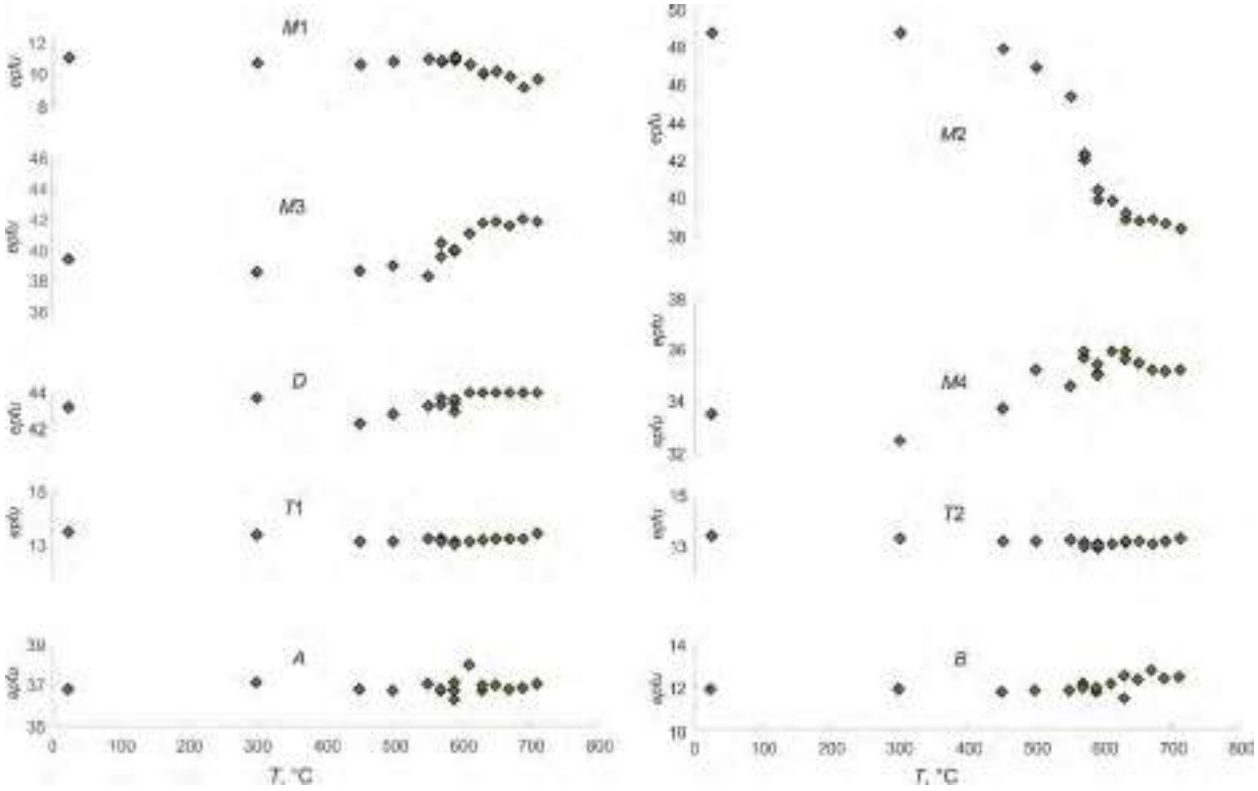


Fig. 73. Variation in site scattering values with annealing temperature for lobanovite and its HT modification. Standard uncertainties are mainly within symbols. Note: small deviations in occupancies are attributed to atom disorder.

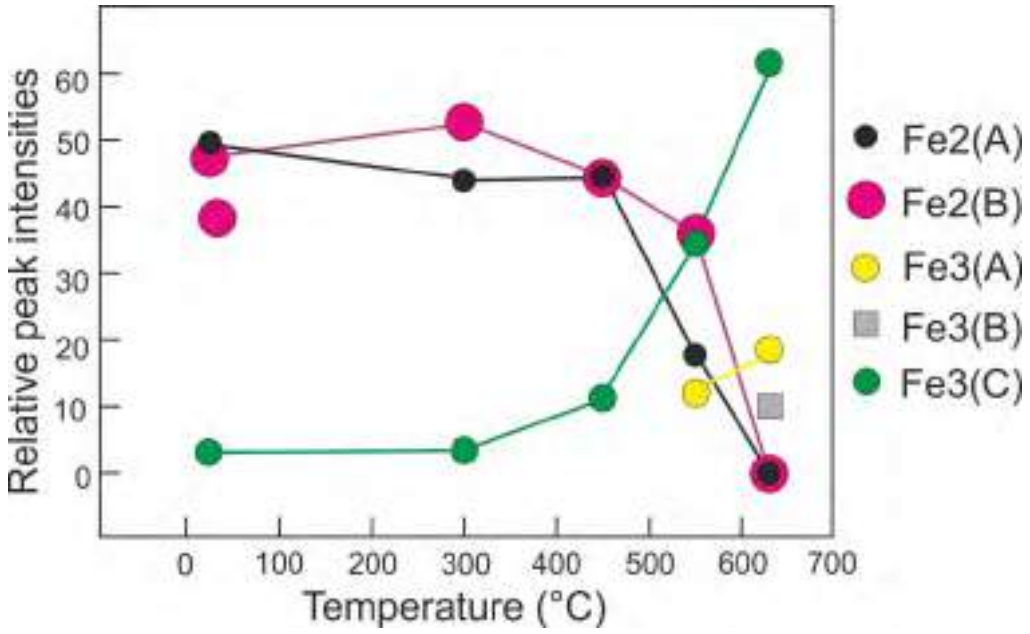


Fig. 74. The variation in intensity of the Mössbauer peaks as a function of annealing temperature.

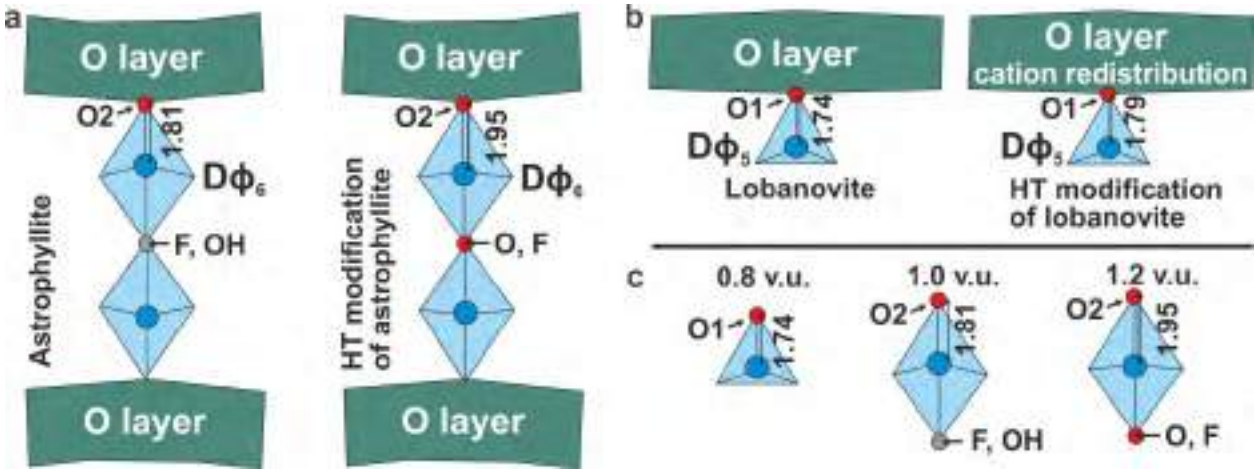


Fig. 75. Schematic representation of changes in geometry of Ti polyhedra associated with thermally induced iron oxidation in (a) astrophyllite: Tiφ_6 octahedra become more regular due to iron oxidation (Zhitova et al., 2017a); (and (b) lobanovite: the geometry of the TiO_5 square pyramid is almost unchanged, the amount of incident bond valence at O(1) is maintained due to Fe^{3+} ↔ Mg+Mn migration over the *M*(2), *M*(3) and *M*(4) sites (see details in the text). (c) The influence of incident bond valence at the apical oxygen of the Ti polyhedra on the geometry of Ti polyhedra.

Conclusion

In the course of the research, the assigned tasks on a detailed crystal chemical description of rare, new and poorly studied natural titanium-niobio-zirconosilicates were completed.

The following main results were obtained:

1. For the first time, the crystal structure of shkatulkalite, $Na_{10}MnTi_3Nb_3(Si_2O_7)_6(OH)_2F\cdot 12H_2O$ was determined. Shkatulkalite belongs to the seidozerite supergroup and its structure is based upon *HOH* blocks. The closest minerals to shkatulkalite are vuonnemite and epistolite. These three minerals are based on the same topological type of *HOH* blocks with different symmetry of layers (*p*2/*m* in shkatulkalite and *p*-1 in vuonnemite and epistolite). In fact, both shkatulkalite and epistolite can be considered as derivatives of vuonnemite and can be obtained from the latter at least through the *gedanken* experiment by removing some Na^+ and all $(PO_4)^{3-}$ ions and subsequent hydration of the interlayer space. A new crystal chemical formula of the mineral is proposed: $Na_5(Nb_{1-x}Ti_x)_2(Ti_{1-y}Mn^{2+}_y)[Si_2O_7]_2O_2(OH)_2\bullet nH_2O$, где x + y = 0.5, $n \leq 10$.

2. The crystal chemical features of the new mineral chirvinskyite, $(Na,Ca)_{13}(Fe,Mn,\square)_2(Ti,Nb)_2(Zr,Ti)_3(Si_2O_7)_4(OH,O,F)_{12}$ are described. Chirvinskyite belongs to a new type of Ti-Zr disilicate structures. Its crystal structure can be described in modular terms accepted for minerals of the wohlerite group: octahedral “walls” and Si_2O_7-groups. The crystal structure of chirvinskyite, considered in this aspect, refers to a new type of the so-called “wallpaper” structures.

3. The crystal structure of high-yttrium hainite-(Y) has been refined. Hainite-(Y), $(Ca_3Y)Na(NaCa)Ti(Si_2O_7)_2(OF)F_2$ is a layered titanium-zirconosilicate of complex composition which belongs to the rinkite group of the seidozerite supergroup, structures of which are based on *HOH* blocks. Compared with hainite-(Y), high-yttrium hainite-(Y) is characterized by an increased content of Y (about 2 times) with a corresponding decrease of Ca and the absence of Zr.

4. The crystal structure of the new mineral batievaite-(Y), $(Y_2Ca_2Ti(Si_2O_7)_2(OH)_2(H_2O)_4$ is described. The crystal structure of batievaite-(Y) is similar to the structures of hainite-(Y) (and its high-yttrium modification) and goetzenite. The crystal structure of batievaite-(Y) differs from the structure of hainite-(Y) by the composition of the O-layer. The relationship between batievaite-(Y) and hainite-(Y) can be described by the following general substitution scheme: $^{M1}Y^{+3} + {}^{M}[(H_2O)_2 + \square_{1.0}] + {}^{X}[(OH_2)^- + (H_2O)_2] \rightarrow {}^{M1}Ca^{2+} + {}^{M}[Na^+_2 + Ca^{2+}] + {}^{X}[(OF)^{3-} + (F_2)^{2-}]$.

5. The crystal chemical features of the new mineral kihlmanite-(Ce), $Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2(H_2O)$ were determined. Kihlmanite-(Ce) is a cation-deficient analogue of the rare heterophyllosilicate tundrite-(Ce), $Na_2Ce_2TiO_2(SiO_4)(CO_3)_2$. The crystal structure of

kihlmanite-(Ce) is based upon complex anionic layers $[Ce_2TiO_2(SiO_4)(HCO_3)_2]$. The structure of tundrite-(Ce) is based on structurally identical layers, however, the substitution of HCO_3 groups for CO_3 groups, as well as different contents of Ca and H_2O molecules result to a significant change of the structure. Thus, kihlmanite-(Ce) is a protonated analog of tundrite-(Ce).

6. As part of the study of cation ordering of titanosilicates, we studied the cation ordering and diffraction features of the labuntsovite group minerals. Some minerals of the group are characterized by 2-dimensional cation ordering in *C-D* positions (resulting to a doubling of parameter *c*) and the formation of a superstructure, which is detected by the presence of additional weak reflections on the diffraction pattern. At the same time, analysis of the features of diffusion scattering of these reflections allows to estimate the degree of *C-D* ordering.

7. Based on the detailed experimental data obtained earlier together with colleagues from Moscow State University (I.V. Pekov) a nomenclature of lovozerite group minerals was developed.

8. The crystal chemical features of neptunite $KNa_2Li(Fe,Mg,Mn)_2Ti_2Si_8O_{24}$, from rocks of the Khan-Bogdo massif of alkaline granites, Southern Mongolia, were determined. The mineral is almost pure Fe variety and is adequately described within the non-centrosymmetric space group *Cc*, due to ordering of Ti and Fe by octahedral positions.

9. The crystal chemical features and the high-temperature behavior of batisite, $Na_2BaTi_2(Si_4O_{12})O_2$ nare determined. It is shown that the studied sample is reliably described within the centrosymmetric model (space group *Imma*) due to the disordered arrangement of polar octahedral chains. The anisotropic thermal expansion of batisite is explained by the anisotropy of bond strengths in the titanosilicate framework. At 1000 ºC, batisite decomposes to form fresnoite.

10. The character of the high-temperature behavior of astrophyllite, $K_2NaFe^{2+}{}_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$ is determined. Upon heating astrophyllite has a phase transition to a high-temperature modification, which is associated with iron oxidation and the corresponding processes of defluorination and dehydroxylation according to the following reactions: (1) oxidation-dehydroxylation / deprotonation: $Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-} + ½\ H_2 \uparrow$ (2) oxidation-defluorination: $Fe^{2+} + F^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-}$. Phase transition occurs at a temperature of 500-550 °C and is accompanied by strong decreasing of the unit cell parameters.

11. The character of the high-temperature behavior of bafertisite, $Ba_2Fe^{2+}{}_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$ is determined. The thermal behavior of bafertisite is similar to that for astrophyllite and is also characterized by iron oxidation and deprotonation at a temperature 450 °C. The difference lies in the ratio of Fe^{3+}/Fe^{2+} in the oxidized high-temperature modification, which in turn determines by the ratio of Fe^{2+} and OH^- in the primary phase.

12. The character of the high-temperature behavior of lobanovite, $K_2Na(Fe^{2+}{}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$ is determined. Upon heating lobanovite has a transformation into a high-temperature modification due to Fe oxidation and deprotonation at T > 450 ºC, which occur according to the following scheme: $Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-} + ½H_2 \uparrow$. The redistribution of $Fe^{3+} \leftrightarrow$ Mg+Mn cations over the *M*(2), *M*(3), and *M*(4) positions results to the formation of a new distribution of bond valence in the high-temperature modification and to an increase of the stability of lobanovite upon heating.

13. The crystal structure of ilmayokite, $(Na,Ce,Ba)_{10}Ti_5Si_{14}O_{22}(OH)_{44}\cdot nH_2O$ was determined for the first time. The crystal structure of ilmayokite is an extremely complex framework structure and is described by a multilevel hierarchical system. A quantitative estimate of the structural complexity of ilmaiokite move it in third place among all the most complex minerals known today. A new crystal chemical formula of the mineral is proposed: $Na_{11}KBaCe_2Ti_{12}Si_{37.5}O_{94}(OH)_{31}\cdot 29H_2O$.

Reference list

1. Agakhanov A.A., Pautov L.A., Sokolova E., Abdu Y.A., Hawthorne F.C., Karpenko V.Y. Two astrophyllite-supergroup minerals, bulgakite and nalivkinite: bulgakite, a new mineral from the Darai-Pioz alkaline massif, Tajikistan and revision of the crystal structure and chemical formula of nalivkinite // Can Mineral. 2016. Vol. 54. P. 3-48.
2. Agakhanov A.A., Pautov L.A., Uvarova Yu.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., Karpenko V.Y. Nalivkinite, $Li_2NaFe^{2+}{}_7Ti_2(Si_8O_{24})O_2(OH)_4F$, a new mineral of the astrophyllite group from the Darai-Pioz Massif, Tadjikistan // New Data on Minerals. 2008. Vol. 43. P. 5-12.
3. Agilent Technologies, CrysAlisPro, Version 1.171.36.20 release 27-06-2012.
4. Akamatsu T., and Kumazawa M. Kinetics of intracrystalline cation redistribution in olivine and its implication // Phys Chem Miner. 1993. Vol. 19. P. 423-430.
5. Al-Attar L, Dyer A. Sorption of uranium onto titanosilicate materials // J Radioanal Nucl Chem. 2001. Vol. 247. P. 121-128.
6. Al-Attar L., Dyer A, Harjula R. Uptake of radionuclides on microporous and layered ion exchange materials // J Mater Chem. 2003a. Vol. 13. P. 2963-2968.
7. Al-Attar L, Dyer A, Paajanen A, Harjula R. Purification of nuclear wastes by novel inorganic ion exchangers // J Mater Chem. 2003b. Vol. 13. P. 2969-2974.
8. Allen F.M. and Burnham C.W. A comprehensive structure-model for vesuvianite: symmetry variations and crystal growth // Can Mineral. 1992. Vol. 30. P. 1-18.
9. APEX2. Version 2014.11-0; Bruker-AXS: Madison, WI, USA, 2014.
10. Armbruster T., Gnos E. *P*4/*n* and *P*4*nc* long-range ordering in low-temperature vesuvianites // Am Mineral. 2000. Vol. 85. P. 563-569.
11. Armbruster T., Krivovichev S.V., Weber T., Gnos E., Organova N.N., Yakovenchuk V.N. Origin of diffuse superstructure reflections in labuntsovite-group minerals // Am Mineral. 2004. V. 89. P. 1655-1666.
12. Atencio D., Coutinho J.M.V., Ulbrich M.N.C., Vlach S.R.F., Rastsvetaeva R.K. and Pushcharovsky D.Yu.. Hainite from Poços de Caldas, Minas Gerais, Brazil // Can Mineral. 1999. Vol. 37. P. 91-98.
13. Azarova Y.V., Shlyukova Z.V., Zolotarev Jr. A.A., Organova N.I. Burovaite-Ca, $(Na,K)_4Ca_2(Ti,Nb)_8[Si_4O_{12}]_4(OH,O)_8\cdot 12H_2O$, a new labuntsovite-group mineral species and its place in low-temperature mineral formation in pegmatites of the Khibiny pluton, Kola Peninsula, Russia // Geol Ore Deposits. 2009. Vol. 51. P. 774-783.
14. Bayliss P. Cesium kupletskite renamed kupletskite-(Cs) // Mineral Mag. 2007. Vol. 71. P. 365-367.

15. Bačik P., Ozdin D., Miglierini M., Kardošová P., Pentrák M., Haloda J. Crystallochemical effects of heat treatment on Fe-dominant tourmalines from Dolni Bory (Czech Republic) and Vlachovo (Slovakia) // Phys Chem Miner. 2011. Vol. 38. P. 599-611.
16. Baerlocher Ch., McCusker L.B. & Olson D.H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th ed., Amsterdam - London - New York - Oxford - Paris - Shannon – Tokyo, Elsevier. 2007.
17. Baur W.H. The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group // Acta Cryst. 1974. Vol. B30. P. 1195-1215.
18. Behrens E.A., Clearfield A. Titanium silicates, $M_3HTi_4O_4(SiO_{4)3}\cdot_{4H2O}$ (M = Na+, K+), with three-dimensional tunnel structures for the selective removal of strontium and cesium from wastewater solutions // Micropor. Mater. 1997. Vol. 11. P. 65-75.
19. Bellezza M., Merlino S. and Perchiazzi N. Chemical and structural study of the Zr,Ti-disilicates in the venanzite from Pian di Celle, Umbria, Italy // Eur J Mineral. 2004. Vol. 16. P. 957-969.
20. Bellezza M., Merlino S., Perchiazzi N. Mosandrite: structural and crystal-chemical relationships with rinkite // Can Mineral. 2009. Vol. 47. P. 897-908.
21. Belousov R., Filatov S. Algorithm for calculating the thermal expansion tensor and constructing the thermal expansion diagram for crystals // Glass Phys Chem. 2007. Vol. 33. P. 271-275.
22. Belov N.V., Organova N.I. Crystal chemistry and mineralogy of the lomonosovite group in the light of the crystal structure of lomonosovite // Geokhimiya. 1962. Vol. 1. P. 4-13. (in Russian).
23. Belov N.V. Essays on Structural Mineralogy. M.: Nedra. 1976. 344 p. (in Russian)
24. Biagioni C., Merlino S., Parodi G.C., Perchiazzi N. Crystal chemistry of minerals of the wöhlerite group from the Los Archipelago, Guinea // Can Mineral. 2012. Vol. 50. P. 593-609.
25. Blasse C. Fluorescence of compounds with fresnoite ($Ba_2TiSi_2O_8$) structure // Inorg Nucl Chem. 1968. Vol. 30. P. 2283-2284.
26. Bloembergen N., Pershan P.S. Light waves at the boundary of nonlinear media // Phys Rev. 1962. Vol. 128. P. 606-622.
27. Blumrich J. Die phonolithe des Friedländer Bezirkes in Nordböhmen // Tschermaks Mineral Petrogr Mitt. 1893. Vol. 13. P. 465-495.
28. Bobovich Ya.S. Spectroscopic study of the coordination state of titanium in some glass-like substances // Optika i Spektroskopia. 1963. Vol. 14. P. 647-654. (in Russian)
29. Bobovich Ya.S., Petrovskii G.T. The state of titanium in products of complete crystallization in several systems // Zhur Strukt Khim. 1963. Vol. 4. P. 765-768. (in Russian)

30. Borisov S.V., Klevtsova R.F., Bakakin V.V., Belov N.V. The crystal structure of neptunite // Soviet Physics - Crystallography. Vol. 10. P. 684-689. (in Russian)
31. Bosi F., Skogby H., Hålenius U. Thermally induced cation redistribution in Fe-bearing oxy-dravite and potential geothermometric implications // Contrib Mineral Petrol. 2016. Vol. 171. 47.
32. Bosi, F. Skogby H., Hålenius U., Ciriotti M.E. Experimental cation redistribution in the tourmaline lucchesiite, Experimental cation redistribution in the tourmaline lucchesiite, $CaFe^{2+}_3Al_6(Si_6O_{18})(BO_3)_3(OH)_3O$ // Phys Chem Miner. 2018. Vol. 45. P. 621-632.
33. Bosi F., Skogby H., Hålenius U. Thermally induced cation redistribution in fluor-elbaite and Fe-bearing tourmalines // Phys Chem Miner. 2019. Vol. 46. P 371-383.
34. Bradley W.M. On the analysis of the mineral neptunite from San Benito County, California // Am Jour Sci. 1909. Vol. 28. P. 15-16.
35. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids // Acta Cryst. 1991. Vol. B47. P. 192-197.
36. Brindley GW, Lemaitre J (1987) Thermal, oxidation and reduction reactions of clay minerals. In Newman ACD (ed.) Chemistry of Clay and Clay Minerals. Monograph, Mineralogical Society 1987 p. 319-370
37. Bruker. Optik GmbH, Rudolf-Plank-Straße 27, D-76275 Ettlingen, Germany, 2004
38. Bruker-AXS. APEX2. Version 2014.11-0. Madison, Wisconsin, USA, 2014.
39. Bruker AXS GmbH Topas. General Profile and Structure Analysis Software for Powder Difraction Data; Bruker: Billerica, MA, USA. 2009.
40. Bortun A.I., Bortun L.N., Khainakov S.A., Clearfield A., Trobajo C. & Garcia J.R. Hydrothermal synthesis and ion exchange properties of the novel framework sodium and potassium niobium silicates // Solvent Extraction and Ion Exchange. 1998. Vol. 17. P. 649-675.
41. Braunbarth C.M., Hillhouse H.W., Nair S., Tsapatis M., Burton A., Lobo R.F., Jacubinas R.M., Kuznicki S.M. Structure of strontium ion-exchanged ETS-4 microporous molecular sieves // Chem Mater. 2000. Vol. 12. P. 1857-1865.
42. Britvin S.N., Dolivo-Dobrovolsky D.V., Krzhizhanovskaya M.G. Software for processing the X-ray powder diffraction data obtained from the curved image plate detector of Rigaku RAXIS Rapid II diffractometer // ZRMO. 2017. Vol. 146. P. 104-107.
43. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model // Chem Rev. 2009. Vol. 109. P. 6858- 6919.

44. Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K. Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (theta to tensor-TTT). Glass Phys Chem // 2013. Vol. 39. P. 347-350.
45. Bulah A.G., Evdokimov M.D. Features of crystal chemistry of labuntsovite and nenadkevichite // Vest. LGU. 1973. V. 24. P. 15-22. (in Russian)
46. Bulakh A.G. and Kapustin Yu. L. Götzenite from alkaline rocks of Turii Peninsula (Kola Peninsula) // ZVMO. 1973. Vol. 102. P. 464-466.
47. Bulakh A.G. Mineralogy. Saint-Petersbug: Academia, 2011 P. 296, (in Russian)
48. Bussen I.V., Gannibal L.F., Goiko E.A., Mer'kov A.N. & Nedorezova A.P. Ilmajokite - new mineral from the Lovozero tundra // ZVMO. 1972. Vol. 101. P. 75-79 (in Russian)
49. Bussen I.V., Denisov A.P., Zabavnikova N.I., Kozyreva L.V., Men'Shikov Y.P., Lipatova E.A. Vuonnemite, a new mineral // ZVMO. 1973. Vol. 102. P. 423-426. (in Russian)
50. Cámara F., Bindi L., Tribaudino M., Vescovi F. & Bacchi A. New data on ilmajokite. Abstr. 89th SIMP Meeting. 2010a. P. 258.
51. Cámara F., Sokolova E., Abdu Y., Hawthorne F.C. The crystal structures of niobophyllite, kupletskite-(Cs) and Sn-rich astrophyllite: revisions to the crystal chemistry of the astrophyllite-group minerals // Can Mineral. 2010b. Vol. 48. P. 1-16.
52. Cámara F., Sokolova E., Hawthorne F.C. From structural topology to chemical composition. XII. Titanium silicates: the crystal chemistry of rinkite $Na_2Ca_4REETi(Si_2O_7)_2OF_3$ // Mineral Mag. 2011. Vol. 75. P. 2755-2774.
53. Cámara F., Sokolova E., Abdu Y., Hawthorne F.C. Nafertisite, $Na_3Fe^{2+}{}_{10}Ti_2(Si_6O_{17})_2O_2(OH)_6F(H_2O)_2$, from Mt. Kukisvumchorr, Khibiny alkaline massif, Kola peninsula, Russia: Refinement of the crystal structure and revision of the chemical formula // Eur J Mineral. 2014a. Vol. 26. P. 689-700.
54. Cámara F., Arletti R., Sokolova E., Hawthorne H. Thermal expansion in bafertisite // IMA 2014 Conf. Proceedings. 2014b. P. 346.
55. Cámara F., Sokolova E., Abdu Y.A., Pautov L.A. From structure topology to chemical composition. XIX. Titanium silicates: revision of thecrystal structure and chemical formula of bafertisite, $Ba_2Fe_2Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$, a Group-II TS-block mineral // Can Miner. 2016. Vol. 54. P. 49-63.
56. Cámara F., Sokolova E., Abdu Y.A., Hawthorne F.C., Charrier T., Dorcet V., Carpentier J.-F. Fogoite-(Y), $Na_3Ca_2Y_2Ti(Si_2O_7)_2OF_3$, a group I TS-block mineral from the Lagoa do Fogo, the Fogo volcano, São Miguel Island, the Azores: Description and crystal structure // Mineral Mag. 2017. Vol. 81. P. 369-381.

57. Cann J.R. A second occurrence of dalyite and the petrology of some ejected syenite blocks from Sao Miguel, Azores // Mineral Mag. 1967. Vol. 36. P. 227-23.
58. Cannillo E., Mazzi F., Rossi G. The crystal structure of neptunite // Acta Cryst. 1966. Vol. 21. P. 200-208.
59. Cannillo E., Mazzi F., Rossi G. Crystal structure of götzenite // Soviet Physics, Crystallography. 1972. Vol. 16. 1026-1030.
60. Caucia F., Callegari A., Oberti R., Lingaretti O., Hawthorne F.C. Structural aspects of oxidation-dehydrogenation in staurolite // Can Mineral. 1994. Vol. 32. P. 477-489.
61. Chernitsova N.M., Pudovkina Z.., Voronkov A.A., Kapustin Yu.L. and Pyatenko Yu.A. On the new crystallochemical lovozerite family // ZVMO. 1975. Vol 104. P. 18-27. (in Russian)
62. Chernitsova N.M., Pudovkina Z.V., Voronkov A.A. and Pyatenko Yu.A. Crystal structure of koashvite, $Na_6(Ca,Mn)_{1+0.5X}(Fe^3{}_XTi_{1-X})[Si_6O_{18}]$ // Mineral Zhurnal. 1980a. Vol. 2. P. 40-44. (in Russian)
63. Chernitsova N.M., Pudovkina Z.V., Voronkov A.A., Ilyukhin V.V. and Pyatenko Yu.A. Imandrite $Na_{12}Ca_3Fe_2[Si_6O_{18}]_2$ – a representative of a new branch in the lovozerite structural family // Soviet Physics Dokl. 1980b. Vol. 25. P. 337-339. (in Russian)
64. Chon C.M., Lee C.K., Song Y., Kim S.A. Structural changes and oxidation of ferroan phlogopite with increasing temperature: in situ neutron powder diffraction and Fourier transform infrared spectroscopy // Phys Chem Miner. 2006. Vol. 33. P. 289-299.
65. Christiansen C.C., Johnsen O., Makovicky E. Crystal chemistry of the rosenbuschite group // Can Mineralogist. 2003. Vol. 41. P. 1203-1224.
66. Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K., Nekrasov A.N. Labuntsovite: solid solution and features of the crystal structure // Can Miner. 1999. Vol. 37. P. 901-910.
67. Chukanov N.V., Pekov I.V., Khomyakov A.P. Recommended nomenclature for labuntsovite-group minerals. Eur J Mineralogy. 2002. Vol. 14. P. 165-173.
68. Chukanov N.V., Pekov I.V., Zadov A.E., et al., Minerals of the Labuntsovite Group. M.: Nauka. 2003. 323 p. (in Russian)
69. Chukanov N.V. Infrared spectra of mineral species. Springer. 2014. 1726 p.
70. Clowe C.A., Popp R.K., Fritz S.J. Experimental investigation of the effect of oxygen fugacity on ferric-ferrous ratios and unit-cell parameter of four natural clinoamphiboles // Am Mineral. 1988. Vol. 73. P. 487-499.
71. Cruciani G., de Luca P., Nastro A., Pattison P. Rietveld refinement of the zorite structure of ETS-4 molecular sieves // Micropor Mesopor Mat. 1998. Vol. 21. P. 143–153.
72. CrysAlisPro, Agilent Technologies, Version 1.171.36.32, 2014.

73. Cundari A., Ferguson A.J. Appraisal of the new occurrence of götzeniteSS, khibinskite and apophyllite in kalsilite-bearing lavas from San Venanzo and Cupaello (Umbria), Italy // Lithos. 1994. Vol. 31. P.155–161
74. Dano H., Sorensen H. An examination of some rare minerals from the nepheline syenites of South-West Greenland // 1959. Meddl. Gronl. Bd. Vol. 162. P. 1-39.
75. Della Ventura G. FTIR spectroscopy at HT: applications and problems // Period Mineral 2015. ECMS 2015. P. 7-8.
76. Della Ventura G., Susta U., Bellatreccia F., Marcelli A., Redhammer G., Oberti R. Deprotonation of Fe-dominant amphiboles: Single-crystal HT-FTIR spectroscopic studies of synthetic potassic-ferro-richterite // Am Mineral. 2017. Vol. 102. P. 117-125.
77. Dolomanov O.V., Bourhis L.J., Gildea R.J., Howard J.A.K., Puschmann H. Olex2: A complete structure solution, refinement and analysis program // J Appl Cryst. 2009. Vol. 42. P. 339-341.
78. Dusmatov V.D., Kabanova L.K. About the discovery of neptunite in Tajikistan // Dokl AN TajikSSR. 1967. Vol. 10. P. 40-42. (in Russian)
79. Egorov-Tismenko Y.K., Sokolova E.V. Comparative crystal chemistry of a group of titanium silicate analogues of mica // In Comparative Crystal Chemistry. Moscow State University. 1987. P. 96-106. (in Russian)
80. Egorov-Tismenko Y.K., Sokolova E.V. Homologous series seidozerite-nacaphite // Mineral Zhurnal. 1990. Vol. 12. P. 40-49. (in Russian)
81. Es'kova E.M., Kazakova M.E. Shcherbakovite - a new mineral // Dokl AN SSSR. 1954. Vol. 99. P. 837-840. (in Russian)
82. Ercit T.S., Cooper M.A., Hawthorne F.C. The crystal structure of vuonnemite, $Na_{11}Ti^{4+}Nb_2(Si_2O_7)_2(PO_4)_2O_3(F,OH)$, a phosphate-bearing sorosilicate of the lomonosovite group // Can Mineral. 1998. Vol. 37. P. 1311-1320.
83. Farmer V.C. and White W.B. Carbonate Minerals. In: The Infrared Spectra of Minerals (V.C. Farmer, editor). Monograph No. 4. The Mineralogical Society. London. 1974. P. 227-279.
84. Ferraris G., Ivaldi G., Khomyakov A. P., Soboleva S. V., Belluso E., Pavese A. Nafertisite, a layer titanosilicate member of a polysomatic series including mica // Eur J Mineral. 1996. Vol. 8. P. 241-249.
85. Ferraris G. Polysomatism as a tool for correlating properties and structure // In Modular Aspects of Minerals; Merlino, S., Ed.; Eötvös University Press. Budapest. Hungary. 1997. P. 275-295.
86. Ferraris G., Gula A., Ivaldi G., Khomyakov A.P., Raade G. Crystal structures of three new members of the labuntsovite group // Plinius. 2000. Vol. 24. P. 107.

87. Ferraris, G., Makovicky, E., Merlino, S. Crystallography of Modular Materials. Oxford: Oxford University Press. 2004. 370 p.
88. Ferraris G. and Gula A. Polysomatic Aspects of Microporous Minerals - Heterophyllosilicates, Palysepioles and Rhodesite-Related Structures // Rev Mineral Geochem. 2005. Vol. 57. P. 69-104.
89. Ferraris G. Modular structures - the paradigmatic case of heterophyllosilicates // Z. Kristallogr. 2008. Vol. 223. P. 76-84.
90. Ferraris G., Bloise A., Cadoni M. Layered titanosilicates. A review and some results on the hydrothermal synthesis of bafertisite // Micropor Mesopor Mater. 2008. Vol. 107. P. 108-112.
91. Ferrow E.A., Annersten H., Gunawardane R.P. Mössbauer effect study on the mixed valence state of iron in tourmaline // Mineral Mag. 1988. Vol. 52. P. 221-228.
92. Fersman A.E. Minerals of the Kola Peninsula // Amerrican Mineralogist. 1926. Vol. 11. P. 289-299.
93. Filip J., Bosi F., Novák M., Skogby H., Tuček J., Čuda J., Wildner M. Iron redox reactions in the tourmaline structure: High-temperature treatment of Fe^{3+}-rich schorl // Geochim Cosmochim Ac. 2012. Vol. 86. P. 239-256.
94. Fischer R.X. and Tillmanns E. Die Kristallstrukturen von natürlichem $Na_2Ca_2Si_3O_9$ vom Mt. Shaheru (Zaire) und aus dem Mayener Feld (Eifel) // N Jb Mineral Mh. 1983. P. 49-59.
95. Fischer R.X. and Tillmanns E. Revised data for combeite, $Na_2Ca_2Si_3O_9$ // Acta Cryst. 1987. Vol. C43. P. 1852-1854.
96. Fleet S.G. The crystal structure of dalyite // Zeitschrift für Kristallographie 1965. Vol. 121. P. 349-368.
97. Flink G. Om några mineral från Grönland // Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar. 1893. Vol. 15. P. 195-208.
98. Ford W. E. Neptunite crystals from San Benito, California // Am Jour Sci. 1909. Vol. 27. P. 235-240.
99. Frost R.L. and Palmer S. J. Infrared and infrared emission spectroscopy of nesquehonite $Mg(OH)(HCO_3)\cdot 2H_2O$ – implications for the formula of nesquehonite // Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2010. Vol. 78. P. 1255-1260.
100. Frost R.L., López A., Xi Y., Scholz R., Gandini A.L. A vibrational spectroscopic study of the silicate mineral ardennite-(As) // Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc. 2014. Vol. 24. P. 987-991.
101. Gagné O. C. & Hawthorne, F. C. Comprehensive derivation of bond-valence parameters for ion pairs involving oxygen // Acta Cryst. 2015. Vol. B71. P. 562-578.

102. Galuskin E.V., Lazic B., Armbruster T., Galuskina I.O., Pertsev N.N., Gazeev V.M., Włodyka R., Dulski, M., Dzierzanowski P., Zadov A.E. Edgrewite Ca9(SiO4)4F2-hydroxyledgrewite $Ca_9(SiO_4)_4(OH)_2$, a new series of calcium humite-group minerals from altered xenoliths in the ignimbrite of Upper Chegem caldera, Northern Caucasus, Kabardino-Balkaria, Russia // Am Mineral. 2012. Vol. 97. P. 1998-2006.

103. Ganguly J., Yang H. and Ghose S. Thermal histories of meso-siderites: Quantitative constrains from compositional zoning and Fe-Mg ordering in orthopyroxenes // Geohim Cosmochim Acta. Vol. 58. P. 2711-2723.

104. Gebert W., Medenbach O., Flörke O.W. Darstellung und kristallographie von $K_2TiSi_6O_{15}$ - isotyp mit dalyit $K_2ZrSi_6O_{15}$ // Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen. 1983. Vol. 31. P. 69-79.

105. Génin J.M.R., Guérin O., Herbillon A.J., Kuzmann E., Mills S.J., Morin G., Ona-Nguema G., Ruby C., Upadhyay C. Redox topotactic reactions in Fe^{II-III}(oxy)hydroxycarbonate new minerals related to fougèrite in gleysols: «trébeurdenite and mössbauerite» // Hyperfine Interact. 2013. Vol. 204. P. 71-81.

106. Génin J.M.R., Mills S.J., Christy A.G., Guérin O., Herbillon A.J., Kuzmann E., Ona-Nguema G., Ruby C., Upadhyay C. Mössbauerite, $Fe^{3+}{}_6O_4(OH)_8[CO_3]\cdot 3H_2O$, the fully oxidized 'green rust' mineral from Mont Saint-Michel Bay, France // Mineral Mag. 2014a. Vol. 78. P. 447-465.

107. Génin J.M.R., Christy A., Kuzmann E., Mills S., Ruby C. Structure and occurrences of <green rust> related new minerals of the <fougérite> group, trébeurdenite and mössbauerite, belonging to the <hydrotalcite> supergroup; how Mössbauer spectroscopy helps XRD // Hyperfine Interact. 2014b. Vol. 226. P. 459-482.

108. Gerasimovsky V.I. Lovozerite – new mineral // Dokl AN SSSR. 1939. Vol. 25. P. 753-756. (in Russian)

109. Giester G., Pertlik F., Ulrych J.D. Die Kristallstruktur des Minerals Hainit // Mitt Österr Mineral Ges. 2005. Vol. 151. P. 45 [in German].

110. Goiko E.A., Bussen I.V., Gannibal L.F. & Lipatova E.A. Further study of ilmajokite // Uch Zap Leningr Gos Univ. Ser Geol Nauk. 1974. Vol. 378. P. 174-181. (in Russian)

111. Golovastikov N.I. Crystal structure of the alkali titanosilicate labuntsovite // Kristallografiya. 1973. Vol. 18. P. 950-955. (in Russian)

112. Gopalakrishnan J., Ramesha K., Rangan K.K., Pandey S. In search of inorganic nonlinear optical materials for second harmonic generation // J Solid State Chem. 1999. Vol.148. P. 75-80.

113. Gorelova L.A., Bubnova R.S., Krivovichev S.V., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K. Thermal expansion and structural complexity of Ba silicates with tetrahedrally coordinated Si atoms // J Solid State Chem. 2016. Vol. 235. P. 76-84.

114. Grice J.D., Burns P.C., Hawthorne F.C. Borate minerals. II. A hierarchy of structures based upon the borate fundamental building block // Can Mineral. 1999. Vol. 37. 731-762.

115. Grice J.D., Rowe R., Poirier G., Wight Q. (2008) Tundrite-(Ce) from Mont Saint-Hilaire, Quebec: crystal structure analysis and species characterization // Can Mineralogist. 2008. Vol. 46. P. 413-422.

116. Guan Y.S., Simonov V.I., Belov N.V. Crystal structure of bafertisite $BaFe_2TiO[Si_2O_7](OH)_2$ // Dokl AN SSSR. 1963. Vol. 149. P. 1416-1419. (in Russian)

117. Guimarães D. The zirconium ore deposits of the Pogos de Caldas plateau, Brazil, and zirconium geochemistry // Instituto de Tecnologia Industrial. 1948. Boletim 6.

118. Güttler B., Niemann W., Redfern S.A.T. EXAFS and XANES spectroscopy study of the oxidation and deprotonation of biotite // Mineral Mag. 1989. Vol. 53. P. 591-602.

119. Harris C., Rickard R.S. Rare-earth-rich eudialyte and dalyite from a peralkaline granite dyke at Straumsvola, Dronning Maud Land, Antarctica // The Canadian Mineralogist. 1987. Vol. 25. P. 755-762.

120. Hawthorne F.C., Ungaretti L. and Oberti R. Site populations in minerals: terminology and presentailon of results of crystal structure refinement // Can Mineral. 1995. Vol. 33. P. 907-911.

121. Hawthorne F.C. The structure hierarchy hypothesis // Mineral Mag. 2014. Vol. 78. P. 957-1027.

122. Heinemann R., Kroll H., Kirfel A., Barbier B. (2006). Order and anti-order in olivine I: Structural response to temperature // Eur J Mineral. 2006. Vol. 18. P. 673-689.

123. Heinrich E.W. and Quon S.H. Neptunite from Seal Lake, Labrador // Canadian Mineralogist. 1963. Vol. 7. P. 650-654.

124. Henderson C.M.B., Knight K.S., Redfern S.A.T., Wood B.J. High-Temperature Study of Octahedral Cation Exchange in Olivine by Neutron Powder Diffraction // Science. 1996. Vol. 271. P. 1713-1715.

125. Horvath L., Pfenniger-Horvath E., Gault R.A., Tarasoff P. Mineralogy of the Saint-Amable Sill, Varennes and Saint- Amable, Quebec // Miner Record. 1998. Vol. 29. P. 83-118.

126. Hu J., Ma Z., Sa R., Zhang Y., Wu K. Theoretical perspectives on the structure, electronic, and optical properties of titanosilicates $Li_2M_4[(TiO)Si_4O_{12}]$ ($M = K^+, Rb^+$) // Phys Chem. 2017. Vol. 19. P. 15120-15128.

127. Ilyukhin V.V. and Belov N.V. Crystal structure of lovozerite // Dokl AN SSSR. 1960. Vol. 131. P. 176-179. (in Russian)

128. Jin S., Xu H., Lee S. and Fu P. Jinshajiangite: structure, twinning and pseudo-symmetry // Acta Crystallogr. 2018. Vol. B74. P. 325-336.

129. Johan Z., Čech F. New data on hainite, $Na_2Ca_4[(Ti,Zr,Mn,Fe,Nb,Ta)_{1.50}\square_{0.50}](Si_2O_7)F_4$ and its crystallochemical relationship with götzenite, $Na_2Ca_5Ti(Si_2O_7)_2F_4$. // CR Acad Sci Paris. 1989. Vol. 308. P. 1237-1242.

130. Kadiyski M., Armbruster T., Galuskin E.V., Pertsev N.N., Zadov A.E., Galuskina I.O., Wrzalik R., Dzierzanowski P. and Kislov E.V. The modular structure of dovyrenite, $Ca_6Zr[Si_2O_7]_2(OH)_4$: Alternate stacking of tobermorite and rosenbuschite-like units // Am Mineralogist. 2008. Vol. 93. P. 456-462.

131. Kampf A.R., Rossman G.R., Steele I.M., Pluth J.J., Dunning G.E., Walstrom R.E. Devitoite, a new heterophyllosilicate mineral with astrophyllite-like layers from Eastern Fresno county, California // Can Mineral. 2010. Vol. 48. P. 29-40.

132. Kampf A.R., Hughes J.M., Nash B.P. & Marty J. Vanarsite, packratite, morrisonite, and gatewayite: four new minerals containing the [As3+V4+,5+12As5+6O51] heteropolyanion, a novel polyoxometalate cluster // Can Mineral. 2016. Vol. 54. P. 145-162.

133. Kapustin Yu.L., Semenov E.I First find of labuntsovite in carbonatite and first data about its properties // Mineralogy and genetic features of alkaline massifs. M.: Nauka, 1964. C. 36-39. (in Russian)

134. Kapustin Y.L. Zircophyllite - the zirconium analogue of astrophyllite // ZVMO. 1972. Vol. 101. P. 459-463. (in Russian)

135. Kapustin Y.L. Zircophyllite, the zirconium analog of astrophyllite // Int Geol Rev. 1973. Vol. 15. P. 621-625.

136. Kapustin Yu.L., Bykova A.V. and Pudovkina Z.V. On the mineralogy of the lovozerite group // Izvestiya AN SSSR. 1973. Vol. 8. P. 106-112. (in Russian)

137. Kapustin Yu.L., Pudovkina Z.V. and Bykova A.V. Zirsinalite – a new mineral // ZVMO. 1974a. Vol. 103. P. 551-558. (in Russian)

138. Kapustin Yu.L., Pudovkina Z.V., Bykova A.V. and Lyubomilova G.V. Koashvite – a new mineral // ZVMO. 1974b. Vol. 5. P. 559-566. (in Russian)

139. Kapustin Yu.L., Pudovkina Z.V. and Bykova A.V. Tisinalite, $Na_3H_3(Mn,Ca,Fe)TiSi_6(O,OH)_{18}\cdot 2H_2O$ – a new mineral // ZVMO. 1980. Vol. 2. P. 223-229. (in Russian)

140. Kapustin Y.L. Götzenite and wöhlerite from alkaline massif of Sangilen (Tuva) // ZVMO. 1980. Vol. 109. P. 594-599. (in Russian)

141. Karimova O.V., Yakubovich O.V., Zadov A.E., Ivanova A.G. Urusov V.S. The crystal structure of magnesioneptunite // Kristallografiya. 2012. Vol. 57. P. 547-582. (in Russian)

142. Khomyakov A.P., Semenov E.I., Es'kova E.M. and Voronkov A.A. Kazakovite – a new mineral of the lovozerite group // ZVMO. 1974. Vol. 103. P. 342-345. (in Russian)

143. Khomyakov A.P., Chernitsova N.M., Sandomirskaya S.M. and Vasil'eva G.L. Imandrite – a new mineral of the lovozerite family // Mineral Zhurnal. 1979. Vol. 1. P. 89-93. (in Russian)

144. Khomyakov A.P., Yushkin N.P. The principle of inheritance in crystallogenesis // Dokl AN SSSR. 1981. Vol. 256. P. 1229-1233. (in Russian)

145. Khomyakov A.P., Kurova T.A., Chistyakova N. Sobolevite $Na_{14}Ca_2MnTi_3P_4Si_4O_{34}$ - a new mineral // ZVMO. 1983. Vol. 112. P. 456-461. (in Russian)

146. Khomyakov A.P. Mineralogy of Hyperagpaitic Alkaline Rocks. M.: Nauka, 1990, 196 p. (in Russian)

147. Khomyakov A.P., Polezhaeva L.I., Merlino S., Pasero M. Lintisite, $Na_3LiTiSi_4O_{14}\cdot 2H_2O$ - a new mineral // ZVMO. 1990. Vol. 119. P. 76-80. (in Russian)

148. Khomyakov A.P. Systems of natural and artificial compounds as intersecting sets // ZVMO. 1994. Vol. 123. P. 40-43. (in Russian)

149. Khomyakov A.P. Mineralogy of Hyperagpaitic Alkaline Rocks. Clarendon Press, Oxford, 1995. 223 p.

150. Khomyakov A.P. Transformation mineral species and their use in paleomineralogical reconstructions // 30th Int. Geol. Congr. Abstr.; Beijing, China, 1996. Vol. 2/3. P. 450.

151. Khomyakov A.P., Nechelustov G.N., Rastsvetaeva R.K., Dorochova G.I. Lemmleinite $NaK_2(Ti, Nb)_4Si_4O_{12}(O,OH)_{2.2}H_2O$ – a new mineral of labuntsovite-nenadkevichite group // ZVMO. 1999. V. 128. P. 54-63. (in Russian)

152. Khomyakov A.P. The largest source of minerals with unique structure and properties // In Minerals as Advanced Materials I; Krivovichev, S. V., Ed.; Springer, Heidelberg, Germany, 2008. P. 71-77.

153. Khomyakov A.P., Cámara F., Sokolova E., Abdu Y., Hawthorne F.C. Sveinbergeite, $Ca(Fe^{2+}{}_6Fe^{3+})Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_5(H_2O)_4$, a new astrophyllite-group mineral from the Larvik Plutonic Complex, Oslo Region, Norway: description and crystal structure // Mineral Mag. 2011. Vol. 75. P. 2687-2702.

154. Kirfel A. Cation distribution in olivines and orthopyroxenes. An interlaboratory study // Phys Chem Miner. 1996. Vol. 23. P. 503-519.

155. Kogure T., Kameda J., Drits V.A. Novel 2:1 structure of phyllosilicates formed by annealing Fe^{3+}, Mg-rich dioctahedral mica // Am Mineral. 2007. Vol. 92. P. 1531-1534.

156. Konev A.A., Rastsvetaeva R.K., Evsunin V.G., Kashaev A.A., Uschapovskaya Z.F. Ti-dalyite of Murun massif // ZRMO. 1996. Vol. 125. P. 81-88. (in Russian)

157. Korovushkin V.V., Kuzmin V., Belov V.F. Mossbauer studies of structural features in tourmaline of various genesis // Phys Chem Miner. 1979. Vol. 4. P. 209-220.

158. Kravchenko S.M., Vlasova E.V., Pinevich N.G. Batisite — a new mineral // Dokl AN SSSR. 1960. Vol. 133. P. 657-660. (in Russian)

159. Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A. Topology and symmetry of titanosilicate framework in the crystal structure of shcherbakovite $Na(K,Ba)_2(Ti,Nb)_2[Si_4O_{12}]$ // ZVMO. 2004. Vol. 133. P. 55-63. (in Russian)

160. Krivovichev S.V. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // Mineralogical Magazine. 2013. Vol. 77. P. 275-326.

161. Krivovichev S.V. Which Inorganic Structures are the Most Complex? // Angewandte Chemie. 2014. Vol. 53. P. 654-661.

162. Krivovichev S.V. Topology of Microporous Structures // Rev. Mineral. Geochem. 2005. Vol. 57. P. 17-68.

163. Krivovichev S.V. Topological complexity of crystal structures: quantitative approach // Acta Cryst. 2012. Vol. A68. P. 393-398.

164. Krivovichev S. V. Structure description, interpretation and classification in mineralogical crystallography // Crystallogr Rev. 2017. Vol. 23. P. 2-71.

165. Krivovichev S.V., Cahill C.L., Nazarchuk E.V., Burns P.C., Armbruster T. & Depmeier W. Chiral open-framework uranyl molybdates. 1. Topological diversity: synthesis and crystal structure of $[(C_2H_5)_2NH_2]_2[(UO_2)_4(MoO_4)_5(H_2O)](H_2O)$ // Micropor Mesopor Mater. 2005. Vol. 78. P. 209-215.

166. Krivovichev S.V., Zolotarev A.A. Jr., Spiridonova D.V., Yakovenchuk V.N. Crystal chemistry and typomorphism microporous titanosilicates // Book of abstracts: Typomorphic minerals and mineral associations - indicators of the magnitude of natural and man-made deposits and ore quality. 2008. P. 52-55. (in Russian)

167. Krivovichev S.V. Local approach and the theory of lovozerite structures // Proceedings of the Steklov Institute of Mathematics. 2015. Vol. 288. P. 105-116. (in Russian)

168. Kunz M., Armbruster T., Lager G.A., Schultz A.J., Goyette R.J., Lottermoser W., Amthauer G. Fe, Ti ordering and octahedral distortions in acentric neptunite: Temperature dependent X-ray and neutron structure refinements and Mössbauer spectroscopy // Phys Chem Minerals. 1991. Vol. 18. P. 199-213.

169. Kunz M., Brown I.D. Out-of-center distortions around octahedrally coordinated d^0-transition metals // J Solid State Chem. 1994. Vol. 115. P. 395-406.

170. Kuznicki S.M., Bell V.A, Nair S., Hillhouse H.W, Jacubinas R.M. , Braunbaith CM, Toby B.H., Tsapatis M. A titanosilicate molecular sieve with adjustable pores for size-selective adsorption of molecules // Nature. 2001. Vol. 412. P. 720-724.

171. Labuntsov A.N. About titanium elpidite from Khibiny massif and about its paragenesis // Dokl AN USSR. 1926. Ser. A. C. 39-42. (in Russian)

172. Laird J. and Albee A.L. Chemical composition and physical, optical, and structural properties of benitoite, neptunite and joaquinite // Am Mineralogist. 1972. Vol. 57. P. 85-102.

173. Langreiter T., Kahlenberg V. TEV – a program for the determination and visualization of the thermal expansion tensor from diffraction data. Institute of Mineralogy and Petrography, University of Innsbruck, Austria, 2014.

174. Lazarev A.N. Vibration spectra and structure of the silicates. L.: Nauka. 1968. 347 p. (in Russian)

175. Lazebnik K.A., Makhotko V.F. Dalyite - the first finding in the USSR // ZVMO. 1982. Vol. 111. P. 587-593. (in Russian)

176. Lazebnik K.A., Lazebnik Y.D., Makhotko V.J. Davanite, $K_2TiSi_6O_{15}$, a new alkali titanosilicate // ZVMO. 1984. Vol. 113. P. 95-97. (in Russian)

177. Lepp H. Stages in the oxidation of magnetite // Am Mineral. 1957. Vol. 42. P. 679-681.

178. Li G., Xiong M., Shi N., Ma Z. A new three-dimensional structure in bafertisite // Acta Geol Sinica. 2011. Vol. 85. P. 1028-1035.

179. Libowitzky E. Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H O Hydrogen Bond Lengths in Minerals // Hydrog. Bond Res. 1999. Vol. 1059. P. 103-115.

180. Liebau F. Classification of silicates. In: Ribbe PH (ed) Orthocilicates. Rev Mineral. Vol 5. Mineral Soc Am. 1982. P. 1–24.

181. Liebau F. Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding and Classification. Springer-Verlag, Berlin. 1985. 347 p.

182. Lin Z., Almeida Paz F.A. and Rocha J. Layered titanosilicates // In: Brigatti, M.F., Mottana A. (eds) EMU Notes in Mineralogy. 2011. Vol 11. P. 123-145.

183. Linthout K., Nobel F.A., Lustenhouwer W.J. First occurrence of dalyte in extrusive rock // Mineral Mag. 1988. Vol. 52. P. 705-708.

184. Lunkenheimer P., Krohns S., Gemander F., Schmahl W.W., Loidl A. Dielectric Characterization of a Nonlinear Optical Material // Sci Rep. 2014. Vol. 4. P. 1-5.

185. Lyalina L.M., Zolotarev A.A. (Jr), Selivanova E.A., Savchenko Ye.E., Zozulya D.R., Krivovichev S.V., Mikhailova Yu.A. Structural characterization and composition of Y-rich

hainite from Sakharjok nepheline syenite pegmatite (Kola Peninsula, Russia) // Mineral Petrol. 2015. Vol. 109. P. 443-452.

186. Lyalina L.M., Zolotarev A.A. Jr, Selivanova E.A., Savchenko Ye.E., Krivovichev S.V., Mikhailova Yu.A., Kadyrova G.I., Zozulya D.R. Batievaite-(Y), $Y_2Ca_2Ti[Si_2O_7]_2(OH)_2(H_2O)_4$, a new mineral from nepheline syenite pegmatite in the Sakharjok massif, Kola Peninsula, Russia // Mineral Petrol. 2016. Vol. 110. P. 895-904.

187. Lykova I.S., Pekov I.V., Kononkova N.N., Shpachenko A.K. Jinshanjiangite and bafertisite from the Gremyakha-Vyrmes Alkaline Complex, Kola Peninsula // Geol Ore Dep. 2010. Vol. 52. P. 837-842.

188. Lykova I.S., Chukanov N.V., Tarasov V.P., Pekov I.V., Yapaskurt V.O. Ion-exchange properties of murmanite, $Na_2Ti_2(Si_2O_7)O_2 \cdot 2H_2O$ // Russ J Phys Chem B Focus Phys. 2013a. Vol. 32. P. 35-42. (in Russian)

189. Lykova I.S., Chukanov N.V., Kazakov A.I., Tarasov V.P., Pekov I.V., Yapaskurt V.O., Chervonnaya N.A. Murmanite and lomonosovite as Ag-selective ionites: kinetics and products of ion exchange in aqueous $AgNO_3$ solutions // Phys Chem Miner. 2013b. Vol. 40. P. 625–633.

190. Lykova I.S., Pekov I.V., Zubkova N.V., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Chervonnaya N.A., Zolotarev A.A. Crystal chemistry of cation-exchanged forms of epistolite-group minerals, Part I. Agand Cu-exchanged lomonosovite and Ag-exchanged murmanite // Eur J Mineral. 2015a. Vol. 27. P. 535-549.

191. Lykova I.S., Pekov I.V., Zubkova N.V., Yapaskurt V.O., Chervonnaya N.A., Zolotarev A.A., Giester G. Crystal chemistry of cationexchanged forms of epistolite-group minerals. Part II. Vigrishinite and Zn-exchanged murmanite // Eur J Mineral 2015b. Vol. 27. P. 669-682.

192. Makovicky E. ed. Merlino S. Modular Aspects of Minerals. European Mineralogical Union Notes in Mineralogy. Vol. 1. Budapest: Eötvös University Press. 1997. P. 315-343.

193. Malinovskii Yu.A., Burzlaff H. and Rothammel W. Structures of the lovozerite-type – a quantitative investigation // Acta Cryst. 1993. Vol. B39. P. 158-164.

194. McDonald A.M., Grice J.D., Chao G.Y. The crystal strcuture of yoshimuraite, a layered Ba-Mn-Ti silicophopshate, with comments of five-coordinated Ti^{4+} // Can Miner. 2000. Vol. 38. P. 649-656.

195. Menchikov Y.P., Khomyakov A.P., Polezhaeva L.I., Rastsvetaeva R.K. Shkatulkalite $Na_{10}MnTi_3Nb_3(Si_2O_7)_6(OH)_2F \cdot 12H_2O$ – a new mineral // ZVMO. 1996. Vol. 125. P. 120-126. (in Russian)

196. Mer'kov A.N., Bussen I.V., Goiko E.A., Kul'chitskaya E.A., Men'shikov Y.P., Nedorezova A.P. Raite and zorite - new minerals from the Lovozero Tundra // ZVMO. 1973. Vol. 102. P. 54-62. (in Russian)

197. Merlino S., Bonaccorsi E. and Armbruster T. Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character // Am Mineralogist. 1999. Vol. 84. P. 1613-1621.

198. Merlino S., Perchiazzi N. Modular mineralogy in the cuspidine group of minerals // Can Mineral. 1988. Vol. 26. P. 933-943.

199. Mills S.J., Christy A.G., Génin J.M.R., Kameda T., Colombo F. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides // Mineral Mag. 2012. Vol. 76. P. 1289-1336.

200. Milton Ch., Mrose M. E., Fahey J. J., Chao E. C. T. Labuntsovite from the Trona Mine, Sweetwater County, Wyoming // Bull Geol Soc Amer. 1958. Vol. 69. P. 1614-1621.

201. Momma K., Izumi F. Vesta 3 for free-dimensional visualization of crystals, volumetric and morphology data // J Appl Crystallogr. 2011. Vol. 44. P. 1272-1276.

202. Moore P., Araki T. Pinakiolite, warwikite and wightmanite: Crystal chemistry of complex 3Å wallpaper structures // Am Mineral. 1974. Vol. 59. P. 985-1004.

203. Moore P.B., Louisnathan S.J. The crystal structure of fresnoite, $Ba_2(TiO)Si_2O_7$ // Z Kristallogr. 1969. Vol. 130. P. 438-448.

204. Muller F., Drits V.A., Tsipursky S.I., Plançon A. Dehydroxylation of Fe^{3+}, Mg-rich dioctahedral micas: (II) cation migration // Clay Minerals. 2000. Vol. 35. P. 505-514.

205. Murad E., Wagner U. The thermal behaviuor of an Fe-rich illite // Clay Miner. 1996. Vol. 31. P. 45-52.

206. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, theory and applications in inorganic chemistry. Wiley, Hoboken. Part A. 2008. 432 p.

207. Németh P., Ferraris G., Radnóczi G., Ageeva O. A. TEM and X-ray study of syntactic intergrowths of epistolite, murmanite and shkatulkalite // Can Mineral. 2005. Vol. 43. P. 973-987.

208. Nickel E.H. Solid solutions in mineral nomenclature // Can Mineral. 1992. Vol. 30. P. 231-234.

209. Nickel E.H., Rowland J.F., Charette D.J. Niobophyllite – the niobium analogue of astrophyllite; a new mineral from Seal Lake, Labrador // Can Mineral. 1964. Vol. 8. P. 40-52.

210. Niedermayr G., Gault R.A., Petersen O.V., Brandstatter F. Korobitsynite from the Aris phonolites, Windhoek, Namibia // N Jb Miner Mh. 2002. H1. P. 42-48.

211. Nikitin A.V., Belov N.V. Crystal structure of batisite, $Na_2BaTi_2Si_4O_{14}$ = $Na_2BaTi_2O_2[Si_4O_{12}]$ // Dokl AN SSSR. 1962. Vol. 146. P. 1401-1403. (in Russian)

212. Nockolds S.R. On the Occurrence of Neptunite and Eudialyte in Quartz-bearing Syenites from Barnavave Carlingford, Ireland // Miner Mag. 1950. Vol.29. P. 27-33.

213. Noh Y.D., Komarneni S., Mackenzie K.J.D. Titanosilicates: Giant exchange capacity and selectivity for Sr and Ba // Sep. Purif. Technol. 2012. Vol 95. P. 222-226.

214. Oberti R., Della Ventura G., Dyar M.D. Combining structure refinement and spectroscopies: hints and warnings for more efficient tolls to decipher the mechanism of deprotonation in amphiboles // Period Mineral. 2015. ECMS 2015. P. 131-132.

215. Oberti R., Boiocchi M., Zema M., Hawthorne F.C., Redhammer G.J., Susta U., Della Ventura G. The high-temperature behaviour of riebeckite: expansivity, deprotonation, selective Fe oxidation and a novel cation disordering scheme for amphiboles // Eur J Mineral. 2018. Vol. 30. P. 437-449.

216. Ohsato H., Maki I. and Takéuchi Y. Structure of $Na_2CaSi_6O_{18}$ // Acta Cryst. 1985. Vol. C41. P. 1575-1577.

217. Ohsato H., Takéuchi Y. and Maki I. Structure of $Na_4Ca_4[Si_6O_{18}]$ // Acta Cryst. 1986. Vol. C42. P. 934-937.

218. Olds T.A., Plášil J., Kampf A.R., Simonetti A., Sadergaski L.R., Chen Y.S. & Burns P. C. Ewingite: Earth's most complex mineral // Geology. 2017. Vol. 45. P. 1007-1010.

219. Oleksiienko O., Wolkersdorfer C., Sillanpaa M. Titanosilicates in cation adsorption and cation exchange - a review // Chem Eng J. 2017. Vol. 317. P. 570-585.

220. Otroshchenko L.P., Simonov V.I. and Belov N.V. Crystal structure of sodium-manganese synthetic metasilicate $Na_5(Mn,Na)_3Mn[Si_6O_{18}]$ // Dokl AN SSSR. 1973. Vol. 208. P. 845-848. (in Russian)

221. Organova N.I., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Shlyukova Z.V. On the Inhomogeneities in the Structures of LGMs // Minerals as Advanced Materials I. Springer, Heidelberg. 2008. P. 95-100.

222. Pankova Y. A., Gorelova L. A., Krivovichev S. V. & Pekov I. V. The crystal structure of ginorite, $Ca_2[B_{14}O_{20}(OH)_6]\cdot 5H_2O$, and the analysis of dimensional reduction and structural complexity in the CaO-B_2O_3-H_2O system // Eur J Mineral. 2018. Vol. 30. P. 277-287.

223. Panikorovskii T.L., Kalashnikova G.O., Krivovichev S.V., Shilovskikh V.V., Zhitova E.S., Yakovenchuk V.N. Irreversible thermal phase transition of kihlmanite into tundrite-topology structure. Conference materials «Ontogeny, phylogeny and mineral system». Miass. 2015 P.150-151. (in Russian)

224. Panikorovskii T.L., Kalashnikova G.O., Zhitova E.S., Pakhomovsky Ya.A., Bocharov V.N., Yakovenchuk V.N., Zolotarev A.A. Jr., Krivovichev S.V. Crystal chemistry of Na-rich kihlmanite-(Ce) from arfvedsonite-aegirine-microcline pegmatite at the kihlman Mt. (Khibiny massif, Kola Peninsula, Russia) // ZRMO. 2017. Vol. 146. P. 113-124. (in Russian)

225. Passaglia E., Gualtieri A. & Marchi E. The crystal chemistry of paulingite // Eur J Mineral. 2011. Vol. 13. P. 113-119.

226. Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Y., Mikhailova J.A., Krivovichev S.V., Bocharov V.N., Kalashnikov A.O. Selivanovaite, $NaTi_3(Ti,Na,Fe,Mn)_4[(Si_2O_7)_2O_4(OH,H_2O)_4]\cdot nH_2O$, a new rock-forming mineral from the eudialyte-rich malignite of the Lovozero alkaline massif (Kola Peninsula, Russia) // Eur J Mineral. 2018. Vol. 30. P. 525-535.

227. Pekov I.V., Ekimenkova I.A., Chukanov N.V., Zadov A.E., Yamnova N.A. and Egorov-Tismenko Yu.K. Litvinskite, $Na_2(\square,Na,Mn)Zr[Si_6O_{12}(OH,O)_6]$ – a new mineral of the lovozerite group // ZVMO. 2000. Vol. 1. P. 45-53. (in Russian)

228. Pekov I.V. Lovozero Massif: History, Pegmatites, Minerals. Moscow. OP. 2000. 480 p.

229. Pekov I.V., Turchkova A.G., Kononkova N.N., Chukanov N.V. Study of cation-exchange properties of minerals of labutsovite group. Experiments in water solutions under normal conditions. // Abstracts of seminar “Alkaline Earths magmatism”. M.: GEOHI RAN. 2002. P. 76. (in Russian)

230. Pekov I.V., Chukanov N.V., Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K. and Zadov A.E. Kapustinite, $Na_{5.5}Mn_{0.25}ZrSi_6O_{16}(OH)_2$, a new mineral from Lovozero massif (Kola Peninsula) and new data on the genetic crystal chemistry of the lovozerite group // ZVMO. 2003. Vol. 132. P. 1-14. (in Russian)

231. Pekov I.V., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Yakovenchuk V.N., Armbruster T. and Pakhomovsky Ya.A. // Crystal chemistry and nomenclature of the lovozerite group. Eur J Mineral. 2009. Vol. 21. P. 1061-1071.

232. Pekov I.V., Lykova I.S., Chukanov N.V., Yapaskurt V.O., Belakovskiy D.I., Zolotarev A.A., Zubkova N.V. Zvyaginite, $NaZnNb_2Ti[Si_2O_7]_2O(OH,F)_3(H_2O)_{4+x}$ ($x<1$), a new mineral of the epistolite group from the Lovozero alkaline pluton, Kola Peninsula, Russia // Geol Ore Deposits. 2014. Vol. 56. P. 644-656.

233. Peng S. and Ma Z. The crystal structure of astrophyllite // Sci Sinica. 1963. Vol. 12. P. 272–276. (in Russian)

234. Philippou A., Anderson M.W. Structural investigation of ETS-4 // Zeolites. 1996. Vol. 16. P. 98-107.

235. Phillips M.W., Popp R.K., Clowe C.A. Structural adjustments accompanying oxidation-dehydrogenation in amphiboles // Am. Mineral. 1988. Vol. 73. P. 500-506.

236. Phillips M.W., Draheim J.E., Popp R.K., Clowe C.A., Pinkerton A.A. Effects of oxidation-dehydrogenation in tschermakitic hornblende // Am Mineral. 1989. Vol. 74. P. 764-773.

237. Piilonen P.C., Lalonde A.E., Mcdonald A.M., Gault R.A. Niobokupletskite, a new astrophyllite-group mineral from Mont Saint-Hilaire, Quebec, Canada: description and crystal structure // Can Mineral. 2000. Vol. 38. P. 627-639.

238. Piilonen P.C., McDonald A.M., LaLonde A.E. Kupletskite polytypes from the Lovozero massif, Kola Peninsula, Russia: Kupletskite-1A and kupletskite-Ma2b2c // Eur J Mineral. 2001. Vol. 13. P. 973-984.

239. Piilonen P.C., LaLonde A.E., McDonald A.M., Gault R.A., Larsen A.O. Insights into astrophyllite–group minerals. I. Nomenclature, composition and development of a standardized general formula // Can Mineral. 2003a. Vol. 41. P. 1-26.

240. Piilonen P.C., McDonald A.M., LaLonde A.E. Insights into astrophyllite–group minerals. II. Crystal chemistry // Can Mineral. 2003b. Vol. 41. P. 27-54.

241. Pillonen P.C., Pekov I.V., Back M., Steede T., Gault R.A. Crystal-structure refinement of a Zn-rich kupletskite from Mont Saint-Hilaire, Quebec, with contributions to the geochemistry of zinc in peralkaline environments // Mineral Mag. 2006. Vol. 70. P. 565-578.

242. Prech J. Catalytic performance of advanced titanosilicate selective oxidation catalysts - a review // Catal Rev Sci Eng. 2018. Vol. 60. P. 71-131.

243. Pudovkina Z.V., Chernitsova N.M., Voronkov A.A. and Pyatenko Yu.A. Crystal structure of zirsinalite, $Na_6\{Zr[Si_6O_{18}]\}$ // Dokl AN SSSR. 1980. Vol. 250. P. 865-867. (in Russian)

244. Pushcharovsky D.Yu., Burshtein I.F., Naumova I.S., Pobedimskaya E.A. and Belov N.V. Crystal structure of $Na_2Mn(SiO_3)_2$ // Dokl AN SSSR. 1976. Vol. 229. P. 344-347. (in Russian)

245. Pyatenko Yu.A., Voronkov A.A., Pudovkina Z.V. Mineralogical crystal chemistry of titanium. M.: Nauka. 1976. 155 p. (in Russian)

246. Pyatenko Yu.A., Kurova T.A., Chernitsova N.M., Pudovkina Z.V., Blinov V.A. and Maksimova N.V. Niobium, Tantalum and Zirconium in Minerals. Crystallochemical Reference Book. M.: IMGRE publishing. 1999. 213 p. (in Russian)

247. Rastsvetaeva R.K., Pushcharovskii D.Y. and Atencio D. Crystal structure of giannetite // Crystallogr Rep. 1995. Vol. 40. P. 574-578.

248. Rastsvetaeva R.K., Pushcharovskii D.Yu., Konev A.A., Evsunin V.G. The crystal structure of K-containing batisite // Kristallografiya. 1997. Vol. 42. P. 837-840. (in Russian)

249. Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Pekov I.V., Shlukova Z.V., Khomyakov A.P. Structures of two K-rich labuntsovite minerals from the standpoint of crystal chemistry of labuntsovite-nenadkevichite group minerals // Kristallografiy. 1998. V. 43. P. 874-881. (in Russian)

250. Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V. X-ray and IR-spectroscopy research of labuntsovite group minerals // Kristallografiy. 2002. V. 47. P. 939-945. (in Russian)

251. Rinaldi R., Artioli G., Wilson C.C., McIntyre G. Octahedral cation ordering in olivine at high temperature. I: In situ neutron single-crystal diffraction studies on natural mantle olivines (Fa12 and Fa10) // J Phys Chem. 2000. Vol. 27. P. 623-629.

252. Robbins C.R. Synthesis and growth of fresnoite ($Ba_2TiSi_2O_8$) from a TiO_2 flux and its relation to the system $BaTiO_3$-SiO_2 // J Res Natl Stand. Sec A. 1970. Vol. 74A. P. 229-232.

253. Robins B., Furnes H. and Ryan P.D. A new occurrences of dalyite // Mineral Mag. 1983. Vol. 47. P. 93-94.

254. Robinson K., Gibbs G.V., Ribbe P.H. Quadratic Elongation: A Quantitative Measure of Distortion in Coordination Polyhedra // Science. 1971. Vol. 172. P. 567-570.

255. Rocha J., Brandao P,. Lin Z., Esculcas A.P., Ferreira A., Anderson M. W. Synthesis and structural studies of microporous titanium-niobiumsilicates with the structure of nenadkevichite // J Phys Chem. 1996a. Vol. 100. P. 14978-14983.

256. Rocha J., Brandao P,. Lin Z., Kharlamov A., Anderson M. W. Novel microporous titanium-niobiumsilicates with the structure of nenadkevichite // Chem Commun. 1996b. Vol. 5. P. 669-670.

257. Rocha J., Anderson M.W. Microporous titanosilicates and other novel mixed octahedral–tetrahedral framework oxides // Eur J Inorg Chem. 2000. Vol. 5. P. 801-818.

258. Rønsbo J.G., Sørensen H., Roda-Robles E., Fontan F. and Monchoux P. Rinkite-nacareniobsite-(Ce) solid solution series and hainite from the Ilímaussaq alkaline complex: occurrence and compositional variation // Bulletin of the Geological Society of Denmark. 2014. Vol. 62. P. 1-15.

259. Rozhdestvenskaya I.V., Kogure T., Abe E. & Drits V.A. The structure model for charoite // Mineral Mag. 2009. Vol. 73. P. 883-890.

260. Rozhdestvenskaya I.V., Mugnaioli E., Czank M., Depmeier W., Kolb U., Reinholdt A. & Weirich, T. The structure of charoite, (K,Sr,Ba,Mn)15-16(Ca,Na)32[(Si70(O,OH)180)] (OH,F)4.0·nH2O, solved by conventional and automated electron diffraction // Mineral Mag. 2010. Vol. 74. P. 159-177.

261. Rozhdestvenskaya I.V., Mugnaioli E., Schowalter M., Schmidt M.U., Czank M., Depmeier W. & Rosenauer A. The structure of denisovite, a fibrous nanocrystalline polytypic disordered 'very complex' silicate, studied by a synergistic multi-disciplinary approach employing methods of electron crystallography and X-ray powder diffraction // IUCrJ. 2017. Vol. 4. P. 223-242.

262. Russell R.L., Guggenheim S. Crystal structures of near-end-member phlogopite at high temperatures and heat-treated Fe-rich phlogopite: the influence of the O, OH, F site // Can Miner. 1999. Vol. 37. P. 711-729.

263. Sahama T.G. and Hytönen K. Götzenite and combeite, two new silicates from the Belgian Congo // Mineral. Mag. 1957. Vol. 31. P. 503-510.

264. Sandell E.B. Micro determination of water by the Penfield method // Microchimica Acta. 1951. Vol. 38. P. 487-491.

265. Safronov A.N., Nevskii N.N., Ilyukhin V.V. and Belov N.V. (1980): On the crystal structure of Sn-silicate $Na_8\{Sn[Si_6O_{18}]\}$ // Dokl AN SSSR. 1980. Vol. 255. P. 1114-1116. (in Russian)

266. Schmahl W.W., Tillmanns E. Isomorphic substitutions, straight Si-O-Si geometry, and disorder of tetrahedral tilting in batisite, (Ba,K)(K,Na)Na(Ti,Fe,Nb,Zr)Si_4O_{14} // Neu Jb Mineral Mh. 1987. P. 107-118.

267. Semenov E.I., Burova T.A. About new mineral – labuntsovite and so called titanoelpidite // Dokl AN SSSR. 1955. V. 101. P. 1113-1116. (in Russian)

268. Semenov E.I. Kupletskite - a new mineral of the astrophyllite group // Dokl AN SSSR. 1956. Vol. 108. P. 933-936. (in Russian)

269. Semenov E.I., Bohnshtedt-Kupletskaya E.M., Moleva V.A., Sludskaya N.N. Vinogradovite - a new mineral // Dokl AN SSSR. 1956. Vol. 109. P. 617-620. (in Russian)

270. Semenov E.I., Peishan Z. New Mineral - bafertisite. Science Record. 1959. Vol. 3. P. 652–655. (in Russian)

271. Semenov E.I and Razina I.S. New data on lovozerite // Materials on Mineralogy of Kola Peninsula. 1962. Vol. 2. P. 111-113. (in Russian)

272. Semenov E.I. Mineralogiya Redkikh Zemel’(Mineralogy of the Rare Earths). M.: Academy of Science of USSR. 1963. 412 p. (in Russian)

273. Simonov M.A., Egorov-Tismenko Yu.K. and Belov N.V. (1967): Crystal structure of Na,Cd-silicate $Na_2CdSi_2O_6$=$Na_6Cd_3[Si_6O_{18}]$ // Dokl AN SSSR. Vol. 175. P. 80-83. (in Russian)

274. Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // Acta Cryst. 1976. Vol. A32. P.751-767.

275. Shapenkov S.V. Zolotarev A.A. Zhitova E.S. Krivovichev S.V. Krzhizhanovskaya M.G. High-temperature behavior of synthetic analogues of scottyite $BaCu_2Si_2O_7$ and colinowensite $BaCuSi_2O_6$ // ZRMO. Vol. 146. P. 115-124. (in Russian)

276. Sharygin V.V., Stoppa F. and Kolesov B.A. Zr-Ti disilicates from the Pian di Celle volcano, Umbria, Italy // Eur J Mineral. 1996. Vol. 8. P. 1199-1212.

277. Sheldrick G.M. A short history of SHELX // Acta Cryst. 2008. Vol. A64. P. 112-122.

278. Sheldrick G.M. SADABS; University of Goettingen: Goettingen, Germany, 2007.

279. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. 2015. Vol. C71. P. 3-8.

280. Shi J., Ganschow S., Klimm D., Simon K., Bertram R., Becker K-D. Octahedral Cation Exchange in $(Co_{0.21}Mg_{0.79})_2SiO_4$ Olivine at High Temperatures: Kinetics, Point Defect Chemistry, and Cation Diffusion // J Phys Chem. 2009. Vol. 113. P. 6267-6274.

281. Shi N., Ma Z., Li G., Yamnova N.A., Pushcharovsky D.Y. Structure refinement of monoclinic astrophyllite // Acta Cryst. 1998. Vol. B54. P. 109-114.

282. Shino I., Li Z. Mössbauer studies of baotite and bafertisite // Hyperfine Interact. 1998. Vol. 116. P. 189-196.

283. Shumyatskaya N.G., Ilyukhin V.V. Voronkov A.A., Belov N.V. Crystal structure of tundrite // Dokl AN SSSR. 1969. Vol. 185. P. 1289-1292. (in Russian)

284. Shumyatskaya N.G., Voronkov A.A., Ilyukhin V.V., Belov N.V. Tundrite, $Na_2Ce_2TiO_2(SiO_4)(CO_3)_2$ refinement of the crystal structure and chemical formula // Kristallografiya. 1976. Vol. 21. P. 705-715. (in Russian)

285. Shlukova Z.V., Sokolova M.N., Yakovlevskaya T.A. About labuntsovite from Khibiny // ZVMO. 1965. V. 94. P. 1113-1116. (in Russian)

286. Shlyukova Z.V., Vlasova E.V., Kazakova M.E., Piloyan G.O., Shumyatskaya N.G. and Borutsky B.E. New data on tundrite // Dokl AN SSSR. 1973. Vol. 211. P. 426-429. (in Russian)

287. Slepnev Y.S. On the minerals of the rinkite group // Izvest AN SSSR. Ser Geol. 1957. Vol. 3. P. 65-75. (in Russian)

288. Smith J.V. Microporous and other Framework Materials with Zeolite-Type Structures. Subvol. A. Tetrahedral Frameworks of Zeolites, Clathrates and Related Materials. Landolt-Börnstein. Group IV. Vol. 14. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag. 2000. 266 p.

289. Sokolova E., Hawthorne F. C. The crystal chemistry of epistolite // Can Mineral. 2004. Vol. 42. P. 797-806.

290. Sokolova E. Hawthorne F.C. Khomyakov A.P. Polyphite and sobolevite: revision of their crystal structures // Can Mineral. 2005. Vol. 43. 1527-1544.

291. Sokolova E. From structure topology to chemical composition. I. Structural hierarchy and stereochemistry in titanium disilicate minerals // Can Mineralogist. 2006. Vol. 44. 1273-1330.

292. Sokolova E. and Cámara F. From structure topology to chemical composition. II. Titanium silicates: revision of the crystal structure and chemical formula of delindeite. Can Mineral. 2007. Vol. 45. P.1247-1261.

293. Sokolova E., Cámara F. Re-investigation of the crystal structure of magnesium astrophyllite // Eur J Mineral. 2008. Vol. 20. P. 253-260.

294. Sokolova E Further developments in the structure topology of the astrophyllite-group minerals // Mineral Mag. 2012. Vol. 76. P. 863-882.

295. Sokolova E., Cámara F. From structure topology to chemical composition; XVI, New developments in the crystal chemistry and prediction of new structure topologies for titanium disilicate minerals with the TS block // Can Mineral. 2013. Vol. 51. P. 861-891.

296. Sokolova E., Hawthorne F.C. From structure topology to chemical composition. XIV. Titanium silicates: refinement of the crystal structure and revision of the chemical formula of mosandrite, $(Ca_3REE)[(H_2O)_2Ca_{0.5}\square_{0.5}]Ti(Si_2O_7)_2(OH)_2(H_2O)_2$, a Group-I mineral from the Saga mine, Morje, Porsgrunn, Norway // Mineral Mag. 2013. Vol. 77. P. 2753-2771.

297. Sokolova E. and Hawthorne F.C. The crystal structure of zircophyllite, $K_2NaFe^{2+}_7Zr_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$, an astrophyllite-supergroup mineral from Mont Saint-Hilaire, Québec, Canada // Can Mineral. 2016. Vol. 54. P. 1539-1547.

298. Sokolova E. Cámara F. The seidozerite supergroup of TS-block minerals: nomenclature and classification, with change of the following names: rinkite to rinkite-(Ce), mosandrite to mosandrite-(Ce), hainite to hainite-(Y) and innelite-1T to innelite-1A // Mineral Mag. 2017. Vol. 81. P. 1457-1484.

299. Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C., Cirotti M. The astrophyllite supergroup: nomenclature and classification // Mineral Mag. 2017a. Vol. 81. P. 143-150.

300. Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C., Semenov E.I., Cirotti M. Lobanovite $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$, a new mineral of astrophyllite supergroup and its relation to magnesioastrophyllite // Mineral Mag. 2017b. Vol. 81. P. 175-181.

301. Sokolova E., Day M.C., Hawthorne F.C., Kristiansen R. Heyerdahlite, $Na_3Mn_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F(H_2O)_2$, a new mineral of the astrophyllite supergroup from the Larvik Plutonic complex, Norway: Description and crystal structure // Mineral Mag. 2018. Vol. 82. P. 243-255.

302. Spek A.L. Structure validation in chemical crystallography // Acta Crystallogr. 2009. Vol. D65. P. 148-155.

303. Stepanov A.V., Bekenova G.K., Levin V.L., Sokolova E., Hawthorne F.C., Dobrovol'skaya E.A. Tarbagataite, $(K,\square)_2(Ca,Na)(Fe^{2+},Mn)_7Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4(OH,F)$, a new astrophyllite-group mineral species from the Verkhnee Espe Deposit, Akjailyautas Mountains, Kazakhstan: Description and crystal structure // Can Mineral. 2012. Vol. 50. P. 159-168.

304. Stimpfl M., Ganguly J., Molin G. Kinetics of Fe^{2+}-Mg order-disorder in orthopyroxene: Experimental studies and applications to cooling rates of rocks // Contrib Mineral Petrol. 2005. Vol. 150. P. 319-334.

305. Susta U., Della Ventura G., Bellatreccia F., Hawthorne F.C., Oberti R. HT-FTIR spectroscopy of riebeckite // Period Mineral. 2015. ECMS 2015. P. 167-168.

306. Tamazyan R.A. and Malinovskii Yu.A. Crystal structure and microtwinning of $Na_5(Na_{0.5+x}Ca_{0.5-x})_2(Nd_xCa_{1-x})_2[Si_6O_{18}]$ // Kristallografiya. 1989. Vol. 34. P. 310-315. (in Russian)

307. Taran M.N. and Matsyuk S.S. Fe^{2+}, Mg-distribution among non-equivalent structural sites M1 and M2 in natural olivines: an optical spectroscopy study // Phys Chem Miner. 2013. Vol. 40. P. 309-318.

308. Tsipursky S.I., Drits V.A., Plançon A. Calculation of the intensities distribution in the oblique texture electron diffraction patterns // Sov Phys Crystallogr. 1985. Vol. 30. P. 38-44.

309. Tutti F., Dubrovinsky L.S., Nygren M. High-temperature study and thermal expansion of phlogopite // Phys Chem Miner. 2000. Vol. 27. P. 599-603.

310. Uvarova Y.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., Agakhanov A.A., Pautov L.A. The crystal structure of nalivkinite, a new lithium member of the astrophyllite group // Can Mineral. 2008. Vol. 46. P. 651-659.

311. Uvarova Y.A., Sokolova E.V., Hawthorne F.C., Liferovich R.P., Mitchell R.H. The crystal chemistry of shcherbakovite from the Khibina massif, Kola Peninsula, Russia // Can Mineral. 2003. Vol. 41. P. 1193-1201.

312. Uvarova Y.A., Sokolova E.V., Hawthorne F.C., Liferovich R.P., Mitchell R.H., Pekov I.V., Zadov A.E. Noonkanbahite, $BaKNaTi_2(Si_4O_{12})O_2$, a new mineral species: description and crystal structure // Mineral Mag. 2010. Vol. 74. P. 441-450.

313. Van Tassel R., Hey M.H. Dalyite, a new potassium zirconium silicate, from Ascension Island, Atlantic // Mineral Mag. 1952. Vol. 29. P. 850-857.

314. Veith J.A., Jackson M.L. Iron oxidation and reduction effects on structural hydroxyl and layer charge in aqueous suspensions of micaceous vermiculites // Clays Clay Miner. 1974. Vol. 22. P. 345-353.

315. Ventruti G., Zema M., Scordari F., Pedrazzi G. Thermal behavior of a Ti-rich phlogopite from Mt. Vulture (Potenza, Italy): An in situ X-ray single-crystal diffraction study // Am Mineral. 2008. Vol. 93. P. 632-643.

316. Viani A., Palermo A., Zanardi S., Demitri N., Petrı´cek V., Varini F., Belluso E., Ståhl K., Gualtieri A.F. Structure and stability of $BaTiSi_2O_7$ // Acta Cryst. 2015. Vol. B71. P. 1-11.

317. Vladykin N.V., Kovalenko V.I., Dorfman M.D. Mineralogical and geochemical features of the Khan-Bogdo massif of alkaline granites. M.: Nauka. 1981. 135 c. (in Russian)

318. Vladykin N.V., Agafonov L.V., Sotnikov V.I. et al. Minerals of Mongolia. M.: EKOST. Fersman Min Museum RAS. 2006. 352 p. (in Russian)

319. Vladykin N.V. Petrology and composition of Mesozoic rare-metal alkaline rocks in the South Gobi Desert, Mongolia // Russian Geology and Geophysics. 2013. Vol. 54. P. 413-432.

320. Voronkov A.A., Pudovkina Z.V., Blinov V.A., Ilyukhin V.V. and Pyatenko Yu.A. Crystal structure of kazakovite, $Na_6Mn\{Ti[Si_6O_{18}]\}$ // Dokl AN SSSR. 1979. Vol. 245. P. 106-109. (in Russian)

321. Wang L., Moon N., Zhang Y., Dunham W., Essene E. Fe-Mg order-disorder in magnesian orthopyroxenes. Geochim Cosmochim Acta. 2005. Vol. 69. P. 5777-5788.

322. Weibye P.C. Beiträge zur topographischen Mineralogie Norwegens // *Archiv für Mineralogie, Geognosie, Bergbau und Hüttenkunde. 1848*. Vol. **22**. P. 465-544.

323. Welch M.D., Cámara F., Della Ventura G., Iezzi G. Non-87 ambient in situ studies of amphiboles // Rev Mineral Geochem. 2007. Vol. 67. P. 223-260.

324. Welch M.D., Reece J.J., Redfern S.A.T. Rapid intracrystalline exchange of octahedrally-coordinated divalent cations in amphiboles: an in situ high-temperature neutron diffraction study of synthetic potassic richterite $AKB(NaCa)C(Mg_{2.5}Ni_{2.5})Si_8O_{22}(OH)_2$ // Mineral Mag. 2008. Vol. 72. P. 877-886.

325. Welch M.D., Cámara F., Oberti R. Thermoelasticity and high-T behaviour of anthophyllite // Phys Chem Miner. 2011. Vol. 38. P. 321-334.

326. White W.B. Infrared characterization of water and hydroxyl ion in the basic magnesium carbonate minerals // Am Mineral. 1971. Vol. 56. P. 46-53.

327. Williams D.J. Organic polymeric and non-polymeric materials with large optical nonlinearities // Angew Chem. 1984. Vol. 23. P. 690-703.

328. Woodrow P.J. The crystal structure of astrophyllite // Acta Cryst. 1967. Vol. 22. P. 673-678.

329. X-ray Laboratory, Hubei Geologic College. The crystal chemistry of astrophyllite group minerals // Sci Sinica. 1974. P. 18-33. (in Chinese)

330. Yadav A.K., Singh P. A review of structure of oxide glasses by Raman spectroscopy // RSC Adv. 2015. Vol. 5. P. 67583-67609.

331. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. Khibiny; Wall, F., Ed.; Laplandia. Minerals: Apatity. Russia. 2005. 486 p.

332. Yakovenchuk V.N., Nikolaev A.P., Selivanova E.A., Pakhomovsky Ya.A., Korchak J.A., Spiridonova D.V., Zalkind O.A. and Krivovichev, S.V. Ivanyukite-Na-T, ivanyukite-Na-C, ivanyukite-K and ivanyukite-Cu: New microporous titanosilicates from the Khibiny massif (Kola Peninsula, Russia) and crystal structure of ivanyukite-Na-T // Ame Mineral. 2009. Vol. 94. P. 1450-1458.

333. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Y.A., Selivanova E.A., Men'shikov Yu.P., Korchak J.A., Krivovichev S.V., Spiridonova D.V. and Zalkind O.A. Punkaruaivite, $LiTi_2[Si_4O_{11}(OH)](OH)_2 \cdot H_2O$, a new mineral species from hydrothermal assemblages, Khibiny and Lovozero alkaline massifs, Kola peninsula, Russia // Can Mineral. 2010. Vol. 48. P. 41-50.

334. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Y., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Y.A., Selivanova E.A., Korchak J.A., Men'shikov Y.P., Drogobuzhskaya S.V., Zalkind O.A. Eliseevite, $Na_{1.5}Li[Ti_2Si_4O_{12.5}(OH)_{1.5}] \cdot 2H_2O$, a new microporous titanosilicate from the Lovozero alkaline massif (Kola Peninsula, Russia) // Am Mineral. 2011. Vol. 96. P. 1624-1629.

335. Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V., Ivanyuk G.Y., Pakhomovsky Ya.A., Selivanova E.A., Zhitova E.S., Kalashnikova G.O., Zolotarev A.A., Mikhailova J.A., Kadyrov G.I. Kihlmanite-(Ce), $Ce_2TiO_2[SiO_4](HCO_3)_2(H_2O)$, a new rare-earth mineral from the pegmatites of the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia // Mineral Mag. 2014. Vol. 78. P. 483-496.

336. Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Panikorovskii T.L., Zolotarev A.A., Mikhailova J.A., Bocharov V.N., Krivovichev S.V., Ivanyuk G.Y. Chirvinskyite, $(Na,Ca)_{13}(Fe,Mn,\square)_2(Ti,Nb)_2(Zr,Ti)_3(Si_2O_7)_4(OH,O,F)_{12}$, a new mineral with a modular wallpaper structure, from the Khibiny alkaline massif (Kola Peninsula, Russia) // Minerals. 2019. Vol. 9. 219.

337. Yang Z., Cressey G., Welch M. Reappraisal of the space group of bafertisite // Powder Diffr. 1999. Vol. 14. P. 22-24.

338. Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K. and Pekov I.V. Refined crystal structure of lovozerite, $Na_2CaZr[Si_6O_{12}(OH,O)_6]\cdot H_2O$ // Crystallogr Reports. 2001a. Vol. 46. P. 937-941.

339. Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Pekov I.V. and Ekimenkova I.A. Crystal structure of litvinskite: a new natural representative of the lovozerite group // Crystallogr Reports. 2001b. Vol. 46. P. 190-193.

340. Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Pekov I.V. and Shchegol'kova L.V. Crystal structure of tisinalite, $Na_2(Mn,Ca)_{1-x}(Ti,Zr,Nb,Fe^{3+})[Si_6O_8(O,OH)_{10}]$ // Crystallogr Reports. 2003. Vol. 48. P. 551-556.

341. Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Pekov I.V. and Shchegol'kova L.V. The crystal structure of kapustinite, $Na_{5.5}Mn_{0.25}Zr[Si_6O_{16}(OH)_2]$: a new mineral of the lovozerite group // Dokl Earth Sciences. 2004. Vol. 397. P. 658-662.

342. Yefimov A.F., Dusmatov V.D., Ganzeyev A.A., Katayeva Z.T. Cesium kupletskite, a new mineral // Dokl. AN SSSR. 1971. Vol. 197. P. 140-143. (in Russian)

343. Yukhnevich G.V. Infrakrasnaya spektroskopiya vody (Infrared spectroscopy of water). M.: Nauka. 1973. 208 p. (in Russian)

344. Zadov A.E., Gazeev V.M., Karimova O.V., Pertsev K.N., Pekov I.V., Galuskin E. V., Galuskina I.O., Gurbanov A.G., Belakovsky D.I., Borisovsky S.E., Kartashov P.M., Ivanova A.G., Yakubovich O.V. Magnesioneptunite, $KNa_2Li(Mg,Fe)_2Ti_2Si_8O_{24}$, a new mineral species of the neptunite group // Geol Ore Deposits. 2011. Vol. 53. P. 775-782.

345. Zayakina N.V., Rozhdestvenskaya I.V., Nekrasov I.Ya. and Dadze T.P. Crystal structure of Sn,Na-silicate $Na_8SnSi_6O_{18}$ // Dokl AN SSSR. 1980. Vol. 254. P. 353-357. (in Russian)

346. Zema M., Ventruti G., Lacalamita M., and Scordari F. Kinetics of Fe-oxidation/deprotonation process in Fe-rich phlogopite under isothermal conditions. Am Mineral. 2010. Vol. 95. P. 1458-1466.

347. Zema M., Welch M.D., Oberti R. High-T behaviour of gedrite: Thermoelasticity, cation ordering and dehydrogenation // Contrib Mineral Petrol. 2012. Vol. 163. P. 923-937.

348. Zhitova E.S., Krivovichev S.V., Hawthorne F.C., Krzhizhanovskaya M.G., Zolotarev A.A., Abdu Y.A., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Goncharov A.G. High-temperature behaviour of astrophyllite, $K_2NaFe_7^{2+}Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4F$: a combined X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopic study // Phys Chem Minerals. 2017a. Vol. 44. P. 595-613.

349. Zhitova E.S., Zolotarev A.A. Jr., Krivovichev S.V., Goncharov A.G., Gabdrakhmanova F.A., Vladykin N.V., Krzhizhanovskaya M.G., Shilovskikh V.V., Vlasenko N.S., Zolotarev A.A. Temperature-induced iron oxidation in bafertisite $Ba_2Fe_4^{2+}Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F_2$: X-

ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study // Hyperfine Interactions. 2017b. V. 238. 96.

350. Zhitova E.S., Zolotarev A.A., Hawthorne F.C., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., & Goncharov A. G. High-temperature Fe oxidation coupled with redistribution of framework cations in lobanovite, $K_2Na(Fe^{2+}_4Mg_2Na)Ti_2(Si_4O_{12})_2O_2(OH)_4$ - The first titanosilicate case // Acta Cryst Section B. 2019. Vol. 75. P. 578-590.

351. Zolotarev A.A. Jr., Krivovichev S.V. High-temperature crystal chemistry of lemmleinite-Ba // ZRMO. 2005. Vol. 134. P. 101-105. (in Russian)

352. Zolotarev A.A. Jr., Krivovichev S.V. About some features of the symmetry of the tetrahedra-octahedra framework of the labuntsovite group minerals // Vestnik SPBU. Ser. 7. 2006. Vol. 3. P. 57-60. (in Russian)

353. Zolotarev Jr. A.A., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Organova, N.I., Armbruster T. High degree of cationic ordering in the structure of a new mineral of the labuntsovite group // Dokl Earth Sciences. 2006. Vol. 410. P. 1062-1065.

354. Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N. Refinement of the mangan-neptunite crystal structure // Geol Ore Deposits. 2007. Vol. 49. P. 835-838.

355. Zolotarev A.A. Crystal Chemistry of Minerals of the Lovozerite and Labuntsovite Groups. Ph.D. thesis. St.-Petersburg State University. 2007. 197 p. (in Russian)

356. Zolotarev A.A. Jr., Krivovichev S.V. About symmetry of tsepinite-K // ZRMO. 2008. Vol. 137. P. 61-64. (in Russian)

357. Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Armbruster T., Pakhomovsky Y.A. Trigonal members of the lovozorite group: A reinvestigation. in ‘‘Minerals as advanced material I’’, S. Krivovichev, ed. 2008. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. P. 79-86.

358. Zolotarev A.A., Vladykin N.V., Krivovichev S.V., Panikorovskii T.L. Crystal chemistry of neptunite from the Khan Bogdo alkaline massif (Mongolia) // ZRMO. 2016. Vol. 145. P. 112-127.

359. Zolotarev A.A. Jr., Zhitova E.S., Gabdrakhmanova F.A., Krzhizhanovskaya M.G., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V. Batisite, $Na_2BaTi_2(Si_4O_{12})O_2$, from Inagli massif, Aldan, Russia: crystal-structure refinement and high-temperature X-ray diffraction study // Mineral Petrol. 2017. Vol. 111. P. 843-851.

360. Zolotarev A.A. Jr., Selivanova E.A., Krivovichev S.V., Savchenko Y.E., Panikorovskii T.L., Lyalina L.M., Pautov L.A., Yakovenchuk V.N. Shkatulkalite, a rare mineral from the Lovozero Massif, Kola Peninsula: A re-investigation // Minerals. 2018. Vol. 8. 303.

361. Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Giester G., Pekov I.V., Turchkova A.G., Chukanov N.V., Tillmanns E. Crystal structures of K- and Cs-exchanged forms of zorite // Crystallogr Reports. 2005. Vol. 50. P. 367-373.

362. Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Giester G., Pekov I.V., Turchkova A.G., Tillmanns E., Chukanov N.V. (2006) Crystal structure of Pb-exchanged form of zorite // Crystallogr Repprts. 2006. Vol. 51. P. 379-382.