

Оксобораты группы людвигита: минералы и перспективные материалы на их основе

Я. П. Бирюков¹, А. Л. Зиннатуллин², Р. С. Бубнова¹, Ф. Г. Вагизов²,
А. П. Шаблинский¹, С. К. Филатов³, И. В. Пеков⁴

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2,
e-mail: y.p.biryukov@gmail.com

²Казанский федеральный университет, Институт физики, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

³Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет,
119991, г. Москва, Ленинские горы, 1

Поступила в редакцию 15.01.2024 г., принята к печати 20.02.2024 г.

Объект исследования. Природные оксобораты группы людвигита – азопроит, людвигит и вонсенит. Эмпирические формулы минералов, рассчитанные на пять атомов кислорода, имеют следующий вид: азопроит $(\text{Mg}_{1.81}\text{Fe}^{2+}_{0.19})_{\Sigma 2.00}(\text{Fe}^{3+}_{0.36}\text{Ti}_{0.26}\text{Mg}_{0.26}\text{Al}_{0.12})_{\Sigma 1.00}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, людвигит $(\text{Mg}_{1.69}\text{Fe}^{2+}_{0.30}\text{Mn}^{2+}_{0.01})_{\Sigma 2.00}(\text{Fe}^{3+}_{0.90}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.02}\text{Sn}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ и вонсенит $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}\text{O}_2(\text{BO}_3)$. **Цель.** Установление взаимосвязи между составом, структурой и термическим поведением (293–1373 К) указанных минералов. **Материалы и методы.** Людвигит отобран из Итеньюргинского скарнового месторождения олова, вонсенит – из Титовского магнезиально-скарнового месторождения бора, азопроит – из магнезиальных скарнов щелочного массива Тажеран. Для достижения указанной цели использовались данные рентгеноструктурного анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, терморентгенографии, термомёсбауэровской спектроскопии и термического анализа. **Результаты.** Во всех исследуемых минералах прослеживается тенденция заселения позиций $M(1)$ – $M(3)$ низкозарядными катионами (Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2.5+}$, Mg^{2+}), позиции $M(4)$ – главным образом высокозарядными (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+}). Азопроит является самым тугоплавким среди исследованных минералов с $T_{\text{пл}} > 1650$ К; ввиду малого содержания Fe^{2+} не претерпевает твердофазного разложения во всем интервале температур исследования. Температура плавления людвигита превышает 1582 К, что обусловлено высоким содержанием Mg; в результате окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ поэтапно разлагается на гематит, варвикит и магнетит. В Fe^{2+} -обогащенном вонсените температуры процессов окисления и твердофазного разложения примерно на 100 К ниже, чем в людвигите. Температура плавления вонсенита – 1571 К. Для всех минералов характерна слабая степень анизотропии расширения. Основной вклад в анизотропию расширения обусловлен предпочтительной ориентировкой треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$. **Выводы.** Термические свойства исследованных оксоборатов коррелируют с их химическим составом. Выявлена тенденция возрастания с увеличением содержания Mg и Ti^{4+} и уменьшения $T_{\text{пл}}$ с увеличением содержания Fe^{2+} . Окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в случае содержания FeO-компоненты в минералах более 10 мас. % приводит к поэтапному твердофазному разложению, начинающемуся при температурах 500–600 К. Значения объемного коэффициента термического расширения $^{293\text{K}}\alpha_V$ людвигита и азопроита сопоставимы, вонсенита – наибольшие, что связано с наибольшими значениями средних длин связей, главным образом $\langle \text{Fe}^{2+}\text{--O} \rangle_6$.

Ключевые слова: оксобораты, людвигит, окисление железа, термические свойства, термическое расширение

Источник финансирования

Исследования поддержаны грантом РНФ, проект № 22-77-00038

Oxoborates of the ludwigite group: Natural and mineral-like compounds as prospective materials

Yaroslav P. Biryukov¹, Almaz L. Zinnatullin², Rimma S. Bubnova¹, Farit G. Vagizov²,
Andrey P. Shablinskii¹, Stanislav K. Filatov³, Igor V. Pekov⁴

Для цитирования: Бирюков Я.П., Зиннатуллин А.Л., Бубнова Р.С., Вагизов Ф.Г., Шаблинский А.П., Филатов С.К., Пеков И.В. (2024) Оксобораты группы людвигита: минералы и перспективные материалы на их основе. *Литосфера*, **24**(2), 226–239. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-226-239>

For citation: Biryukov Ya.P., Zinnatullin A.L., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Shablinskii A.P., Filatov S.K., Pekov I.V. (2024) Oxoborates of the ludwigite group: Natural and mineral-like compounds as prospective materials. *Lithosphere (Russia)*, **24**(2), 226–239. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-226-239>

© Я.П. Бирюков, А.Л. Зиннатуллин, Р.С. Бубнова, Ф.Г. Вагизов, А.П. Шаблинский, С.К. Филатов, И.В. Пеков, 2024

¹I.V. Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS), 2 Makarova emb., Saint Petersburg 199034, Russia, e-mail: y.p.biryukov@gmail.com

²Kazan Federal University, Institute of Physics, 18 Kremlyovskaya st., Kazan 420008, Russia

³Saint Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, 7/9 Universitetskaya emb., Saint Petersburg 199034, Russia

⁴Moscow State University, Faculty of Geology, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia

Received 15.01.2024, accepted 20.02.2024

Research subject. Natural oxoborates of the ludwigite group, including azoproite, ludwigite, and vonsenite. Their empirical formulas based on five oxygen atoms have the following form: azoproite $(\text{Mg}_{1.81}\text{Fe}_{0.19})_{\Sigma 2.00}(\text{Fe}_{0.36}\text{Ti}_{0.26}\text{Mg}_{0.26}\text{Al}_{0.12})_{\Sigma 1.00}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, ludwigite $(\text{Mg}_{1.69}\text{Fe}_{0.36}\text{Mn}_{0.01})_{\Sigma 2.00}(\text{Fe}_{0.90}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.02}\text{Sn}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ and vonsenite $(\text{Fe}_{2.18}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.05}\text{Sn}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}\text{O}_2(\text{BO}_3)$. **Aim.** To establish the relationship between the composition, crystal structure, and thermal behavior (293–1373 K) of the minerals. **Materials and methods.** Ludwigite was collected at the Iten'yurginskoe tin skarn deposit; vonsenite was collected at the Titovskoe magnesium-skarn boron deposit; azoproite was collected at magnesian skarns of the Tazheran alkaline massif. The methods of single crystal X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy, high-temperature X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, and thermal analysis were used. **Results.** Low-charge cations (Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2.5+}$, Mg^{2+}) tend to occupy the $M(1)$ – $M(3)$ sites, and high-charge cations (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+}) generally occupy the $M(4)$ site. Azoproite is characterized by the highest melting temperature $T_m > 1650$ K. Due to the low Fe^{2+} content, azoproite does not undergo solid-phase decomposition across the investigated temperature range. The melting point of ludwigite exceeds 1582 K, which is due to the high Mg content; as a result of the $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ oxidation, it gradually decomposes with the formation of hematite, warwickite, and magnetite. The temperatures of oxidation and solid-phase decomposition in the Fe^{2+} -rich vonsenite are approximately 100 K lower than those in ludwigite. The melting point of vonsenite is 1571 K. All the minerals are characterized by a weak degree of thermal expansion anisotropy. The main contribution to the thermal expansion anisotropy is due to the preferred orientation of the $[\text{BO}_3]^{3-}$ triangles. **Conclusions.** The thermal properties of the oxoborates depend on their chemical composition. It was established that T_m increases with an increase in the Mg and Ti^{4+} content, and decreases with an increase in the Fe^{2+} content. The $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ oxidation is observed when the FeO component in the minerals exceeds 10 wt %, which leads to the solid-phase decomposition starting at temperatures of about 500–600 K. The values of the $^{293\text{K}}\alpha_v$ volume thermal expansion of ludwigite and azoproite are comparable, while the largest values were observed for vonsenite. This is associated with the largest average bond lengths, primarily those of $\langle \text{Fe}^{2+}\text{--O} \rangle_6$.

Keywords: oxoborates, ludwigite, iron oxidation, thermal properties, thermal expansion

Acknowledgements

The works was supported by the Russian Science Foundation (RSF), grant No. 22-77-00038

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день известно шесть природных боратов, относящихся к группе людвигита $M^{2+}_2M^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ (где $M^{2+} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Cu}$, $M^{3+} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ti}^{4+}$), а именно: людвигит $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, вонсенит $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, азопроит $\text{Mg}_2[(\text{Ti}, \text{Mg}), \text{Fe}^{3+}]\text{O}_2(\text{BO}_3)$, бонаккордит $\text{Ni}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, фредрикссонит $\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, маринаит $\text{Cu}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ и савельеваит $\text{Mg}_2\text{Cr}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ (формулы представлены в соответствии с перечнем Международной минералогической ассоциации (ИМА), действительным на ноябрь 2023 г.). Эти минералы кристаллизуются в ромбической сингонии, пространственной группе (пр. гр.) $P6_{3/m}$ (за исключением маринаита, кристаллизующегося в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/b$). Мотив кристаллической структуры минералов группы людвигита может быть охарактеризован как плотноупакованный каркас, сложенный металл-кислородными октаэдрами $[\text{MO}_6]^{n-}$ и изолированными друг от друга борокислородными треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$. В структуре имеются четыре кристаллографически неэквивалентные позиции для катионов переходных металлов M^{n+} . В то же

время, за счет наличия не связанного с бором кислорода, в структуре обнаруживаются два типа оксоцентрированных полиэдров – тетраэдры $[\text{OM}_4]^{n+}$ и пирамиды $[\text{OM}_5]^{n+}$. Эти полиэдры, связываясь между собой через общие вершины и ребра, составляют двойные цепочки, вытянутые вдоль кристаллографической оси c .

Людвигит $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ впервые описан как новый минерал в 1874 г. Густавом Чермаком (1836–1927) (Tschermak, 1874). Минерал является широко распространенным – известны находки в России, Китае, США, Канаде, ряде европейских и других стран. Людвигит главным образом встречается в магнезиальных скарнах и связанных олово- и железорудных месторождениях (Grew, Anovitz, 1996). Однако известны и уникальные находки людвигита фумарольного генезиса, например, в Италии (Bacchi et al., 1966; Александров, 1976) и на п-ове Камчатка (Булах и др., 2021). Вонсенит $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ является железистым аналогом людвигита. Первое описание вонсенита, обнаруженного в карьере Олд Сити (Калифорния, США), приводится в работе (Eakle, 1920). Как и людвигит, вонсенит является минералом скарнов (Grew, Ано-

vitz, 1996). Азопроит $\text{Mg}_2[(\text{Ti}, \text{Mg}), \text{Fe}^{3+}] \text{O}_2(\text{BO}_3)$ – редкий минерал, впервые обнаружен в бруситовых апопериклазовых мраморах и магнезиальных скарнах щелочного массива Тажеран (Россия) (Конев и др., 1970). В химическом составе азопроита реализуется гетеровалентный изоморфизм по схеме $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Mg}^{2+}$, а основными критериями для отнесения минерала к азопроиту служат высокое содержание титана ($\approx 10\text{--}15$ мас. % TiO_2) и замещение катионами Mg^{2+} и Ti^{4+} более 50% от позиции Fe^{3+} . Бонаккордит $\text{Ni}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ также является достаточно редким минералом, впервые обнаружен в 1974 г. на месторождении никеля Бон Аккорд (Южная Африка) (De Waal et al., 1974); других находок данного минерала на сегодняшний момент неизвестно. Как и бонаккордит, фредрикссонит $\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ встречается только в одном месторождении – на руднике Лонгбан в Швеции – в ассоциации с Mn-содержащим кальцитом, гаусманнитом, бруситом и аделитом (Dunn et al., 1983). Маринаит $\text{Cu}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ открыт в 2016 г. на южном склоне влк. Плоский Толбачик, п-ов Камчатка (Chaplygin et al., 2016). Савельеваит $\text{Mg}_2\text{Cr}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ открыт в 2021 г. в долине р. Малая Хараматалоу на Полярном Урале (Pekov et al., 2021).

В последнее десятилетие к синтетическим соединениям группы людвигита приковано значительное внимание научного сообщества, поскольку благодаря широкому изоморфизму, уникальной комбинации химического состава и кристаллического строения в них могут проявляться такие экзотические свойства и явления, как состояния спиновых стекла, жидкости и льда, геометрические фрустрации, каскады магнитных переходов, зарядовое упорядочение и др., что позволяет прогнозировать получение материалов на их основе с управляемыми свойствами для различных приложений, наиболее актуальными из которых являются магнитные элементы для сверхбыстрых и энергетически независимых спинтронных устройств (магниторезистивная память нового поколения для суперкомпьютеров) (Biryukov et al., 2021; Бирюков и др., 2023). Так, в настоящий момент известно 42 синтетических соединения группы людвигита, а с учетом твердых растворов на их основе – более 50. Большинство этих соединений (50%) кристаллизуются в ромбической сингонии, пр. гр. *Pbam*. Исключением, как и в случае минералов, являются медьсодержащие людвигиты (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$, другая установка – $P2_1/n$) (15%); известны также ромбические разупорядоченные структуры, производные от людвигита (35%). Минералы и синтетические соединения группы людвигита, известные авторам на настоящий момент, а также некоторые кристаллографические данные приведены в табл. 1.

В настоящей работе обобщаются экспериментальные данные, полученные авторами с помощью

комплекса высокотемпературных *in situ* методов, по трем природным оксоборатам группы людвигита (азопроит, людвигит и вонсенит) (Biryukov et al., 2020, 2021, 2022, 2023) в целях установления взаимосвязи между химическим составом, кристаллическим строением и термическими свойствами.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Людвигит отобран из Итеньюргинского скарного месторождения олова (Восточная Чукотка, Россия), вонсенит – из Титовского магнезиально-скарнового месторождения бора (хр. Тас-Хаяхтах, Якутия, Россия). Образец азопроита, обнаруженный в магнезиальных скарнах щелочного массива Тажеран (Западное Прибайкалье, Россия), передан нам его первооткрывателем д.г.-м.н. А.А. Коневым (1928–2009). Фотографии исследуемых образцов представлены на рис. 1.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав минералов определен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N с приставкой для энергодисперсионного анализа Oxford X-Max 20. Определялись концентрации только тех элементов, атомный номер которых выше, чем у углерода. В качестве стандартов использовались FeS_2 (Fe), MgO (Mg), Mn (Mn), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Al), Ti (Ti), Sn (Sn). Эмпирические формулы минералов, рассчитанные на пять атомов кислорода с приведением к 100%-му составу, имеют следующий вид: азопроит $(\text{Mg}_{1.81}\text{Fe}_{0.19})_{\Sigma 2.00}(\text{Fe}_{0.36}\text{Ti}_{0.26}\text{Mg}_{0.26}\text{Al}_{0.12})_{\Sigma 1.00}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, людвигит $(\text{Mg}_{1.69}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.01})_{\Sigma 2.00}(\text{Fe}_{0.90}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.02}\text{Sn}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ и вонсенит $(\text{Fe}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.05}\text{Sn}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}\text{O}_2(\text{BO}_3)$.

Структурные данные исследуемых минералов опубликованы в работах (Biryukov et al., 2020, 2022, 2023) и депонированы в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC) под № 2208887 (азопроит), 2284280 (людвигит) и 2004063 (вонсенит).

Основными методами исследования температурно-зависимых свойств являлись термомёсбауэровская спектроскопия, терморентгенография и дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК).

Мёсбауэровские измерения (в широком интервале температур) проведены на спектрометре WissEl (Germany), работающем в режиме постоянного ускорения. Измерения выполнены в интервале температур 295–773 К с использованием высокотемпературной печи MBF-1100.

Эксперименты по высокотемпературной порошковой терморентгенографии проведены с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV с термopриставкой (CoK α , 40 кВ и 35 мА, воздушная

Таблица 1. Минералы и синтетические соединения группы людовигита

Table 1. Minerals and synthetic compounds of the ludwigite group

Формула	Параметры элементарной ячейки					Ссылка
	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>B</i> , °	
Минералы, ромб., <i>Pbam</i> , <i>Z</i> = 4						
Азопроит Mg ₂ [(Ti,Mg),Fe ³⁺] ₂ O ₂ (BO ₃) ₃	9.246	12.273	3.009	341.5	90	(Biryukov et al., 2022)
Савельеваит Mg ₂ Cr ³⁺ O ₂ (BO ₃) ₃	9.263	12.229	3.010	341	90	(Pekov et al., 2021)
Фредрикссонит Mg ₂ Mn ³⁺ O ₂ (BO ₃) ₃	9.198	12.528	2.965	341.7	90	(Burns et al., 1994)
Людовигит Mg ₂ Fe ³⁺ O ₂ (BO ₃) ₃	9.253	12.302	3.025	344.4	90	(Biryukov et al., 2023)
Вонсенит Fe ²⁺ ₂ Fe ³⁺ O ₂ (BO ₃) ₃	9.391	12.303	3.069	354.7	90	(Biryukov et al., 2020)
Бонаккордит Ni ₂ Fe ³⁺ O ₂ (BO ₃) ₃	9.213	12.229	3.001	338.1	90	(De Waal et al., 1974)
Минералы, монокл., <i>P2₁/n</i> , <i>Z</i> = 4						
Маринаит Cu ₂ Fe ³⁺ O ₂ (BO ₃) ₃	9.465	11.969	3.127	351.2	97.56	(Chaplygin et al., 2016)
Синтетические соединения, ромб., <i>Pbam</i> , <i>Z</i> = 4						
Mg ₂ (Al _{0.75} Fe _{0.25})O ₂ (BO ₃) ₃	9.248	12.217	2.985	337.2	90	(Bloise et al., 2010)
Mg _{1.93} Mn _{1.07} O ₂ (BO ₃) ₃	9.202	12.532	2.993	345.2	90	(Norrestam et al., 1989)
Mg ₂ FeO ₂ (BO ₃) ₃	9.287	12.230	3.023	343.2	90	(Bloise et al., 2010)
Mg ₂ InO ₂ (BO ₃) ₃	9.469	12.548	3.138	372.9	90	(Li et al., 2013)
Mn ₃ O ₂ (BO ₃) ₃	9.260	12.415	3.049	350.6	90	(Utzolino, Bluhm, 1996)
Mn _{2.25} Co _{0.75} O ₂ (BO ₃) ₃	9.203	12.494	3.073	353.4	90	(Popov et al., 2021)
Mn _{2.5} Ni _{0.5} O ₂ (BO ₃) ₃	9.179	12.344	3.001	340	90	(Bezmaternykh et al., 2014)
Mn _{1.32} Ni _{0.85} Cu _{0.83} O ₂ (BO ₃) ₃	9.256	12.266	3.058	347.2	90	(Sofronova et al., 2022)
Mn _{1.5} Ni _{1.5} O ₂ (BO ₃) ₃	9.176	12.316	2.997	338.8	90	(Bezmaternykh et al., 2014)
Mn _{1.2} Ni _{1.8} O ₂ (BO ₃) ₃	9.187	12.322	3.001	339.7	90	То же
Fe ₃ O ₂ (BO ₃) ₃	9.458	12.304	3.078	358.2	90	(Mir et al., 2006)
Fe ₂ MnO ₂ (BO ₃) ₃	9.522	12.428	3.091	365.9	90	(Damay et al., 2020)
Fe _{1.5} Mn _{1.5} O ₂ (BO ₃) ₃	9.545	12.488	3.103	370	90	То же
Co ₃ O ₂ (BO ₃) ₃	9.302	11.957	2.972	330.6	90	(Ivanova et al., 2007)
Co ₂ MgGaO ₂ (BO ₃) ₃	9.288	12.263	3.033	345.46	90	(Ivanova et al., 2012)
Co ₂ AlO ₂ (BO ₃) ₃	9.202	12.036	2.998	332	90	(Kumar et al., 2017)
Co ₂ FeO ₂ (BO ₃) ₃	9.381	12.344	3.057	354.1	90	(Ivanova et al., 2011)
Ni ₂ AlO ₂ (BO ₃) ₃	9.105	12.013	2.941	321.7	90	(Kumar et al., 2020)
Ni ₂ VO ₂ (BO ₃) ₃	9.199	12.211	2.988	335.6	90	(Norrestam et al., 1994)
Ni ₂ CrO ₂ (BO ₃) ₃	9.209	12.121	2.987	333.5	90	То же
Ni ₂ MnO ₂ (BO ₃) ₃	9.176	12.316	2.997	338.8	90	(Moshkina et al., 2016)
Ni ₂ FeO ₂ (BO ₃) ₃	9.209	12.232	3.002	338.2	90	(Fernandes et al., 1998)
Синтетические соединения, монокл., <i>P2₁/n</i> , <i>Z</i> = 4						
Cu ₂ AlO ₂ (BO ₃) ₃	9.366	11.767	3.066	331.3	97.73	(Moshkina et al., 2020)
Cu ₂ CrO ₂ (BO ₃) ₃	9.414	12.181	3.054	349	94.56	(Damay et al., 2021)
Cu ₂ MnO ₂ (BO ₃) ₃	9.400	12.020	3.138	354.3	92.26	(Moshkina et al., 2017)
Cu _{1.53} Mn _{1.47} O ₂ (BO ₃) ₃	9.409	12.052	3.135	355.4	92.19	(Bezmaternykh et al., 2015)
Cu ₂ FeO ₂ (BO ₃) ₃	9.459	12.003	3.108	350.5	96.66	(Martin et al., 2017)
Cu ₂ GaO ₂ (BO ₃) ₃	9.477	11.927	3.114	348.7	97.86	(Moshkina et al., 2020)
Синтетические соединения, разупорядоченные структуры, ромб., <i>Pbam</i> , <i>Z</i> = 1						
Co ₅ Ti(O ₂ BO ₃) ₂	9.330	12.254	3.042	347.8	90	(Freitas et al., 2010)
Синтетические соединения, разупорядоченные структуры, ромб., <i>Pbam</i> , <i>Z</i> = 2						
Co _{4.76} Al _{1.24} (O ₂ BO ₃) ₂	9.204	12.056	3.001	333	90	(Medrano et al., 2017)
Co ₅ Ti(BO ₅) ₂	9.325	12.258	3.043	347.8	90	(Stenger et al., 1973)
Co ₃ Mn ₃ (O ₂ BO ₃) ₂	9.210	12.060	3.005	338.4	90	(Heringer et al., 2020)
Co _{5.16} Zr _{0.84} (O ₂ BO ₃) ₂	9.414	12.331	3.093	359.1	90	(Mariano et al., 2021)
Co _{5.07} Sn _{0.93} (O ₂ BO ₃) ₂	9.421	12.328	3.101	360.2	90	(Medrano et al., 2015)
Co _{5.13} Hf _{0.87} (O ₂ BO ₃) ₂	9.429	12.341	3.096	360.3	90	(Mariano et al., 2021)
Ni ₅ Ti(BO ₅) ₂	9.206	12.224	2.994	336.9	90	(Stenger et al., 1973)
Ni ₅ Ti(O ₂ BO ₃) ₂	9.193	12.217	2.993	336.3	90	(Heringer et al., 2019)
Ni ₅ Ge(O ₂ BO ₃) ₂	9.18	12.14	2.98	332.6	90	То же
Ni ₅ Sn(O ₂ BO ₃) ₂	9.301	12.275	6.102	347.8	90	—
Ni ₅ Ge(BO ₅) ₂	9.182	12.140	2.984	332.7	90	(Bluhm, Muller-Buschbaum, 1989)
Ni ₅ Zr(BO ₅) ₂	9.132	12.328	3.060	351.3	90	То же

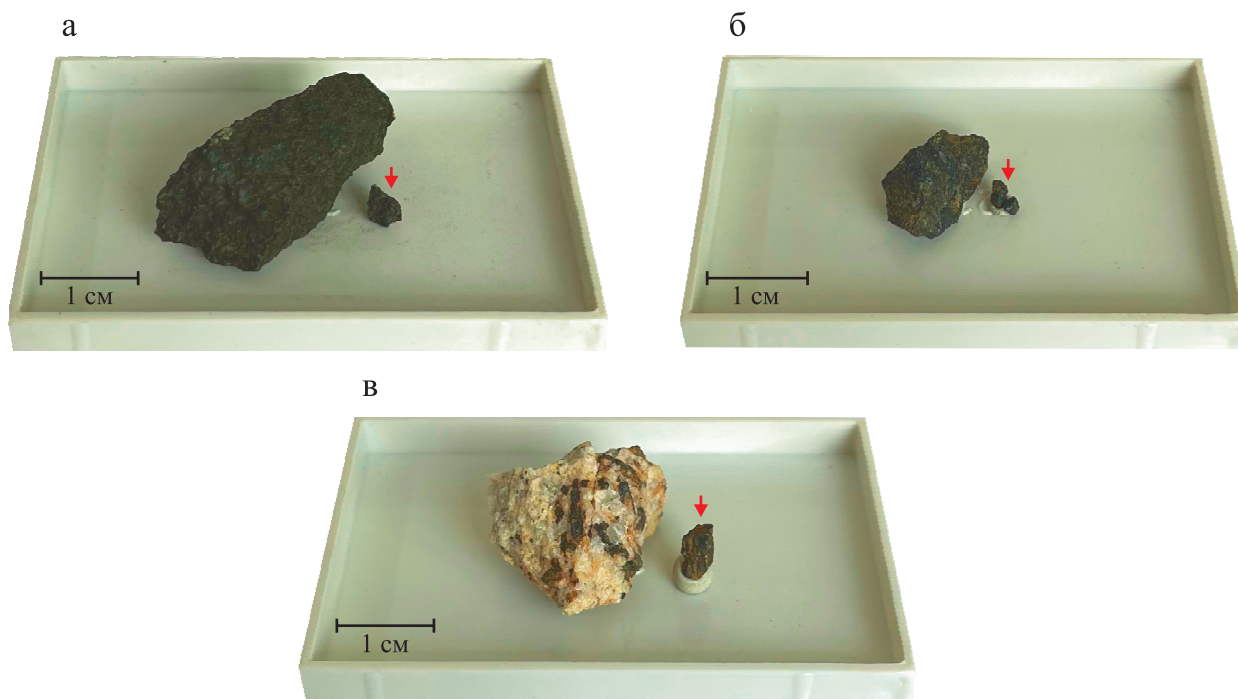


Рис. 1. Исследуемые образцы людвигита (а), вонсенита (б) и азопроита (в).

Fig. 1. Samples of ludwigite (a), vonsenite (б) and azoproite (в).

атмосфера, $2\theta = 5-90^\circ$, диапазон температур 293–1373 K, шаг по температуре 20 K).

Термический анализ (ДСК) выполнен на приборе STA 429 CD NETZSCH с платиновым держателем образцов. Условия экспериментов: воздушная атмосфера, поток воздуха 50 см³/мин, диапазон температур 313–1650 K, скорость нагрева 20 K/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Особенности химического состава азопроита, людвигита и вонсенита. Результаты химического анализа трех минералов приведены в табл. 2. Как видно из нее, наиболее значительно минералы различаются по содержанию магния, железа и титана. Наиболее высокое содержание магния наблюдается в азопроите и людвигите, наименьшее – в вонсените, где магний содержится практически в примесном количестве (<2 мас. %). В свою очередь, среди исследуемых оксоборатов в вонсените наблюдается наибольшее содержание железа, в особенности находящегося в степени окисления 2+. Несмотря на то что в вонсените содержится больше всего суммарного железа, этот минерал не “лидирующий” по содержанию Fe³⁺, как людвигит. Существенное наличие титана отмечается только в азопроите, для которого этот элемент является одним из критериев отнесения к минеральному виду.

Таблица 2. Химический состав азопроита, людвигита и вонсенита, мас. %

Table 2. Chemical composition of azoproite, ludwigite and vonsenite, wt %

Компонент	Азопроит (Biryukov et al., 2022)	Людвигит (Biryukov et al., 2023)	Вонсенит (Biryukov et al., 2020)
[FeO _{общ}]	21.32	43.91	77.88
MgO	45.23	35.27	1.87
MnO*	–	0.23	1.56
Al ₂ O ₃	3.38	1.97	0.38
TiO ₂ *	11.22	–	0.02
SnO ₂	–	0.09	2.85
B ₂ O ₃ **	18.93	17.74	13.38
[FeO]***	4.00	10.55	52.71
[Fe ₂ O ₃]***	23.69	37.07	27.99
Сумма	100.07	99.21	97.93

*Степень окисления Mn принята как Mn²⁺, Ti – как Ti⁴⁺.

**B₂O₃ – расчет выполнен на основе данных рентгеноструктурного анализа.

***[FeO] и [Fe₂O₃] – сопоставлены с данными мёссбауэровской спектроскопии и рассчитаны исходя из баланса зарядов.

*Oxidation state of Mn is Mn²⁺, Ti – Ti⁴⁺.

B₂O₃ is calculated based on single crystal X-ray diffraction data. *[FeO] and [Fe₂O₃] are compared with Mössbauer spectroscopy data and calculated according to charge balance.

Распределение катионов по позициям в кристаллической структуре азопроита, людовигита и вонсенита. Кристаллографические данные для минералов приведены в табл. 3, распределение катионов переходных металлов по кристаллографическим позициям по данным взаимодополняющих методов рентгеноструктурного анализа и мёсбауэровской спектроскопии – в табл. 4. Из табл. 3 следует, что наименьший объем ячейки, равный 341.5 \AA^3 , имеет азопроит, значение объема ячейки людовигита (344.4 \AA^3) занимает промежуточное положение, объем ячейки вонсенита – наибольший (354.7 \AA^3), что объясняется различием в химическом составе минералов, а также в средних длинах связей $\langle M-O \rangle_6$. Так, в азопроите она составляет 2.07 \AA и является наименьшей среди исследованных оксоборатов, в вонсените – наибольшей (2.10 \AA) (см. табл. 4).

Как было сказано ранее, во всех минералах имеются четыре кристаллографически неэквивалентные октаэдрические позиции для катионов металлов. Главным образом для изученных оксоборатов характерна тенденция заселения позиций $M(1)$, $M(2)$ и $M(3)$ низкозарядными катионами Mg^{2+} и Fe^{2+} , в то время как позиция $M(4)$ заселена высокозарядными катионами Fe^{3+} , Ti^{4+} и Al^{3+} , иногда с небольшой примесью Mg^{2+} (см. табл. 4).

Кристаллическая структура оксоборатов в катионо- и оксоцентрированных полиэдрах показана на рис. 2. Структура представляет собой плотноупакованный каркас, сложенный связанными через общие ребра и вершины металл-кислородными октаэдрами $[MO_6]^{n-}$ и изолированными друг от друга треугольниками $[BO_3]^{3-}$, заполняющими тригональные полости каркаса. В структуре минералов имеются атомы кислорода, которые не связаны с атомами бора, следовательно, их кристаллическая структура может быть описана в оксоцентрированных полиэдрах (Кривовичев и др., 1998). В данном случае такими полиэдрами являются тетраэдры $[OM_4]^{n+}$ и пирамиды $[OM_5]^{n+}$, которые, связываясь между собой через общие вершины и ребра, слагают двойные цепочки, вытянутые вдоль кристаллографической оси c . Треугольники $[BO_3]^{3-}$ занимают гексагональные пустоты в каркасе (см. рис. 2б).

Термическое поведение азопроита, людовигита и вонсенита. По данным ДСК, людовигит и азопроит плавятся при температурах > 1582 и $> 1650 \text{ K}$ соответственно. Вонсенит плавится при температуре 1571 K .

По данным терморентгенографии, с ростом температуры людовигит и вонсенит претерпевают твердофазное разложение с поэтапным образованием

Таблица 3. Кристаллографические данные для азопроита, людовигита и вонсенита

Table 3. Crystallographic and experimental data of azoproteite, ludwigite and vonsenite

Показатель	Азопроит (Biryukov et al., 2022)	Людовигит (Biryukov et al., 2023)	Вонсенит (Biryukov et al., 2020)
CCDC	2208887	2284280	2004063
Сингония, пр. гр.		Ромбическая, <i>Pbam</i>	
$T, \text{ K}$		297	
$a, b, c, \text{ \AA}$	9.246(1), 12.273(2), 3.0092(5)	9.253(1), 12.303(2), 3.0256(5)	9.391(1), 12.303(1), 3.069(6)
$V, \text{ \AA}^3$	341.48(9)	344.43(9)	354.69(8)

Таблица 4. Распределение катионов по позициям, заселенности и средние длины связей в азопроите, людовигите и вонсените

Table 4. Cation distribution, site occupancies and average bond length values of azoproteite, ludwigite and vonsenite

Позиция, средняя длина связи, \AA	Азопроит (Biryukov et al., 2022)	Людовигит (Biryukov et al., 2023)	Вонсенит (Biryukov et al., 2020)
$M(1) (2a)$	Mg	Mg	Fe^{2+} , Mg
Заселенность	1	1	0.76, 0.24
$\langle M(1)-O \rangle_6$	2.08	2.09	2.13
$M(2) (2d)$	Mg	Fe^{2+} , Mg	$Fe^{2.5+}$
Заселенность	1	0.52, 0.48	1
$\langle M(2)-O \rangle_6$	2.08	2.09	2.09
$M(3) (4g)$	Mg, Fe^{2+}	Mg, Fe^{2+}	Fe^{2+} , Mg
Заселенность	0.95, 0.05	0.98, 0.02	0.77, 0.23
$\langle M(3)-O \rangle_6$	2.09	2.09	2.13
$M(4) (4h)$	Fe^{3+} , Ti^{4+} , Mg, Al	Fe^{3+} , Al, Mg	Fe^{3+}
Заселенность	0.4, 0.3, 0.2, 0.1	0.90, 0.08, 0.02	1
$\langle M(4)-O \rangle_6$	2.04	2.04	2.06
$\langle M-O \rangle_6$	2.07	2.08	2.10

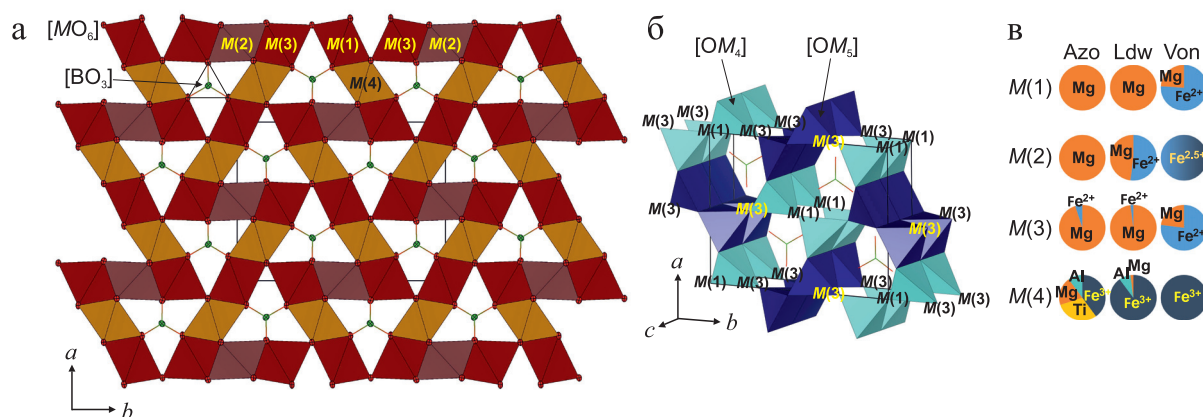


Рис. 2. Кристаллическая структура изученных оксоборатов группы людвигита, представленная в катионо- (а) и оксоцентрированных (б) полиэдрах, графическое представление заселенностей позиций катионами металлов (в).

Fig. 2. The crystal structure of studied oxoborates of the ludwigite group represented in terms of the cation- (a) and oxo (b)-centered polyhedra, graphical representation of site occupancies (в).

фаз гематита, варвикита и магнетита. Температуры появления интенсивных пиков этих фаз на рентгенограммах людвигита составляют 700 К (гематит), 1033 К (варвикит) и 1213 К (магнетит), вонсенита – 610 К (гематит), 900 К (варвикит) и 1033 К (магнетит). С дальнейшим повышением температуры фаза вонсенита практически исчезает, людвигита – частично сохраняется. В свою очередь, азопроит не претерпевает твердофазного разложения в исследуемом интервале температур.

На температурных зависимостях параметров ячейки вонсенита и людвигита при температурах >500 и >600 К соответственно наблюдаются некоторые аномалии, связанные с частичным окислением ионов Fe²⁺ до Fe³⁺ (рис. 3).

На рис. 4 для компонент мёссбауэровских спектров людвигита и вонсенита приведены температурные зависимости изомерного сдвига – параметра, наиболее чувствительного к изменению степени окисления ионов железа. Выше 600 К в мёссбауэровском спектре людвигита наблюдалось возникновение новой дублетной компоненты Fe³⁺, относительная площадь которой увеличивалась с повышением температуры, в то же время относительная площадь дублета Fe²⁺ уменьшалась. Такое изменение состава образца необратимо, и спектр, снятый при комнатной температуре после высокотемпературных измерений, описывался тремя компонентами. Изменения, наблюдаемые в мёссбауэровском спектре при температурах >600 К, связаны с частичным окислением ионов Fe²⁺ в позиции M(2), что видно по приведенным на рис. 4а значениям изомерного сдвига для третьей компоненты.

В вонсените для двух компонент, значения которых характерны для атомов Fe²⁺, заселяющих позиции M(1) и M(3), отчетливо видно резкое умень-

шение значений изомерного сдвига при температуре ≈500 К (см. рис. 4б), что связано с окислением ионов Fe²⁺ до Fe³⁺. При дальнейшем повышении температуры эти компоненты приобретают значения, характерные для атомов Fe³⁺.

Ввиду предварительно оцененной по данным терморентгенографии высокой температуры частичного окисления Fe²⁺ → Fe³⁺ спектры образца азопроита, как не подвергавшегося выдержке при высоких температурах, так и впоследствии прокаленного при 1000 К в течение 1 ч на воздухе, были измерены при комнатной температуре. Обнаружено, что в спектре прокаленного образца исчезает дублет Fe²⁺ и появляется новый дублет Fe³⁺, в то время как остальные дублеты Fe³⁺ практически не изменяются. Окисление ионов Fe²⁺ наблюдалось в позиции M(3). По данным терморентгенографии, в азопроите не образовывалось каких-либо фаз при повышении температуры, однако на температурных зависимостях параметров ячейки точка излома составила 873 К (см. рис. 3в). При сопоставлении данных терморентгенографии и мёссбауэровской спектроскопии температура частичного окисления в азопроите была оценена как 873 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассуждая о протекающем при изменении температуры в минералах окислении Fe²⁺ до Fe³⁺ и связанных с ним термической стабильности, процессов твердофазного разложения и образования новых фаз, логично предположить, что должна наблюдаться зависимость от химического состава. Так, азопроит является самым тугоплавким минералом среди исследованных ($T_{пл} > 1650$ К), что, в свою очередь, обусловлено высоким содержа-

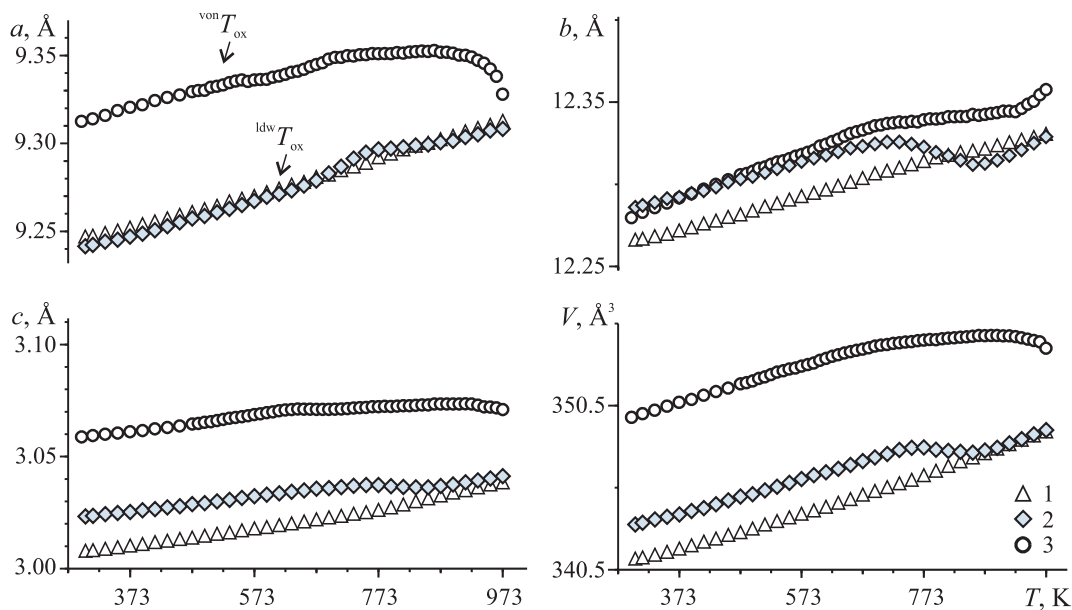


Рис. 3. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки азопроита (1), людовигита (2) и вонсенита (3).

Fig. 3. Temperature dependencies of unit cell parameters of azoproite (1), ludwigite (2) and vonsenite (3).

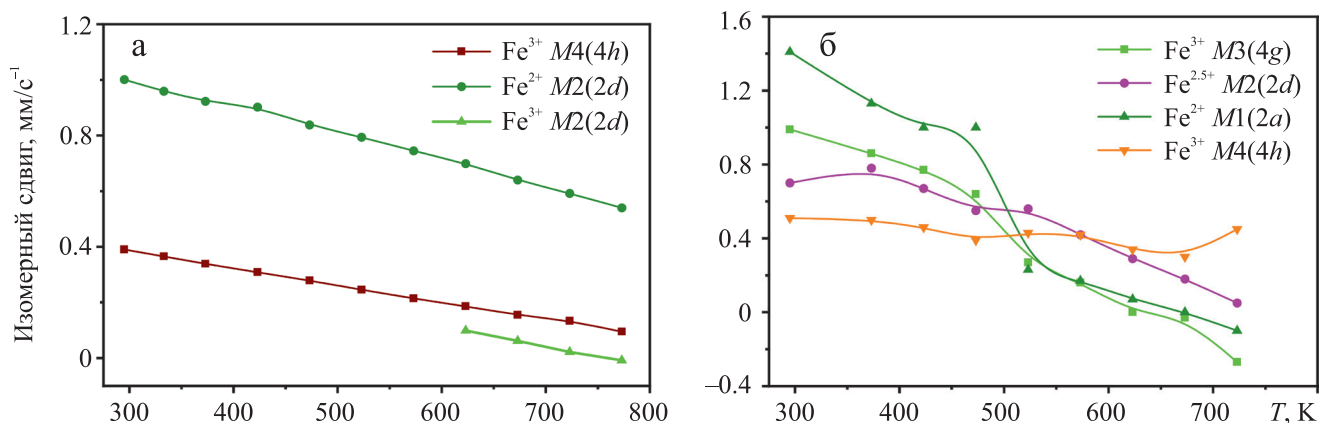


Рис. 4. Температурные зависимости изомерного сдвига людовигита (а) и вонсенита (б).

Fig. 4. Temperature dependencies of isomer shift of ludwigite (a) and vonsenite (б).

ем титана и магния в химическом составе азопроита по сравнению с людовигитом и вонсенитом (см. табл. 2). Самое низкое, практически примесное содержание Fe^{2+} приводит к тому, что процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} в азопроите сопровождается лишь незначительными отклонениями в температурных зависимостях параметров элементарной ячейки в диапазоне температур 873–1000 K и не вызывает разложения фазы азопроита, стабилизация которой, вероятно, происходит за счет перераспределения катионов и (или) возникновения дефектов в структуре. Термическое поведение вонсенита и людовигита имеет сходные черты. Содержание

FeO в вонсените примерно в пять раз больше, чем в людовигите (см. табл. 2), что обуславливает более низкие температуры плавления, начала окисления и связанного с ним последующего твердофазного разложения. Температура плавления вонсенита является наименьшей ($T_{\text{пл}} = 1571$ K) среди изученных оксоборатов. Людовигит плавится при температурах >1582 K, что, вероятно, связано с высоким содержанием магния в минерале. Процесс окисления в этих минералах сопровождается уменьшением параметров элементарной ячейки при изменении температуры, что связано с меньшим ионным радиусом Fe^{3+} по сравнению с Fe^{2+} . С даль-

нейшим ростом температуры происходит твердофазное разложение с поэтапным образованием гематита, варвикита и магнетита. Температуры окисления и этапов твердофазного разложения в вонсените примерно на 100 К ниже, чем в людвигите. Слабая степень анизотропии термического расширения характерна для изученных минералов в широком интервале температур (табл. 5). В целом коэффициенты объемного термического расширения при комнатной температуре различаются незначительно в людвигите ($\alpha_v = 25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и азопроите ($\alpha_v = 28 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), хотя и несколько больше для последнего, что может быть связано с большим суммарным содержанием низкозарядных катионов. В вонсените объемный коэффициент имеет наибольшее значение ($\alpha_v = 33 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что, в свою очередь, связано с самым высоким содержанием Fe^{2+} . В диапазоне температур от 293 до 500 К как линейные, так и объемный коэффициенты термического расширения вонсенита уменьшаются. Людвигит и азопроит испытывают положительное расширение в указанном интервале температур в связи с тем, что окисление происходит при более высоких температурах.

Наиболее интенсивно кристаллическая структура трех изученных минералов с ростом температуры расширяется вдоль оси *c*, наименее интенсивно – в перпендикулярной данной оси плоскости *ab*. Такой характер термического расширения объясняется нахождением в плоскости *ab* изолированных

борокислородных треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$ с жесткими связями В–О, что согласуется с принципами термосталлохимии боратов с треугольными радикалами (Bubnova, Filatov, 2013) (рис. 5). Степень анизотропии расширения в людвигите выше, чем в азопроите, что может быть связано с наличием в последнем титана, который формирует более короткие и прочные связи Ti–O, обеспечивающие дополнительную жесткость каркасу. Характер термического расширения вонсенита отличается от описанного для азопроита и людвигита. Так, для вонсенита характерно затухание термического расширения вдоль осей *a* и *b*, что можно объяснить высоким содержанием Fe^{2+} в минерале, которое с ростом температуры окисляется до Fe^{3+} , что, в свою очередь, приводит к уменьшению соответствующих длин связей $M(1)\text{--O}$ и $M(3)\text{--O}$.

Расширение можно описать и с позиций кристаллохимии соединений с оксоцентрированными полиэдрами. Так, слабая степень анизотропии расширения в плоскости *ab* объясняется практически перпендикулярным по отношению друг к другу расположением двойных цепочек, сложенных тетраэдрами $[\text{OM}_4]^{n+}$ и пирамидами $[\text{OM}_5]^{n+}$ (см. рис. 5). При этом максимальное расширение также наблюдается вдоль оси *c*, т. е. перпендикулярно плоскости борокислородных треугольников, заполняющих пустоты каркаса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучены особенности термического поведения трех природных оксоборатов группы людвигита, а именно: азопроита ($\text{Mg}_{1.81}\text{Fe}^{2+}_{0.19}\text{Ti}_{0.26}\text{Mg}_{0.26}\text{Al}_{0.12}\text{O}_{2.00}(\text{BO}_3)$), людвигита ($\text{Mg}_{1.69}\text{Fe}^{2+}_{0.30}\text{Mn}^{2+}_{0.01}\text{O}_{2.00}(\text{Fe}^{3+}_{0.90}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.02}\text{Sn}_{0.01})\text{O}_2(\text{BO}_3)$) и вонсенита ($\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13}\text{O}_{2.00}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})\text{O}_2(\text{BO}_3)$). Все три минерала кристаллизуются в ромбической сингонии, пр. гр. *Pbam*, однако различаются по химическому составу, заполнению катионных позиций и термическому поведению. Во всех исследуемых минералах низкозарядные катионы (Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2.5+}$, Mg^{2+}) стремятся заселять позиции $M(1)\text{--}M(3)$, высокозарядные (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+}) – позиции $M(4)$, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и мёссбауэровской спектроскопии. Среди исследуемых минералов азопроит является наиболее тугоплавким ($T_{\text{пл}} > 1650 \text{ K}$), что связано с высоким содержанием титана и магния в химическом составе. Людвигит плавится при более низких температурах ($T_{\text{пл}} \geq 1582 \text{ K}$), а вонсенит, наиболее обогащенный FeO-компонентой среди исследованных оксоборатов, является наименее тугоплавким ($T_{\text{пл}} = 1571 \text{ K}$). Хотя частичное окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ происходит в азопроите, минерал во всем интервале температур исследования не претерпевает твердофазного разложения за счет самого низ-

Таблица 5. Коэффициенты термического расширения и значения анизотропии расширения ($\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$) азопроита, людвигита и вонсенита при некоторых температурах

Table 5. Thermal expansion coefficients for ludwigite at several temperatures azoproite, ludwigite and vonsenite at several temperatures

$\alpha, 10^6 \text{ K}^{-1}$	<i>T</i> , K			
	293	350	450	500
Азопроит				
α_a	9.51(2)	9.65(1)	9.98(1)	10.16(9)
α_b	5.73(4)	6.01(4)	6.71(3)	7.07(3)
α_c	13.11(5)	13.31(5)	13.86(4)	14.14(3)
α_v	28.4(2)	28.9(2)	30.5(2)	31.4(1)
$\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$	2.3	2.2	2.1	2
Людвигит				
α_a	8.61(3)	8.11(4)	10.58(2)	11.09(1)
α_b	7.59(4)	9.79(5)	8.45(3)	8.73(2)
α_c	9.01(3)	11.49(4)	10.97(2)	11.64(1)
α_v	25.2(8)	29.4(7)	30.1(3)	31.4(4)
$\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$	1.2	1.4	1.3	1.3
Вонсенит				
α_a	11.91(4)	10.74(2)	9.59(1)	8.27(3)
α_b	12.81(7)	11.87(3)	10.93(2)	9.86(5)
α_c	8.32(4)	9.86(2)	11.39(9)	13.14(3)
α_v	33.1(1)	32.5(5)	31.9(2)	31.3(8)
$\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$	1.5	1.2	1.2	1.6

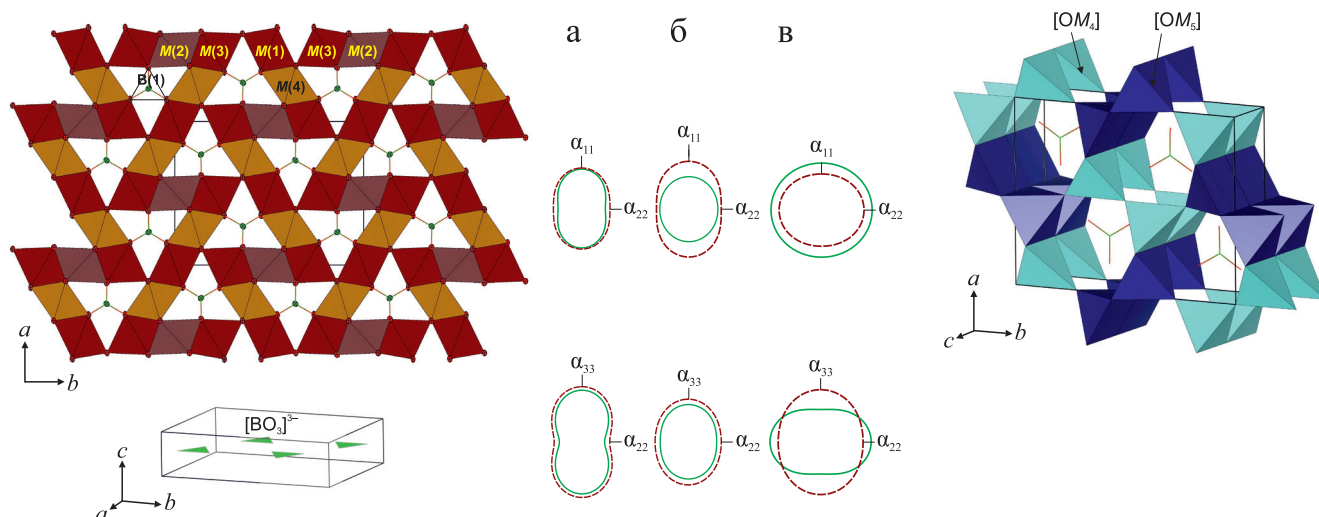


Рис. 5. Сопоставление кристаллической структуры, представленной в катионо- (слева) и оксоцентрированных (справа) полиэдрах, и фигур главных значений тензора термического расширения азопроита (а), людовигита (б) и вонсенита (в).

Зеленой сплошной линией указана температура 293 К, красной пунктирной – 500 К.

Fig. 5. Comparison of the crystal structure represented in terms of cation- (left) and oxo-(right) centered polyhedra and figures of the principal values of the thermal expansion tensor of azoproite (a), ludwigite (б) and vonsenite (в).

Green solid line shows 293 K, red dotted line – 500 K.

кого содержания Fe^{2+} . Людовигит и вонсенит в результате окисления разлагаются с поэтапным образованием фаз гематита, варвикита и магнетита, однако температуры начала окисления и образования этих фаз в людовигите примерно на 100 К выше, чем в вонсените, что является следствием различного содержания FeO -компоненты в минералах (в людовигите – в пять раз меньше, чем в вонсените). Минералы характеризуются слабой степенью анизотропии термического расширения, основной вклад в которую обусловлен предпочтительной ориентировкой изолированных борокислородных треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$. Так, максимальное расширение наблюдается вдоль оси c , т. е. перпендикулярно плоскости борокислородных треугольников, минимальное – в плоскости ab . Слабую степень анизотропии расширения в плоскости ab можно также объяснить практически перпендикулярным по отношению друг к другу расположением двойных цепочек, сложенных оксоцентрированными тетраэдрами $[\text{OM}_4]^{n+}$ и пирамидами $[\text{OM}_5]^{n+}$. По значению объемного коэффициента термического расширения α_v (при 293 К) минералы располагаются следующим образом: людовигит ($\alpha_v = 25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), азопроит ($\alpha_v = 28 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и вонсенит ($\alpha_v = 33 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что связано с тем, что в людовигите наблюдается наибольшее содержание Fe^{3+} , в азопроите – значения α_v хоть и сопоставимы с людовигитом (как и средние длины связей), но несколько выше за счет высокого содержания катионов Mg и Fe^{2+} и

более низкого содержания высокочargedных катионов, таких как Fe^{3+} и Ti^{4+} , вонсенит же значительно обогащен Fe^{2+} и характеризуется наибольшими значениями средних длин связей, которые определяют наибольшее значение объемного коэффициента термического расширения при комнатной температуре. Полученные в работе данные о происходящих при изменении температуры процессах окисления железа, твердофазного разложения и термического поведения в исследованных минералах могут оказаться полезными для понимания процессов, происходящих в глубинных и приповерхностных условиях Земли, а также для объяснения этапов и механизмов образования минералов, слагаемых ими горных пород и месторождений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров С.М. (1976) Магнезиально-железистые бораты, их природные модификации и аналоги. *Тр. Минералог. музея им. А.Е. Ферсмана*, **25**, 3-26.
- Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К. (2023) Анизотропия термического расширения варвикита. *Физика и химия стекла*, **49**(5), 538-545. <https://doi.org/10.31857/S0132665123600231>
- Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Сидоров Е.Г. (2021) Людовигит и юаньфулит из фумарольных эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка). *Зан. Рос. минералог. об-ва*, **150**(6), 67-87. <https://doi.org/10.31857/S0869605521060022>
- Конев А.А., Лебедева В.С., Кашаев А.А., Ущаповская З.Ф.

- (1970) Азопроит – новый минерал из группы людвигита. *Зап. Всесоюз. минералог. об-ва*, **99**(2), 225-231.
- Кривовичев С.В., Филатов С.К., Семенова Т.Ф. (1998) Типы катионных комплексов на основе оксоцентрированных тетраэдров $[OM_4]$ в кристаллических структурах неорганических соединений. *Усп. химии*, **67**(2), 155-174. <https://doi.org/10.1070/RC1998v-067n02ABEH000287>
- Bachechi F., Federico M., Fornaseri M. (1966) La ludwigite ei minerali che l'accompagnano nelle geodi delle "pozzolane nere" di Corcolle (Tivoli, Colli Albani). *Periodico di Mineralogia*, **35**, 975-1022. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.031>
- Bezmaternykh L.N., Kolesnikova E.M., Eremin E.V., Sofronova S.N., Volkov N.V., Molokeev M.S. (2014) Magnetization pole reversal of ferrimagnetic ludwigites $Mn_{3-x}Ni_xBO_5$. *J. Magn. Magn. Mat.*, **364**, 55-59. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.031>
- Bezmaternykh L., Moshkina E., Eremin E., Molokeev M., Volkov N., Seryotkin Y. (2015) Spin-Lattice Coupling and Peculiarities of Magnetic Behavior of Ferrimagnetic Ludwigites $Mn_{0.5}^{2+}M_{1.5}^{2+}Mn^{3+}BO_5$ ($M = Cu, Ni$). *Solid State Phenomena*, **233-234**, 133-136. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.233-234.133>
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Shablinskii A.P., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. (2020) Investigation of thermal behavior of mixed-valent iron borates vonsenite and hulsite containing $[OM_4]^{n+}$ and $[OM_5]^{n+}$ oxocentred polyhedra by in situ high-temperature Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis. *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mater.*, **B76**(4), 543-553. <https://doi.org/10.1107/S2052520620006538>
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A., Shablinskii A.P., Yusupov R.V., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Filatov S.K., Avdonteceva M.S., Pekov I.V. (2021) Low-temperature investigation of natural iron-rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions. *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mat.*, **B77**, 1021-1034. <https://doi.org/10.1107/S2052520621010866>
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O., Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Ugol'kov V.L., Filatov S.K., Pekov I.V. (2023) Crystal structure refinement, low- and high-temperature X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study of the oxoborate ludwigite from the Iten'yurginskoe deposit. *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mat.*, **B79**, 368-379. <https://doi.org/10.1107/S2052520623006455>
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O., Shablinskii A.P., Cherosov M.A., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. (2022) X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study of oxoborate azoproite $(Mg, Fe^{2+})_2(Fe^{3+}, Ti, Mg, Al)O_2(BO_3)$: an *in situ* temperature-dependent investigation ($5 \leq T \leq 1650$ K). *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mat.*, **B78**, 809-816. <https://doi.org/10.1107/S2052520622009349>
- Bloise A., Barrese E., Apollaro C., Miriello D. (2010) Synthesis of ludwigite along the Mg_2FeBO_5 - Mg_2AlBO_5 join. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, **187**(2), 217-223. <https://doi.org/10.1127/0077-7757/2010/0175>
- Blum K., Muller-Buschbaun H. (1989) Eine neue Verbindung vom $M_2TiB_2O_{10}$ -Typ mit geordneter Metallverteilung: $NiSnB_2O_{10}$. *Monatshefte für Chemie*, **120**, 85-89.
- Bubnova R.S., Filatov S.K. (2013) High-Temperature borate crystal chemistry. *Z. Kristallogr. Cryst. Mat.*, **228**, 395-428. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1646>
- Burns P.C., Cooper M.A., Hawthorne F.C. (1994) Jahn-Teller distorted $Mn^{3+}O_6$ octahedra in fredrikssonite, the fourth polymorph of $Mg_2Mn^{3+}(BO_3)_2O_2$. *Canad. Miner.*, **32**(2), 397-403.
- Chaplygin I.V., Yudovskaya M.A., Pekov I.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Vigasina M.F., Pushcharovskiy D.Y., Belakovskiy D.I., Griboedova I.G., Kononkova N.N., Rassulov V.A. (2016) Marinaite IMA 2016-021. *CNMNC Newslett. No. 32, Miner. Magaz.*, **80**, 915-922.
- Damay F., Sottmann J., Fauth F., Suard E., Maignan A., Martin C. (2021) High temperature spin-driven multiferroicity in ludwigite chromocuprate Cu_2CrBO_5 . *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 192903. <https://doi.org/10.1063/5.0049174>
- Damay F., Sottmann J., Lainé F., Chaix L., Poienar M., Beran P., Elkaim E., Fauth F., Nataf L., Guesdon A., Maignan A., Martin C. (2020) Magnetic phase diagram for $Fe_{3-x}Mn_xBO_5$. *Phys. Rev. B*, **101**, 094418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.094418>
- De Waal S.A., Viljoen E.A., Calk L.C. (1974) Nickel minerals from Barberton, South Africa: VII. Bonaccordite, the nickel analogue of ludwigite. *Transact. Geol. Soc. South Africa*, **77**(3), 373-375.
- Dunn P.J., Peacor D.R., Simmons W.B., Newbury D. (1983) Fredrikssonite, a new member of the pinakiolite group, from Långban, Sweden. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, **105**(4), 335-340. <https://doi.org/10.1080/11035898309454571>
- Eakle A.S. (1920) Vonsenite. A preliminary note on a new mineral. *Amer. Miner.: J. Earth Planet. Mat.*, **5**(8), 141-143.
- Fernandes J.C., Guimarães R.B., Continentino M.A., Borges H.A., Sulpice A., Tholence J.-L., Siqueira J.L., Zawislak L.I., da Cunha J.B.M., dos Santos C.A. (1998) Magnetic interactions in the ludwigite $Ni_2FeO_2BO_3$. *Phys. Rev. B*, **58**(1), 287-292. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.287>
- Freitas D.C., Guimarães R.B., Sanchez D.R., Fernandes J.C., Continentino M.A., Ellena J., Kitada A., Kageyama H., Matsuo A., Kindo K., Eslava G.G., Ghivelder L. (2010) Structural and magnetic properties of the oxyborate $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$. *Phys. Rev. B*, **81**, 024432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.024432>
- Grew E.S., Anovitz L.M. (1996) Mineralogy, petrology and geochemistry of boron. *Rev. Miner.*, **33**, 862.
- Heringer M.A.V., Freitas D.C., Mariano D.L., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sánchez D.R. (2019) Structural and magnetic properties of the $Ni_5Ti(O_2BO_3)_2$ ludwigite. *Phys. Rev. Mat.*, **3**, 064412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.094402>
- Heringer M.A.V., Mariano D.L., Freitas D.C., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sanchez D.R. (2020) Spin-glass behavior in $Co_3Mn_3(O_2BO_3)_2$ ludwigite with weak disorder. *Phys. Rev. Mat.*, **4**, 094402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.064412>
- Ivanova N.B., Kazak N.V., Knyazev Yu.V., Velikanov D.A.,

- Bezmaternykh L.N., Ovchinnikov S.G., Vasil'ev A.D., Platonov M.S., Bartolomé J., Patrino G.S. (2011) Crystal Structure and Magnetic Anisotropy of Ludwigite $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$. *J. Exp. Theor. Phys.*, **113**(6), 1015-1024. <https://doi.org/10.1134/S1063776111140172>
- Ivanova N.B., Platonov M.S., Knyazev Yu.V., Kazak N.V., Bezmaternykh L.N., Eremin E.V., Vasiliev A.D. (2012) Spin-glass magnetic ordering in $\text{CoMgGaO}_2\text{BO}_3$ ludwigite. *Low Temp. Phys.*, **38**, 172. <https://doi.org/10.1063/1.3679627>
- Ivanova N.B., Vasil'ev A.D., Velikanov D.A., Kazak N.V., Ovchinnikov S.G., Petrakovski G.A., Rudenko V.V. (2007) Magnetic and Electrical Properties of Cobalt Oxyborate Co_3BO_5 . *Phys. Solid State*, **49**(4), 651-653. <https://doi.org/10.1134/S1063783407040087>
- Kumar J., Deepak J.M., Bhattacharyya A., Nair S. (2020) Investigations of the heterometallic ludwigite Ni_2AlBO_5 . *J. Phys.: Condens. Matter*, **32**, 065601.
- Kumar J., Panja S.N., John D., Bhattacharyya A., Nigam A.K., Nair S. (2017) Reentrant superspin glass state and magnetization steps in the oxyborate Co_2AlBO_5 . *Phys. Rev. B*, **95**, 144409.
- Li H.K., Wang L., Cai G.M., Fan J.J., Fan X., Jin Z.P. (2013) Synthesis and crystal structure of a novel ludwigite borate: Mg_2InBO_5 . *J. Alloy. Comp.*, **575**, 104-108.
- Mariano D.L., Heringer M.A.V., Freitas D.C., Andrade V.M., Saitovitch E.B., Continentino M.A., Ghivelder L., Passamani E.C., Sánchez D.R. (2021) Metamagnetic transitions induced by doping with non-magnetic 4+ ions in ludwigites $\text{Co}_5\text{A}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ (A = Zr and Hf). *J. Alloy. Comp.*, **890**, 161717.
- Martin C., Maignan A., Guesdon A., Lainé F., Lebedev O.I. (2017) Topochemical Approach for Transition-Metal Exchange Assisted by Copper Extrusion: from Cu_2FeBO_5 to Fe_3BO_5 . *Inorg. Chem.*, **56**(5), 2375-2378.
- Medrano C.P.C., Freitas D.C., Passamani E.C., Pinheiro C.B., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sanchez D.R. (2017) Field-induced metamagnetic transitions and two-dimensional excitations in ludwigite $\text{Co}_{4.76}\text{Al}_{1.24}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. *Phys. Rev. B*, **95**, 214419.
- Medrano C.P.C., Freitas D.C., Sanchez D.R., Pinheiro C.B., Eslava G.G., Ghivelder L., Continentino M.A. (2015) Nonmagnetic ions enhance magnetic order in the ludwigite $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. *Phys. Rev. B*, **91**, 054402.
- Mir M., Janczak J., Mascarenhas Y.P. (2006) X-ray diffraction single-crystal structure characterization of iron ludwigite from room temperature to 15 K. *J. Appl. Cryst.*, **39**, 42-45.
- Moshkina E.M., Gavrilova T.P., Gilmudinov I.F., Kiiamov A.G., Eremina R.M. (2020) Flux Crystal Growth of Cu_2GaBO_5 and Cu_2AlBO_5 . *J. Cryst. Growth*, **545**, 125723.
- Moshkina E., Ritter C., Eremin E., Sofronova S., Kartashev A., Dubrovskiy A., Bezmaternykh L. (2017) Magnetic structure of Cu_2MnBO_5 ludwigite: thermodynamic, magnetic properties and neutron diffraction study. *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**, 245801.
- Moshkina E., Sofronova S., Veligzhanin A., Molokeev M., Nazarenko I., Eremin E., Bezmaternykh L. (2016) Magnetism and structure of Ni_2MnBO_5 ludwigite. *J. Magn. Magn. Mat.*, **402**, 69-75.
- Norrestam R., Nielsen K., Sotofte I., Thorup N. (1989) Structural investigation of two synthetic oxyborates: The mixed magnesium-manganese and the pure cobalt ludwigites, $\text{Mg}_{1.93(2)}\text{Mn}_{1.07(2)}\text{O}_2\text{BO}_3$ and $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. *Zeitschrift für Kristallographie*, **189**, 33-41.
- Norrestam R., Dahl S., Bovin J.-O. (1989) The crystal structure of magnesium-aluminium ludwigite, $\text{Mg}_{2.11}\text{Al}_{0.31}\text{Fe}_{0.53}\text{Ti}_{0.05}\text{Sb}_{0.01}\text{BO}_5$, a combined single crystal X-ray and HREM study. *Zeitschrift für Kristallographie*, **187**, 201-211.
- Norrestam R., Kritikos M., Nielsen K., Sotofte I., Thorup N. (1994) Structural Characterizations of Two Synthetic Ni-Ludwigites, and Some Semiempirical EHTB Calculations on the Ludwigite Structure Type. *J. Solid State Chem.*, **111**(2), 217-223.
- Pekov I.V., Vakhrusheva N.V., Zubkova N.V., Yapakskurt V.O., Shelukhina Y.S., Erokhin Y.V., Bulakh M.O., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Y. (2021) Savelievaite, IMA 2021-051. *CNMNC Newsl. 63; Mineral. Magaz.*, **85**(6), 910-915.
- Popov D.V., Gavrilova T.P., Gilmudinov I.F., Cherosov M.A., Shustov V.A., Moshkina E.M., Bezmaternykh L.N., Eremina R.M. (2021) Magnetic properties of ludwigite $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_5$. *J. Phys. Chem. Solids*, **148**, 109695.
- Sofronova S.N., Eremin E.V., Moshkina E.M., Selyanina A.V., Bondarenko G.N., Shabanov A.V. (2022) Synthesis, structural and magnetic properties of ludwigite $\text{Mn}_{1.32}\text{Ni}_{0.85}\text{Cu}_{0.83}\text{BO}_5$. *Phys. Solid State*, **64**(11), 1743-1749.
- Stenger C.G., Verschoor G.C., Ijdo D.J. (1973) The crystal structure of $\text{Ni}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$. *Mat. Res. Bull.*, **8**, 1285.
- Tschermak G. (1874) Ludwigit, ein neues Mineral aus dem Banate. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **174**(1), 112-122.
- Utzolino A., Bluhm K. (1996) Neue Einsichten zur Stabilisierung des Hulsit-Strukturtyps am Beispiel von $\text{Mn}^{II}_2\text{Mn}^{III}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ und $\text{Mn}^{II}\text{SrMn}^{III}(\text{BO}_3)\text{O}$. *Z. Naturforsch.*, **51b**, 1433-1438.

REFERENCES

- Aleksandrov S.M. (1976) Magnesium-iron borates, its natural modifications and analogues. *Trudy Mineralogicheskogo Muzeia im. A.E. Fersmana*, **25**, 3-26. (In Russ.)
- Bachechi F., Federico M., Fornaseri M. (1966) La ludwigite ei minerali che l'accompagnano nelle geodi delle "poz-zolane nere" di Corcolle (Tivoli, Colli Albani). *Periodico di Mineralogia*, **35**, 975-1022. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.031>
- Bezmaternykh L.N., Kolesnikova E.M., Eremin E.V., Sofronova S.N., Volkov N.V., Molokeev M.S. (2014) Magnetization pole reversal of ferrimagnetic ludwigites $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{BO}_5$. *J. Magn. Magn. Mat.*, **364**, 55-59. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.031>
- Bezmaternykh L., Moshkina E., Eremin E., Molokeev M., Volkov N., Seryotkin Y. (2015) Spin-Lattice Coupling and Peculiarities of Magnetic Behavior of Ferrimagnetic Ludwigites $\text{Mn}_{0.5}^{2+}\text{M}_{1.5}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{BO}_5$ (M = Cu, Ni). *Solid State Phenomena*, **233-234**, 133-136. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.233-234.133>
- Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Filatov S.K. (2023) Anisotropy of Thermal Expansion of Oxoborate Warwickite. *Glass Physics and Chemistry*, **49**(5), 514-519 (translated from *Phizika i khimiya stekla*, **49**(5), 538-545). doi.org/10.1134/s1087659623600503
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Bubnova R.S., Vagizov F.G.,

- Shablinskii A.P., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. (2020) Investigation of thermal behavior of mixed-valent iron borates vonsenite and hulsite containing $[OM_4]^{n+}$ and $[OM_5]^{n+}$ oxocentred polyhedra by in situ high-temperature Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis. *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mater.*, **B76**(4), 543-553. <https://doi.org/10.1107/S2052520620006538>
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A., Shablinskii A.P., Yusupov R.V., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Filatov S.K., Avdontceva M.S., Pekov I.V. (2021) Low-temperature investigation of natural iron-rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions. *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mater.*, **B77**, 1021-1034. <https://doi.org/10.1107/S2052520621010866>
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O., Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Ugol'kov V.L., Filatov S.K., Pekov I.V. (2023) Crystal structure refinement, low- and high-temperature X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study of the oxoborate ludwigite from the Iten'yurginskoe deposit. *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mater.*, **B79**, 368-379. <https://doi.org/10.1107/S2052520623006455>
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O., Shablinskii A.P., Cherosov M.A., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. (2022) X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study of oxoborate azoproite $(Mg, Fe^{2+})_2(Fe^{3+}, Ti, Mg, Al)O_2(BO_3)$: an *in situ* temperature-dependent investigation ($5 \leq T \leq 1650$ K). *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mater.*, **B78**, 809-816. <https://doi.org/10.1107/S2052520622009349>
- Bloise A., Barrese E., Apollaro C., Miriello D. (2010) Synthesis of ludwigite along the Mg_2FeBO_5 - Mg_2AlBO_5 join. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, **187**(2), 217-223. <https://doi.org/10.1127/0077-7757/2010/0175>
- Bluhm K., Muller-Buschbaun H. (1989) Eine neue Verbindung vom $M_2TiB_2O_{10}$ -Typ mit geordneter Metallverteilung: $Ni_2SnB_2O_{10}$. *Monatshefte für Chemie*, **120**, 85-89.
- Bubnova R.S., Filatov S.K. (2013) High-Temperature borate crystal chemistry. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, **228**, 395-428. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1646>
- Bulakh M.O., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. (2021) Ludwigite and Yuanfuliite from Fumarolic Exhalations of the Tolbachik Volcano (Kamchatka, Russia). *Zapiski Ros. Mineralog. Obshchestva*, **150**(6), 67-87. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0869605521060022>
- Burns P.C., Cooper M.A., Hawthorne F.C. (1994) Jahn-Teller distorted $Mn^{3+}O_6$ octahedra in fredrikssonite, the fourth polymorph of $Mg_2Mn^{3+}(BO_3)O_2$. *Canad. Miner.*, **32**(2), 397-403.
- Chaplygin I.V., Yudovskaya M.A., Pekov I.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Vigasina M.F., Pushcharovsky D.Y., Belakovskiy D.I., Griboedova I.G., Kononkova N.N., Rassulov V.A. (2016) Marinaite IMA 2016-021. *CNMNC Newslett. No. 32, Miner. Magaz.*, **80**, 915-922.
- Damay F., Sottmann J., Fauth F., Suard E., Maignan A., Martin C. (2021) High temperature spin-driven multiferroicity in ludwigite chromocuprate Cu_2CrBO_5 . *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 192903. <https://doi.org/10.1063/5.0049174>
- Damay F., Sottmann J., Lainé F., Chaix L., Poienar M., Beran P., Elkaim E., Fauth F., Nataf L., Guesdon A., Maignan A., Martin C. (2020) Magnetic phase diagram for $Fe_{3-x}Mn_xBO_5$. *Phys. Rev. B*, **101**, 094418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.094418>
- De Waal S.A., Viljoen E.A., Calk L.C. (1974) Nickel minerals from Barberton, South Africa: VII. Bonaccordite, the nickel analogue of ludwigite. *Transact. Geol. Soc. South Africa*, **77**(3), 373-375.
- Dunn P.J., Peacor D.R., Simmons W.B., Newbury D. (1983) Fredrikssonite, a new member of the pinakiole group, from Långban, Sweden. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, **105**(4), 335-340. <https://doi.org/10.1080/1103589830945471>
- Eakle A.S. (1920) Vonsenite. A preliminary note on a new mineral. *Amer. Miner.: J. Earth Planet. Mater.*, **5**(8), 141-143.
- Fernandes J.C., Guimarães R.B., Continentino M.A., Borges H.A., Sulpice A., Tholence J.-L., Siqueira J.L., Zawislak L.I., da Cunha J.B.M., dos Santos C.A. (1998) Magnetic interactions in the ludwigite $Ni_2FeO_2BO_3$. *Phys. Rev. B*, **58**(1), 287-292. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.287>
- Freitas D.C., Guimarães R.B., Sanchez D.R., Fernandes J.C., Continentino M.A., Ellena J., Kitada A., Kageyama H., Matsuo A., Kindo K., Eslava G.G., Ghivelder L. (2010) Structural and magnetic properties of the oxyborate $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$. *Phys. Rev. B*, **81**, 024432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.024432>
- Grew E.S., Anovitz L.M. (1996) Mineralogy, petrology and geochemistry of boron. *Rev. Miner.*, **33**, 862.
- Heringer M.A.V., Freitas D.C., Mariano D.L., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sánchez D.R. (2019) Structural and magnetic properties of the $Ni_5Ti(O_2BO_3)_2$ ludwigite. *Phys. Rev. Mater.*, **3**, 064412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.094402>
- Heringer M.A.V., Mariano D.L., Freitas D.C., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sanchez D.R. (2020) Spin-glass behavior in $Co_3Mn_3(O_2BO_3)_2$ ludwigite with weak disorder. *Phys. Rev. Mater.*, **4**, 094402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.064412>
- Ivanova N.B., Kazak N.V., Knyazev Yu.V., Velikanov D.A., Bezmaternykh L.N., Ovchinnikov S.G., Vasil'ev A.D., Platunov M.S., Bartolomé J., Patrino G.S. (2011) Crystal Structure and Magnetic Anisotropy of Ludwigite $Co_2FeO_2BO_3$. *J. Exp. Theor. Phys.*, **113**(6), 1015-1024. <https://doi.org/10.1134/S1063776111140172>
- Ivanova N.B., Platunov M.S., Knyazev Yu.V., Kazak N.V., Bezmaternykh L.N., Eremin E.V., Vasiliev A.D. (2012) Spin-glass magnetic ordering in $CoMgGaO_2BO_3$ ludwigite. *Low Temp. Phys.*, **38**, 172. <https://doi.org/10.1063/1.3679627>
- Ivanova N.B., Vasil'ev A.D., Velikanov D.A., Kazak N.V., Ovchinnikov S.G., Petrakovski G.A., Rudenko V.V. (2007) Magnetic and Electrical Properties of Cobalt Oxyborate Co_3BO_5 . *Phys. Solid State*, **49**(4), 651-653. <https://doi.org/10.1134/S1063783407040087>
- Konev A.A., Lebedeva V.S., Kashaev A.A., Ushchapovskaya Z.F. (1970) Azoproite – a new mineral of the ludwigite group. *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, **99**(2), 225-231. (In Russ.)
- Krivovichev S.V., Filatov S.K., Semenova T.F. (1998) Types of cationic complexes based on oxocentred tetrahedra $[OM_4]$ in the crystal structures of inorganic com-

- pounds. *Russ. Chem. Rev.*, **67**(2), 137-155 (translated from *Usp. chimii*, **67**(2), 155-174), doi.org/10.1070/RC1998v067n02ABEH000287
- Kumar J., Deepak J.M., Bhattacharyya A., Nair S. (2020) Investigations of the heterometallic ludwigite Ni_2AlBO_5 . *J. Phys.: Condens. Matter.*, **32**, 065601.
- Kumar J., Panja S.N., John D., Bhattacharyya A., Nigam A.K., Nair S. (2017) Reentrant superspin glass state and magnetization steps in the oxyborate Co_2AlBO_5 . *Phys. Rev. B*, **95**, 144409.
- Li H.K., Wang L., Cai G.M., Fan J.J., Fan X., Jin Z.P. (2013) Synthesis and crystal structure of a novel ludwigite borate: Mg_2InBO_5 . *J. Alloy. Comp.*, **575**, 104-108.
- Mariano D.L., Heringer M.A.V., Freitas D.C., Andrade V.M., Saitovitch E.B., Continentino M.A., Ghivelder L., Passamani E.C., Sánchez D.R. (2021) Metamagnetic transitions induced by doping with non-magnetic 4+ ions in ludwigites $\text{Co}_5\text{A}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ (A = Zr and Hf). *J. Alloy. Comp.*, **890**, 161717.
- Martin C., Maignan A., Guesdon A., Lainé F., Lebedev O.I. (2017) Topochemical Approach for Transition-Metal Exchange Assisted by Copper Extrusion: from Cu_2FeBO_5 to Fe_3BO_5 . *Inorg. Chem.*, **56**(5), 2375-2378.
- Medrano C.P.C., Freitas D.C., Passamani E.C., Pinheiro C.B., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sanchez D.R. (2017) Field-induced metamagnetic transitions and two-dimensional excitations in ludwigite $\text{Co}_{4.76}\text{Al}_{1.24}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. *Phys. Rev. B*, **95**, 214419.
- Medrano C.P.C., Freitas D.C., Sanchez D.R., Pinheiro C.B., Eslava G.G., Ghivelder L., Continentino M.A. (2015) Nonmagnetic ions enhance magnetic order in the ludwigite $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. *Phys. Rev. B*, **91**, 054402.
- Mir M., Janczak J., Mascarenhas Y.P. (2006) X-ray diffraction single-crystal structure characterization of iron ludwigite from room temperature to 15 K. *J. Appl. Cryst.*, **39**, 42-45.
- Moshkina E.M., Gavrilova T.P., Gilmudinov I.F., Kiiamov A.G., Eremina R.M. (2020) Flux Crystal Growth of Cu_2GaBO_5 and Cu_2AlBO_5 . *J. Cryst. Growth*, **545**, 125723.
- Moshkina E., Ritter C., Eremin E., Sofronova S., Kartashev A., Dubrovskiy A., Bezmaternykh L. (2017) Magnetic structure of Cu_2MnBO_5 ludwigite: thermodynamic, magnetic properties and neutron diffraction study. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **29**, 245801.
- Moshkina E., Sofronova S., Veligzhanin A., Molokeev M., Nazarenko I., Eremin E., Bezmaternykh L. (2016) Magnetism and structure of Ni_2MnBO_5 ludwigite. *J. Magn. Magn. Mat.*, **402**, 69-75.
- Norrestam R., Nielsen K., Sotofte I., Thorup N. (1989) Structural investigation of two synthetic oxyborates: The mixed magnesium-manganese and the pure cobalt ludwigites, $\text{Mg}_{1.93(2)}\text{Mn}_{1.07(2)}\text{O}_2\text{BO}_3$ and $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. *Zeitschrift für Kristallographie*, **189**, 33-41.
- Norrestam R., Dahl S., Bovin J.-O. (1989) The crystal structure of magnesium-aluminium ludwigite, $\text{Mg}_{2.11}\text{Al}_{0.31}\text{Fe}_{0.53}\text{Ti}_{0.05}\text{Sb}_{0.01}\text{BO}_5$, a combined single crystal X-ray and HREM study. *Zeitschrift für Kristallographie*, **187**, 201-211.
- Norrestam R., Kritikos M., Nielsen K., Sotofte I., Thorup N. (1994) Structural Characterizations of Two Synthetic Ni-Ludwigites, and Some Semiempirical EHTB Calculations on the Ludwigite Structure Type. *J. Solid State Chem.*, **111**(2), 217-223.
- Pekov I.V., Vakhrusheva N.V., Zubkova N.V., Yapakskurt V.O., Shelukhina Y.S., Erokhin Y.V., Bulakh M.O., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Y. (2021) Savelievaita, IMA 2021-051. *CNMNC Newslett.* 63; *Mineral. Magaz.*, **85**(6), 910-915.
- Popov D.V., Gavrilova T.P., Gilmudinov I.F., Cherosov M.A., Shustov V.A., Moshkina E.M., Bezmaternykh L.N., Eremina R.M. (2021) Magnetic properties of ludwigite $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_5$. *J. Phys. Chem. Solids*, **148**, 109695.
- Sofronova S.N., Eremin E.V., Moshkina E.M., Selyanina A.V., Bondarenko G.N., Shabanov A.V. (2022) Synthesis, structural and magnetic properties of ludwigite $\text{Mn}_{1.32}\text{Ni}_{0.85}\text{Cu}_{0.83}\text{BO}_5$. *Phys. Solid State*, **64**(11), 1743-1749.
- Stenger C.G., Verschoor G.C., Ijdo D.J. (1973) The crystal structure of $\text{Ni}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$. *Mater. Res. Bull.*, **8**, 1285.
- Tschermak G. (1874) Ludwigit, ein neues Mineral aus dem Banate. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **174**(1), 112-122.
- Utzolino A., Bluhm K. (1996) Neue Einsichten zur Stabilisierung des Hulsit-Strukturtyps am Beispiel von $\text{Mn}^{II}\text{Mn}^{III}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ und $\text{Mn}^{II}\text{SrMn}^{III}(\text{BO}_3)\text{O}$. *Z. Naturforsch.*, **51b**, 1433-1438.