

Уточнение кристаллической структуры кристофшеферита-(Ce) и особенности модулярного строения полисоматической серии чевкинита $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$)

С. М. Аксенов^{1,2}, Е. С. Зарубина¹, Р. К. Расцветаева², Н. В. Чуканов³, М. И. Филина⁴

¹Геологический институт, обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук” (ГИ КНЦ РАН), 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14, e-mail: aks.crys@gmail.com

²НИЦ Курчатовский институт, 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1

³ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1

⁴Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19

Поступила в редакцию 12.12.2023 г., принята к печати 16.01.2024 г.

Объект исследования. Кристаллическая структура кристофшеферита-(Ce) первоначально была уточнена в рамках низкосимметричной пространственной группы $P2_1/m$, которая позволила установить локальные особенности распределения с высокой степенью детализации. В данной работе выполнено повторное уточнение кристаллической структуры кристофшеферита-(Ce) в рамках высокосимметричной пространственной группы $P2_1/a$ с использованием полученного ранее массива дифракционных данных, а также проведен топологический и симметричный анализ (в рамках ОД-теории) представителей группы чевкинита с общей формулой $A_4BC_2D_2(Si_2O_7)_2O_8$. **Материал и методы.** Кристофшеферит-(Ce) найден в эруптивном обломке магматической породы, который был отобран из продуктов вулканической деятельности Лаахерского палеовулкана в Айфеле (Германия). Кристаллическая структура образца изучена методом рентгеноструктурного анализа. **Результаты.** Несмотря на повышение симметрии до пространственной группы $P2_1/a$ по сравнению с ранее полученными данными в рамках $P2_1/m$, основной мотив и характер распределения катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям сохраняется, хотя из-за меньшего числа независимых позиций оно становится менее упорядоченным. Выполненный кристаллохимический анализ структур природных и синтетических представителей группы чевкинита в рамках формализма ОД-теории позволил объединить их в единое ОД-семейство, симметрия которого описывается единым ОД-группоидом. **Выводы.** Топологический анализ минералов группы чевкинита позволил выделить два структурных ОД-подсемейства (чевкинита и перрьерита), а также проанализировать симметрию гипотетических ромбических MDO-политипов.

Ключевые слова: чевкинит, перрьерит, кристофшеферит-(Ce), рентгеноструктурный анализ, ОД-теория, топология, сложность, модулярность, скунерит

Источник финансирования

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-77-10065-П (анализ модулярности и политипии минералов группы чевкинита). Минералогические данные и данные о химическом составе получены в соответствии с темой государственного задания № 124013100858-3. Работа проведена частично в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” (рентгеноструктурный анализ)

Refinement of the crystal structure of christofschäferite-(Ce) and the modular aspect of the chevkinite polysomatic series with the general formula of $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$)

Sergey M. Aksenov^{1,2}, Ekaterina S. Zarubina¹, Ramiza K. Rastsvetaeva², Nikita V. Chukanov³, Maria I. Filina⁴

¹Geological Institute, Separate subdivision of the Federal State Budgetary Institution of Science of the Federal Research Center “Kola Science Center” (GI KSC RAS), 14 Fersman st., 184209 Apatity, Russia, e-mail: aks.crys@gmail.com

Для цитирования: Аксенов С.М., Зарубина Е.С., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Филина М.И. (2024) Уточнение кристаллической структуры кристофшеферита-(Ce) и особенности модулярного строения полисоматической серии чевкинита $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$). *Литосфера*, **24**(2), 264–283. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-264-283>

For citation: Aksenov S.M., Zarubina E.S., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Filina M.I. (2024) Refinement of the crystal structure of christofschäferite-(Ce) and the modular aspect of the chevkinite polysomatic series with the general formula of $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$). *Lithosphere (Russia)*, **24**(2), 264–283. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-264-283>

²NRC Kurchatov Institute, 1 Academician Kurchatov pl., 123182 Moscow, Russia

³Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, RAS, 1 Academician Semenov av., 142432 Chernogolovka, Russia

⁴V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, 19 Kosygin st., 119991 Moscow, Russia

Received 12.12.2023, accepted 16.01.2024

Research subject. The crystal structure of christofschäferite-(Ce) was previously refined in terms of the $P2_1/m$ low-symmetrical space group, which allowed the local features of cationic arrangements to be determined. In this work, we set out to refine the crystal structure of christofschäferite-(Ce) in terms of the $P2_1/a$ high-symmetrical space group based on the previously collected diffraction data. A topology-symmetrical analysis of the members of the chevkinite group with the general formula of $A_4BC_2D_2(Si_2O_7)_2O_8$ was conducted. **Materials and methods.** A magmatic rock sample with christofschäferite-(Ce) inclusions was found in the vicinity of the Laacher See volcano, near Mendig, Eifel Mountains, Rhineland-Palatinate (Rheinland-Pfalz), Germany. The crystal structure was studied using single-crystal X-ray analysis. **Results.** Despite an increase in the symmetry to the $P2_1/a$ space group (in comparison with the previous data with the $P2_1/m$ space group), the main patterns of cation distribution between the octahedral and tetrahedral sites are preserved. However, due to the lower number of cationic sites, this distribution becomes more disordered. Based on a crystal chemical analysis of the crystal structures of natural and synthetic members of the chevkinite group in the framework of the OD theory, it is possible to combine them into a united OD family with the same OD groupoid. **Conclusions.** According to the OD theory, there are two structural OD-subgroups of the chevkinite group (chevkinite and perrierite). The crystal structure and symmetry of possible MDO-polytypes are predicted.

Keywords: chevkinite, perrierite, christofschäferite-(Ce), X ray analysis, OD-theory, topology, complexity, modularity, schoonerite

Funding information

The work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 20-77-10065-II (Analysis of polytypism and modularity of chevkinite group minerals). Mineralogical and chemical data were obtained in accordance with the state task, No. 124013100858-3. The work was carried out partly within the state assignment of NRC "Kurchatov Institute" (X-ray analysis)

Acknowledgements

The authors are grateful to two anonymous reviewers for their valuable comments, as well as to academician S.L. Votyakov for the proposal to prepare an article based on the results reported at the conference "Minerals: structure, properties, research methods" in 2023.

ВВЕДЕНИЕ

Группа чевкинита объединяет природные и синтетические моноклинные диортосиликаты или, точнее, оксосиликаты с Si_2O_7 -диортогруппами, имеющие общую кристаллохимическую формулу $A_4BC_2D_2(Si_2O_7)_2O_8$ (Macdonald et al., 2019), где A – REE^{3+} , Sr, Ca, с координационными числами от 8 до 10; B , C и D – катионы Ti, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zr, Cr^{3+} , Mg, Nb, Mn^{2+} , Al (жирным шрифтом выделены видообразующие компоненты), которые располагаются в $M1$ -4 октаэдрах структуры. Основой кристаллических структур минералов группы чевкинита является микропористый гетерополиэдрический квазикаркас, образованный двумя типами слоев – октаэдрическим слоем рутилового типа $[C_2D_2O_8]$ из $M2$ -4 O_6 октаэдров, центрированных C- и D-катионами (рис. 1а), и гетерополиэдрическим слоем $[B(Si_2O_7)]$ из октаэдров $M1O_6$ и Si_2O_7 диортогрупп (рис. 1б). Крупные каналы структуры, располагающиеся в плоскости гетерополиэдрического слоя, заполнены A-катионами, которые компенсируют общий отрицательный заряд гетерополиэдрического квазикаркаса. В зависимости от особенностей объединения октаэдрического и гетерополи-

эдрического слоев в группе чевкинита выделяются структурные типы чевкинита (рис. 2а) и перрьерита (рис. 2б), различающиеся в первую очередь углом моноклинности. Параметры элементарных ячеек представителей структурного типа чевкинита составляют: $a = 13.37$ – 13.47 , $b = 5.66$ – 5.74 , $c = 11.04$ – 11.28 Å, $\beta = 100.2$ – 100.6° . Параметры элементарных ячеек представителей структурного типа перрьерита лежат в пределах: $a = 13.59$ – 13.70 , $b = 5.61$ – 5.66 , $c = 11.63$ – 11.83 Å, $\beta = 113.3$ – 114.0° . В настоящее время группа чевкинита объединяет 12 самостоятельных минеральных видов и разделяется на две подгруппы (чевкинита и перрьерита) согласно принадлежности их членов к соответствующим структурным типам (табл. 1).

Представители группы чевкинита широко распространены в различных типах пород. Они являются характерными акцессорными минералами высокотемпературных щелочных метасоматитов, связанных с интрузивами карбонатитов, нефелиновых сиенитов, пород ультраосновных-щелочных комплексов, щелочных гранитов, щелочных и кислых вулканитов и многих других (Parodi et al., 1994; Macdonald, Belkin, 2002; Macdonald et al., 2002, 2012, 2019; Spiridonov et al., 2020; Domańska-Siuda

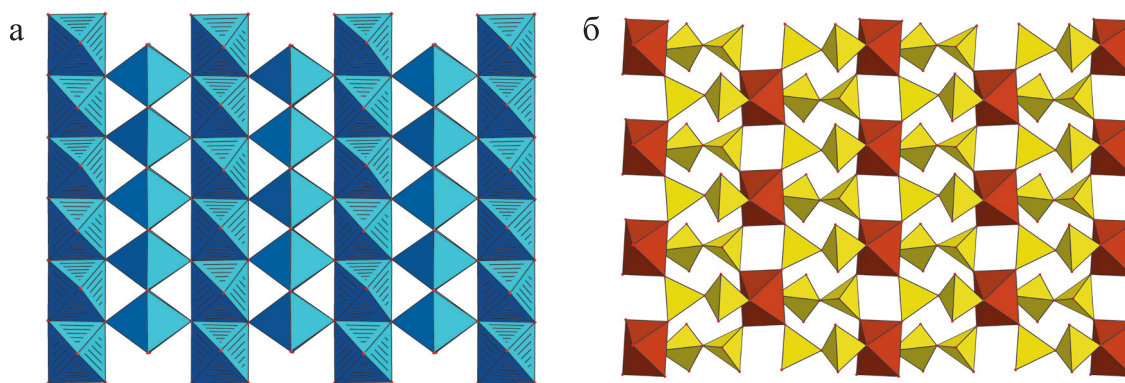


Рис. 1. Два типа слоев в кристаллических структурах представителей группы чевкинита в проекции на плоскость (001).

а – октаэдрический слой рутилового типа с общей формулой $[C_2D_2O_8]$ (C катионы располагаются в $M2O_6$ -октаэдрах с штриховыми гранями, а D катионы – в $M3O_6$ - и $M4O_6$ -октаэдрах с гладкими гранями); б – гетерополиэдрический слой с общей формулой $[B(Si_2O_7)_2]$ (B катионы располагаются в $M1O_6$ -октаэдрах).

Fig. 1. Two types of the layers in the crystal structures of chevkinite-group minerals projected on (001).

а – octahedral layer of rutile type with the general formula $[C_2D_2O_8]$ (where C cations occupy $M2O_6$ -octahedra with the hatching faces and D cations occupy $M3O_6$ - and $M4O_6$ -octahedra with the solid faces); б – heteropolyhedral layer with the general formula $[B(Si_2O_7)_2]$ (where B cations occupy $M1O_6$ -octahedra).

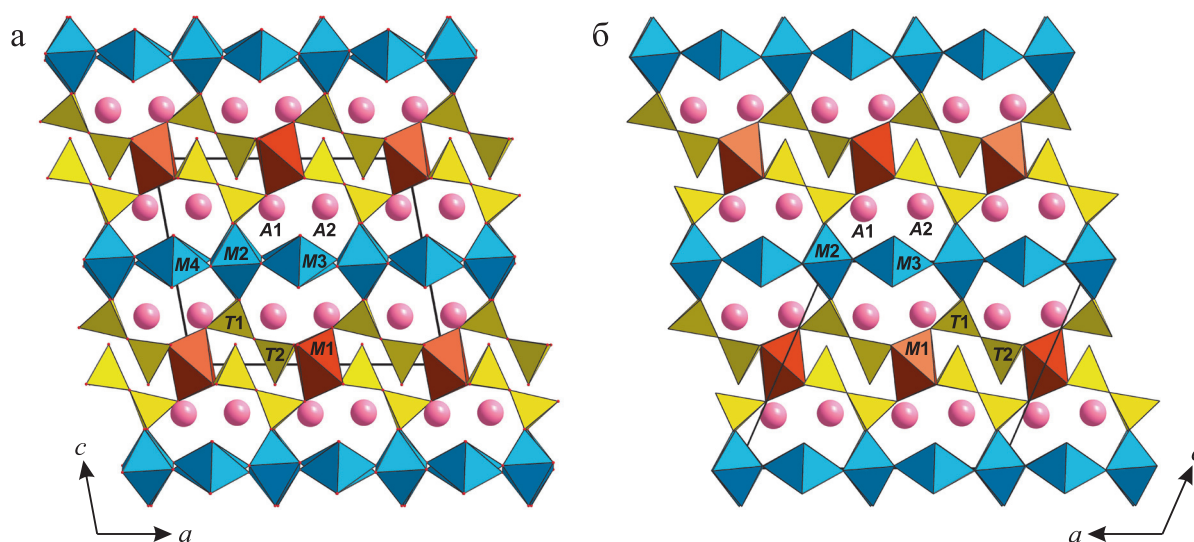


Рис. 2. Общий вид кристаллических структур типа чевкинита (а) и перрьерита (б).

Fig. 2. The general views of the chevkinite (а) and perrierite (б) type structures.

et al., 2022). Кроме того, минералы группы чевкинита встречаются в лунных титанистых базальтах (Muhling et al., 2014).

Рентгеноструктурное изучение редкоземельных минералов группы чевкинита сильно затрудняется тем, что они чаще всего оказываются метамиктными из-за примесного Th, который изоморфно замещает редкоземельные REE-катионы. На основе изучения нематимктных образцов чевкинита-(Ce) была предложена следующая схема изоморфизма:

${}^A(Ca^{2+}, Th^{4+}) + {}^{C,D}Ti^{4+} \leftrightarrow {}^A REE^{3+} + {}^{C,D}(Fe^{3+}, Nb^{5+})$ (Yang et al., 2008). В большинстве описанных до настоящего времени представителей группы чевкинита церий преобладает над другими лантаноидами, а единственным La-доминантным представителем является перрьерит-(La), открытый в молодых эффузивных породах Айфеля (Германия) (Chukanov et al., 20126). При этом среди метамиктных образцов встречаются как Ce-, так и La-доминантные представители. Так, анализ обогащенных лантаном

Таблица 1. Представители группы чевкинита и преобладающие катионы в позициях их кристаллических структур

Table 1. Members of chevkinite group and predominant cations in the crystallographic sites

Подгруппа чевкинита (β = 100.3–100.7°)							Ссылки	
Минерал	А		В	С		D		Пр. гр.
	A1/A3	A2/A4	M1	M2/M2'	M3			
Чевкинит-(Ce)	Ce ₂	Ce ₂	Fe ²⁺	Ti ₂	Ti	Ti	C2/m (или P2 ₁ /a)	(Sokolova et al., 2004; Guowu et al., 2005; Nagashima et al., 2020; Carbonin et al., 2023)
Кристофшеферит-(Ce)	Ce/Ce	Ce/Ce	Mn	Ti/Ti	Ti	Fe ³⁺	P2 ₁ /m	(Chukanov et al., 2012a)
	Ce	Ce	Mn	Ti,Fe ³⁺	Ti,Fe ³⁺	Ti	P2 ₁ /a	Настоящая работа
Деэлюарит-(Ce)*	Ce ₂	Ce ₂	Mg	□ _{1.0} Fe ³⁺ _{1.0}	Fe ³⁺	Fe ³⁺	C2/m	(Holtstam et al., 2017)
Маониупингит-(Ce)	Ce ₂	Ce ₂	Fe ³⁺	Ti ₂	Ti	Ti	C2/m	(Shen et al., 2005)
Дингдаохенгит-(Ce)	Ce ₂	Ce ₂	Ti	Ti ₂	Ti	Fe ²⁺	P2 ₁ /a	(Xu et al., 2008; Касаткин и др., 2015)
Поляковит-(Ce)	Ce ₂	Ce ₂	Mg	Ti ₂	Cr	Cr	C2/m	(Popov et al., 2001)
Стронциочевкинит	Sr ₂	Sr ₂	Fe ²⁺	Ti ₂	Ti	Ti	P2 ₁ /a	(Haggerty, Mariano, 1983)
Подгруппа перрьерита (β = 113.5–114.2°)							Ссылки	
Минерал	А		В	С		D		Пр. гр.
	A1	A2	M1	M2	M3			
Перрьерит-(Ce)	Ce ₂	Ce ₂	Fe ²⁺	Ti ₂		Ti ₂	C2/m	(Parodi et al., 1994; Stachowicz et al., 2014; Malcherek et al., 2021)
Перрьерит-(La)	La ₂	La ₂	Fe ²⁺	Ti ₂		Ti ₂	P2 ₁ /a	(Chukanov et al., 2012b)
Мацубараит	Sr ₂	Sr ₂	Ti	Ti ₂		Ti ₂	C2/m	(Miyajima et al., 2002)
Хезуолинит**	Sr ₂	Sr ₂	Zr	Ti		Ti	C2/m	(Yang et al., 2012)
Ренгеит	Sr ₂	Sr ₂	Zr	Ti		Ti	P2 ₁ /a	(Miyajima et al., 2001)

*Деэлюарит-(Ce) содержит 0.89 атома W, который статистически распределен по M1–4 позициям, и, несмотря на то что он не преобладает ни в какой из M-позиций, идеализированная формула имеет вид Ce₄Mg(Fe³⁺₂W)□(Si₂O₇)₂O₆(OH)₂.

**По преобладающим катионам хезуолинит близок к открытому ранее ренгеиту, но при этом содержит значительное количество REE среди A-катионов (~1 атом), а также примесь Fe, разупорядоченную по M-позициям, что позволило написать идеализированную формулу в виде (Sr,REE)₄Zr(Ti,Fe³⁺,Fe²⁺)₂Ti₂(Si₂O₇)₂O₈.

Примечание. Из-за особенностей кристаллической структуры и характера полиптипии для представителей подгрупп чевкинита и перрьерита с пр. гр. C2/m число симметрически неэквивалентных M-позиций различается. Согласно соотношению группа-подгруппа, понижение симметрии в результате катионного упорядочения с пр. гр. C2/m → P2₁/a не приводит к появлению симметрически неэквивалентных катионных позиций (Stachowicz et al., 2019b), в то время как понижение симметрии C2/m → P2₁/m приводит к возникновению пар неэквивалентных A1/A3, A2/A4 и M2/M2' позиций (Chukanov et al., 2012a). Данный факт справедлив для представителей обеих подгрупп.

*Delhuyarite-(Ce) contains 0.89 atoms of W per formula unit which is statistically distributed between M1–4 sites. Despite the absence of the site with the predominance of W the idealized formula is Ce₄Mg(Fe³⁺₂W)□(Si₂O₇)₂O₆(OH)₂.

*Based of the predominant cations hezuolinite is similar to rengerite, but contains considerable amount of REE among A-cations (~1 atom per formula unit) and the admixture of Fe, statistically distributes between M-sites. Thus, the idealized formula of hezuolinite is (Sr,REE)₄Zr(Ti,Fe³⁺,Fe²⁺)₂Ti₂(Si₂O₇)₂O₈.

Note. The number of nonequivalent M-sites for chevkinite and perrierite subgroup (with the space group C2/m) members is different due to the crystal structure features and the type of polytypism. Based on the group-subgroup relation the C2/m → P2₁/a symmetry lowering due to the cation ordering does not lead to the appearance of the additional nonequivalent cationic sites (Stachowicz et al., 2019b), whereas the C2/m → P2₁/m symmetry lowering leads to formation of the couples A1/A3, A2/A4, and M2/M2' of nonequivalent sites (Chukanov et al., 2012a). This is valid for the members of both subgroups.

образцов из сиенитового пегматита в Бьёркедалене (Segalstad, Larsen, 1978) после прокаливания в атмосфере азота до 1000°C показал наличие в рентгеновских дифрактограммах пиков, относящихся как к чевкиниту, так и к перрьериту. Кроме того, определение соотношения церия и лантана в минералах группы чевкинита осложняется перекрыванием пиков, регистрируемых рентгеноспектральным методом при электронно-зондовом микроанализе (Lacinska et al., 2021). Образцы, обогащенные неодимом, были установлены в образцах метеори-

тов NWA 7034 и 7533, представляющих собой марсианские брекчии (Liu et al., 2016).

В последние десятилетия появилось значительное количество новых данных по минералам группы чевкинита (Macdonald, Belkin, 2002; Stachowicz et al., 2014, 2019a, б; Касаткин и др., 2015; Liu et al., 2016; Macdonald et al., 2019; Nagashima et al., 2020; Попов, 2021; Malcherek et al., 2021; Lacinska et al., 2021; Malczewski et al., 2023), что позволило заметно расширить и частично пересмотреть ранее существовавшие представления об особенно-

стях их химического состава, а также кристаллохимии. Кроме того, известны и синтетические аналоги этих минералов (Ito, 1967; Ito, Arem, 1971), которые характеризуются широкими вариациями химического состава и обладают рядом таких физических свойств, включая транспортные (Sheikh et al., 2023), диэлектрические (Wang et al., 2008, 2014; Chameswary et al., 2010) и магнитные (Chen et al., 1994; Gueho et al., 1995; Wang et al., 1995; Abeysinghe et al., 2016), что делает их перспективными материалами.

Поскольку минералы группы чевкинита характеризуются модулярным строением (Ferraris et al., 2008; Malcherek et al., 2021), а также принадлежат к полисоматической серии с общей формулой $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$), в основе которой лежат модули рутилового типа (Wang et al., 1992), актуальным является анализ представителей данной группы с точки зрения комбинации OD-теории и модулярной кристаллохимии (Ferraris et al., 2008; Aksenov et al., 2023).

Кристаллическая структура кристофшеферита (Ce) (Аксенов, 2012; Chukanov et al., 2012a) первоначально была уточнена в рамках низкосимметричной пространственной группы (пр. гр.) $P2_1/m$ до итогового R -фактора 5.5%, которая позволила установить локальные особенности распределения с высокой степенью детализации. При этом накопленные данные о кристаллохимии минералов группы чевкинита позволяют предполагать возможное наличие сложного двойникования или политипию, а также эффекты радиационного повреждения структуры из-за примеси U и Th, что существенно образом сказывается на результатах рентгеноструктурного анализа. В связи с этим предполагается уточнение кристаллических структур в приближении как высокой симметрии, так и низкой. В данной работе нами выполнено повторное уточнение кристаллической структуры кристофшеферита (Ce) в высокосимметричной пр. гр. $P2_1/a$ с использованием полученного ранее массива дифракционных данных, а также проведен топологический и симметричный анализ (в рамках OD-теории) представителей группы чевкинита.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Единственный образец, в котором достоверно идентифицирован кристофшеферит (Ce), представляет собой эруптивный обломок магматической породы, преимущественно сложенной ортоклазом, который был найден в продуктах вулканической деятельности Лаахерского палеовулкана в Айфеле (Германия) (Laacher See volcano, near Mendig, Eifel Mountains, Rhineland-Palatinate (Rheinland-Pfalz), Germany). Кроме кристофшеферита (Ce) эта порода содержит в качестве второстепенных и аксессуарных компонентов родонит, буста-

мит, тефроит, циркон, фторапатит, пирофанит и якобит.

От других представителей группы чевкинита кристофшеферит отличается высоким содержанием марганца. Его эмпирическая формула, рассчитанная по результатам электронно-зондовых анализов с учетом данных XANES и условия баланса зарядов: $(Ce_{1.72}La_{1.48}Nd_{0.17}Pr_{0.04}Ca_{0.57})_{\Sigma 3.98}Mn^{2+}_{0.76}Fe^{2+}_{0.72}Mg_{0.02}Fe^{3+}_{0.48}Al_{0.02}Ti_{2.935}Nb_{0.09}Si_{3.98}O_{22}$ (Chukanov et al., 2012a). Благодаря молодому возрасту (около 13 000 лет) и практически полному отсутствию тория кристофшеферит (Ce) не метамиктен и обладает совершенной кристаллической структурой.

Рентгеноструктурный анализ

Экспериментальный набор дифракционных данных получен в полной сфере обратного пространства с использованием монокристалльного дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction, оснащенного CCD-детектором (Chukanov et al., 2012a). Полученные параметры моноклинной элементарной ячейки: $a = 13.3768(1)$, $b = 5.7423(1)$, $c = 11.0845(1)$ Å, $\beta = 100.584(1)^\circ$; $V = 836.96(1)$ Å³. Анализ дифракционных отражений показал, что из всего массива дифракционных данных, содержащего 39 831 отражение с $I > 3\sigma(I)$, моноклинной пр. гр. $P2_1/m$ ($R_{int} = 2.78\%$) не соответствуют лишь шесть – эквивалентов слабого отражения (030) с $3.4 < I/\sigma(I) < 6.9$. При этом формальный анализ с помощью программы Platon (Spek, 2003) указывал на сильную псевдосимметрию и пр. гр. $P2_1/a$, которой не соответствовало 104 отражения типа $h0l$ с $h = 2n + 1$ (они характеризовались значительным отношением $I/\sigma(I) < 15.7$), а также упомянутые эквиваленты отражения (030), для которого не выполняется условие погасания $0k0$ с $k = 2n + 1$. Поскольку число отражений, нарушающих плоскость a скользящего отражения, составляло менее 0.01% от общего числа наблюдаемых отражений, нами было решено повторно уточнить кристаллическую структуру кристофшеферита (Ce) в высокосимметричной пр. гр. $P2_1/a$. После усреднения эквивалентных отражений осталось 7265 отражений с $I > 3\sigma(I)$ ($\theta_{max} = 50.75^\circ$; $\sin\theta/\lambda < 0.948$ Å⁻¹), из которых 4353 ($\theta_{max} = 45^\circ$; $\sin\theta/\lambda < 0.9$ Å⁻¹) были использованы для дальнейшего поиска и уточнения кристаллической структуры. Характеристика кристалла и эксперимента приведены в табл. 2.

В качестве стартовой модели использовались координаты атомов в кристаллической структуре дингдаохенгита (Ce) (Xu et al., 2008). Из-за сложного химического состава и большого числа структурных позиций распределение катионов проводилось на основе кристаллохимических критериев, которые учитывают средние расстояния катион-анион в позиции, а также число электронов e_{calc} в позиции (Hawthorne et al., 1995). Итоговая модель

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры кристофшеферита-(Ce)

Table 2. Crystallographic data and the refinement results of the crystal structure of christofschäferite-(Ce)

Кристаллоструктурные данные	
Химическая формула	(REE,Ca) ₄ MnTi ₃ (Fe ³⁺ , Fe ²⁺)(Si ₂ O ₇) ₂ O ₈
<i>T</i> (К)	293
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>
Параметры ячейки	
<i>a</i> (Å)	13.3768(1)
<i>b</i> (Å)	5.5723(1)
<i>c</i> (Å)	11.0845(1)
β (°)	100.584(1)
<i>V</i> (Å ³)	836.96(10)
<i>Z</i>	2
<i>D_x</i> , г/см ³	4.855
Размеры кристалла, мм	0.23 × 0.20 × 0.17
Характеристики эксперимента	
Дифрактометр	Xcalibur Oxford Diffraction
Тип излучения; λ, Å	(CCD-детектор)
Коэффициент поглощения μ, мм ⁻¹	MoK _α ; 0.71069
<i>F</i> (000)	12.602
θ _{мин} – θ _{макс} , град.	1120
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	4.17–50.75
Общее число отражений	–16 < <i>h</i> < 28, –12 < <i>k</i> < 12, –24 < <i>l</i> < 24
Число усредненных отражений	51 369
Число независимых отражений	4965
<i>R</i> _{уср} , %	4353 <i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)
	2.82
Результаты уточнения	
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	2.14/4.17
Число уточняемых параметров	159
Весовая схема	1/(σ ² <i>I</i> + 0.0009 <i>F</i> ²)
Δρ _{мин} /Δρ _{макс} (eÅ ⁻³)	–2.32/2.24
GooF (Goodness of fit)	1.13

кристаллической структуры кристофшеферита-(Ce) уточнена с помощью программы JANA2006 (Petricek et al., 2014) до значения *R*₁ = 2.14% в анизотропном приближении атомных смещений. Окончательные координаты позиций, заселенности и параметры атомных смещений приведены в табл. 3, а основные межатомные расстояния и локальный баланс валентностей (Brown, Altermatt, 1985; Brese, O’Keeffe, 1991) – в табл. 4 и 5 соответственно.

Симметричный и топологический анализ и расчет сложности

В основу симметричного анализа кристаллических структур положен классический подход формализма OD-теории (Dornberger-Schiff, 1964) и модулярной кристаллографии (Ferraris et al., 2008; Ak-

senov et al., 2023). Анализ топологических особенностей на базе натуральных тайлингов (Blatov et al., 2010) и расчет сложности (Krivovichev, 2013; Krivovichev et al., 2022) кристаллических структур представителей группы чевкинита, а также родственных синтетических фаз выполнен с использованием программы ToposPro (Blatov et al., 2014).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура кристофшеферита-(Ce)

Несмотря на повышение симметрии по сравнению с ранее полученными данными (Chukanov et al., 2012a), основной мотив структуры и характер распределения катионов по окта- и тетраэдрическим

Таблица 3. Координаты атомов, параметры атомных смещений ($U_{\text{экр}}$, Å²), кратность позиций (Q), вычисленное (e_{calc}) и уточненное (e_{ref}) число электронов и состав позиций в кристаллической структуре кристофшеферита-(Ce)**Table 3.** Site coordinates, displacement parameters ($U_{\text{экр}}$, Å²), site multiplicities (Q), calculated (e_{calc}) and refined (e_{ref}) number of electrons, and site composition in the crystal structure of christofschäferite-(Ce)

Позиция	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{экр}}$	Q	$e_{\text{calc}}/e_{\text{ref}}$	Состав
A1	0.43120(1)	0.51935(2)	0.76115(1)	0.0080(1)	4	51.16/51.65	$REE_{0.833}Ca_{0.167}$
A2	0.14281(1)	0.48915(2)	0.76617(1)	0.0076(1)	4	52.55/52.98	$REE_{0.868}Ca_{0.132}$
M1	0.5	0	0	0.0072(1)	2	25.23/25.24	$Mn_{0.76}Fe_{0.24}$
M2	0.25305(2)	0.25194(4)	0.50002(2)	0.0060(1)	4	23.74/23.14	$Ti_{0.715}Fe_{0.285}$
M3	0	0	0.5	0.0080(1)	2	23.58/23.34	$Ti_{0.65}Fe_{0.35}$
M4	0.5	0	0.5	0.0081(1)	2	24.57/23.95	$Ti_{0.85}Nb_{0.09}Fe_{0.06}$
Si1	0.30027(5)	0.00074(6)	0.7673(1)	0.0045(1)	4		Si
Si2	0.35502(5)	0.50029(7)	0.0465(1)	0.0054(1)	4		Si
O1	-0.0216(1)	0.7555(2)	0.3738(1)	0.0093(3)	4		O
O2	-0.0237(1)	0.2481(2)	0.3743(1)	0.0088(3)	4		O
O3	0.4176(1)	0.2648(2)	0.0951(1)	0.0111(3)	4		O
O4	0.4312(1)	0.7169(3)	0.0951(1)	0.0122(3)	4		O
O5	0.2757(1)	0.2378(2)	0.6856(1)	0.0089(3)	4		O
O6	0.2649(1)	-0.2315(2)	0.6854(1)	0.0083(3)	4		O
O7	0.3538(1)	0.5060(2)	0.5237(2)	0.0078(3)	4		O
O8	0.3133(1)	0.5066(2)	-0.0977(1)	0.0093(3)	4		O
O9	0.3478(1)	-0.0024(2)	0.4902(2)	0.0092(3)	4		O
O10	0.2350(2)	0.0241(3)	0.8755(2)	0.0218(5)	4		O
O11	0.4181(2)	-0.0265(3)	0.8211(2)	0.0177(4)	4		O

позициям сохраняется, хотя из-за меньшего числа независимых позиций в модели с пр. гр. $P2_1/a$ распределение становится менее упорядоченным по сравнению с таковым модели с пр. гр. $P2_1/m$. Кристаллохимическую формулу кристофшеферита-(Ce), уточненную в рамках пр. гр. $P2_1/a$, можно записать в виде ($Z = 2$): $^{A1}(REE_{1.67}Ca_{0.33})^{A2}(REE_{1.74}Ca_{0.26})^{M1}(Mn_{0.76}Fe_{0.24})^{M2}(Ti_{1.43}Fe_{0.57})^{M3}(Ti_{0.65}Fe_{0.35})^{M4}(Ti_{0.85}Nb_{0.09}Fe_{0.06})(Si_2O_7)_2O_8$.

По аналогии с полученной ранее моделью в крупных полиэдрах $A1O_9$ и $A2O_{10}$ со средними расстояниями $A-O = 2.598$ и 2.672 Å соответственно располагаются преимущественно катионы редкоземельных элементов (1.67 и 1.74 атома на формулу, а.ф.), среди которых, согласно данным микронного анализа, преобладают церий. При этом их дефицит компенсируется за счет кальция. В гетерополиэдрическом слое в наиболее крупном октаэдре $M1O_6$ со средним расстоянием $M1-O$, равным 2.188 Å преобладает марганец (0.76 атома) с примесью двухвалентного железа (0.24 а.ф.), что хорошо согласуется с ионными радиусами данных катионов (Shannon, 1976).

В октаэдрическом слое рутилового типа во всех октаэдрах $M2-4O_6$ наблюдается преобладание титана над остальными катионами. При этом в октаэдрах $M2O_6$ и $M3O_6$ со средними расстояниями катион-кислород 1.989 и 1.988 Å соответственно дефицит титана компенсируется за счет атомов железа (0.57 и 0.35 а.ф.), а в наиболее крупном октаэдре

$M4O_6$ со средним расстоянием $M4-O$ 2.008 Å кроме железа (0.06 а.ф.) установлена также примесь ниобия (0.09 а.ф.). Такое распределение в целом хорошо согласуется с рассеивающей способностью позиций, а также подтверждается локальным балансом валентностей. Однако, как было отмечено ранее, из-за повышения симметрии и уменьшения числа симметрически неэквивалентных позиций по сравнению с наблюдаемыми в полученной ранее модели (Chukanov et al., 2012a) установленное распределение является более разупорядоченным и не отражает все локальные структурные особенности. Так, ранее для кристофшеферита-(Ce) (Chukanov et al., 2012a) установлено упорядоченное распределение катионов по позициям в октаэдрическом слое рутилового типа с преобладанием железа в октаэдре $M4O_6$, что может указывать на причину появления дополнительных отражений, нарушающих плоскость a скользящего отражения.

Кристофшеферит-(Ce) является единственным Mn-доминантным представителем группы чевкита. При этом, согласно данным XANES спектроскопии, весь марганец двухвалентный и располагается в наиболее крупном октаэдре $M1O_6$, средние расстояния которого соответствуют ионному радиусу Mn^{2+} . Интересно отметить, что вместе с Mn^{2+} в октаэдре $M1O_6$ находится только Fe^{2+} , в то время как в Ti-доминантных октаэдрах $M2-4O_6$ железо разновалентное.

Таблица 4. Межатомные расстояния в кристаллической структуре кристофшеферита-(Ce), Å

Table 4. Interatomic distances in the crystal structure of christofschäferite-(Ce), Å

Связь		Расстояние	Связь		Расстояние
A1	O8	2.418(2)	M2	O9	1.950(2)
	O2	2.488(1)		O9	1.969(2)
	O1	2.581(2)		O7	1.971(1)
	O4	2.586(2)		O7	1.992(2)
	O3	2.642(1)		O5	2.025(1)
	O5	2.646(1)		O6	2.028(1)
	O7	2.647(2)	Среднее, Δ		1.989, 2.136
	O6	2.649(1)	M3	O1	1.966(1) × 2
	O11	2.705(2)		O2	1.978(1) × 2
	Среднее			O7	2.021(2) × 2
A2	O3	2.446(1)	Среднее, Δ		1.988, 1.410
	O1	2.466(1)	M4	O2	1.993(1) × 2
	O8	2.495(2)		O1	2.011(1) × 2
	O2	2.515(1)		O9	2.019(2) × 2
	O4	2.519(2)	Среднее, Δ		2.008, 0.293
	O6	2.564(1)	Si1	O11	1.588(2)
	O5	2.574(2)		O10	1.615(3)
	O9	2.868(2)		O6	1.633(1)
	O10	3.094(2)		O5	1.634(1)
	O11	3.182(2)	Среднее		1.618
	Среднее		Si2	O8	1.593(2)
M1	O11	2.087(2) × 2		O10	1.612(3)
	O4	2.227(2) × 2		O3	1.629(1)
	O3	2.250(2) × 2		O4	1.636(2)
Среднее, Δ		Среднее		1.618	
		2.188, 10.838			

Примечание. Степень искажения полиэдров (дисторсия Δ) определяется по формуле $\Delta = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \left[\frac{R_i - R_{av}}{R_{av}} \right]^2 \times 10\,000$ (Brown, Shannon, 1973).

Note. The degree of polyhedral distortion (Δ) was calculated as $\Delta = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \left[\frac{R_i - R_{av}}{R_{av}} \right]^2 \times 10\,000$ (Brown, Shannon, 1973).

Особенности катионного упорядочения в минералах группы чевкинита

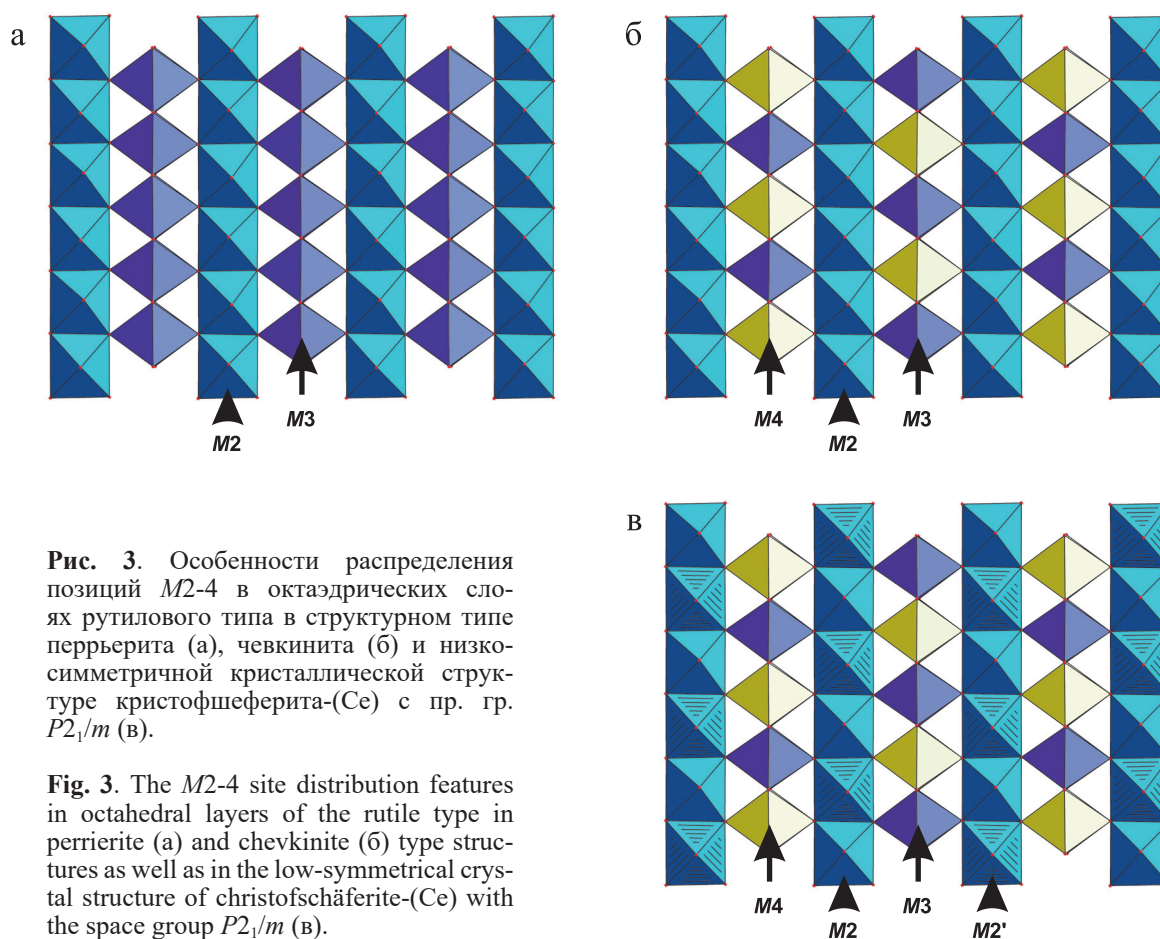
Важнейшая особенность структур большинства минералов группы чевкинита – неэквивалентность октаэдрических позиций, что способствует упорядочению катионов в октаэдрах MO_6 и отражается в различных схемах понижения симметрии (Sokolova et al., 2004; Stachowicz et al., 20196). Как правило, октаэдр $M1O_6$ в гетерополиэдрическом слое наиболее крупный, характеризуется значительным разбросом средних расстояний, степенью искажения и занят Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti, Zr, Mg и Mn. Меньшие по размеру и менее искаженные октаэдры $M2-4O_6$ в слое рутилового типа в основном заселены Ti, хотя в некоторых из этих позиций могут преобладать Fe^{3+} или Sr. Обычно октаэдры TiO_6 сильно искажены с одним укороченным расстоянием (Chukanov et al., 2023), но для структурного типа рутила та-

кое искажение не наблюдается, возможно, рутиловый слой является одним из исключений вследствие своих топологических особенностей. Интересно отметить, что у мацубарита все октаэдры MO_6 заселены одинаково – только титаном (Miyajima et al., 2002). При этом наибольший вклад в понижение симметрии дает именно упорядочение катионов по октаэдрам $M2-4O_6$, которое схематически представлено на рис. 3.

В кристаллических структурах минералов, относящихся к структурному типу перрьерита, имеется три независимые M-позиции (см. рис. 3). В $M2$ - и $M3$ -позициях, которые располагаются в пределах октаэдрического слоя рутилового типа, у всех известных представителей этого типа преобладает Ti. В октаэдрической $M1$ -позиции гетерополиэдрического слоя у перрьерита-(Ce) и перрьерита-(La) преобладает Fe^{2+} (см. табл. 1), в то время как у стронциевых представителей преобладают четы-

Таблица 5. Расчет локального баланса валентностей в кристаллической структуре кристофшеферита-(Ce)**Table 5.** Bond-valence sum calculations for the crystal structure of christofschäferite-(Ce)

Позиция	A1	A2	M1	M2	M3	M4	Si1	Si2	V_{σ} , в.е.
O1	0.29	0.40			0.63 _{x2↓}	0.60 _{x2↓}			1.92
O2	0.38	0.35			0.61 _{x2↓}	0.63 _{x2↓}			1.97
O3	0.25	0.43	0.28 _{x2↓}					0.99	1.95
O4	0.29	0.35	0.30 _{x2↓}					0.97	1.91
O5	0.24	0.30		0.54			0.97		2.05
O6	0.24	0.31		0.54			0.98		2.07
O7	0.24			0.63 + 0.59	0.54 _{x2↓}				2.00
O8	0.45	0.37						1.09	1.91
O9		0.13		0.67 + 0.63		0.59 _{x2↓}			2.02
O10		0.07					1.02	1.03	2.12
O11	0.21	0.06	0.43 _{x2↓}				1.10		1.80
V_{κ} , в.е.	2.59	2.77	2.02	3.60	3.56	3.64	4.07	4.08	



рехвалентные M1-катионы: Ti в мацубараите и Zr в хезуолините и ренгегите. В кристаллических структурах минералов, относящихся к структурному типу чевкинита, присутствуют четыре независимые M-позиции: M1 и M2 те же, а позиция M3 распадается на две неэквивалентных – M3 и M4 (Stachowicz et al., 20196) (см. рис. 3, табл. 1). В M2-позициях октаэдрического слоя у большинства известных пред-

ставителей структурного типа чевкинита преобладает Ti, исключение составляет дезлюарит-(Ce) с идеализированной формулой $Ce_4Mg(Fe^{3+}, W)_3 \square(Si_2O_7)_2O_6(OH)_2$ (Holtstam et al., 2017), у которого M2-позиция частично вакантна, что приводит к протонированию кислородных вершин некоторых октаэдров $M3O_6$ и $M4O_6$. В M3-позиции также преобладает Ti, кроме упомянутого дезлюарита-(Ce),

где эта позиция преимущественно заполнена Fe^{3+} , и поляковита-(Ce) с идеализированной формулой $(\text{Ce}, \text{Ca})_4(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$, в кристаллической структуре которого позиция $M3$ заселена Cr^{3+} (Porov et al., 2001). Наибольшее химическое разнообразие в октаэдрическом слое проявляет позиция $M4$, которая может быть заселена Ti [чевкинит-(Ce), маониупингит-(Ce) $(\text{Ce}, \text{Ca})_4(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Fe}^{2+}, \square)(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Nb})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$ и стронцио-чевкинит $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Ca})_4\text{Fe}^{2+}(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$], Fe^{3+} [кристофшеферит-(Ce)-(P2/m) и дезлюарит-(Ce)], Fe^{2+} [дингдаохенгит-(Ce) $(\text{Ce}, \text{La})_4\text{Fe}^{2+}(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$] или Cr^{3+} [поляковит-(Ce)].

Поскольку составы чевкинита-(Ce) и перрьерита-(Ce) близки, их ранее считали полиморфами (Бонштедт-Куплетская и др., 1972). Однако, учитывая характер заселения различных MO_6 -октаэдров в кристаллических структурах этих минералов, можно констатировать, что в действительности ситуация сложнее, чем привычно понимаемый полиморфизм: с одной стороны, их принятые упрощенные кристаллохимические формулы немного различны $(\text{Ce}_4\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$ для чевкинита-(Ce) и $\text{Ce}_4\text{MgFe}^{3+}_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$ для перрьерита-(Ce)), а с другой – нельзя исключить, что возможны такие составы (с учетом значительных пределов замещения Ti на Fe в октаэдрах $M3\text{O}_6$ и $M4\text{O}_6$), при которых чевкинит-(Ce) и перрьерит-(Ce) окажутся химически идентичными. В реальной ситуации чевкинит-(Ce) чаще имеет более высокое отношение Fe:Ti по сравнению с перрьеритом-(Ce) (Бонштедт-Куплетская и др., 1972). С формальной точки зрения, если не принимать во внимание характер распределения катионов по позициям, полиморфами (а точнее – политипами) являются перрьерит-(Ce) и дингдаохенгит-(Ce) $(\text{Ce}, \text{La})_4\text{Fe}^{2+}(\text{Ti}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$ (см. табл. 1). Нужно отметить, что часть приведенных в справочниках анализов чевкинита-(Ce), возможно, относится, в современном понимании кристаллохимии и номенклатуры рассматриваемой группы, к дингдаохенгиту-(Ce) или маониупингиту-(Ce), диагностика которых без рентгеноструктурного анализа затруднительна. Более того, в первой (структурной) публикации по будущему маониупингиту-(Ce) (Yang et al., 2002) этот минерал описан под названием Fe-rich chevkinite-(Ce).

Политипия и модулярность минералов группы чевкинита и родственных синтетических фаз

Как уже отмечено, структурные типы чевкинита и перрьерита различаются характером объединения октаэдрических и гетерополиэдрических слоев, заключающемся в сдвиге последних вдоль $[010]$ (Sokolova et al., 2004; Ferraris et al., 2008) (рис. 4). Детальные симметричные особенности установлены

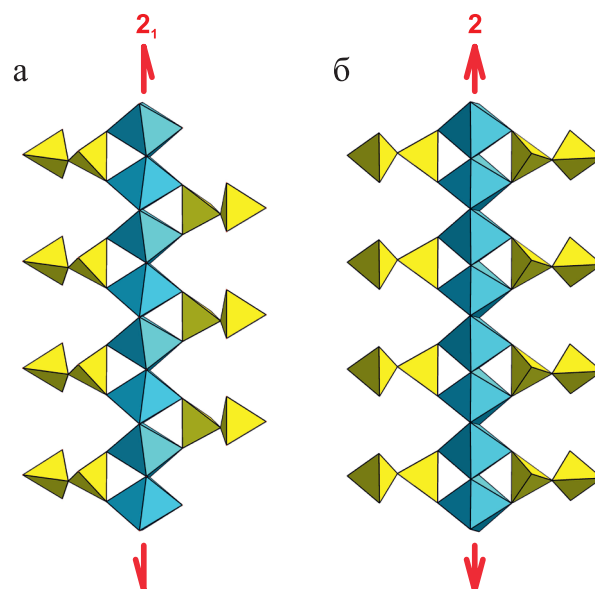


Рис. 4. Объединение Si_2O_7 -диортогрупп с $M2\text{O}_6$ -октаэдрами в структурном типе чевкинита (а) и перрьерита (б).

Fig. 4. Types of linkages of Si_2O_7 diorthogroups and $M2\text{O}_6$ -octahedra in the chevkinite (a) and perrierite (b) type structures.

нами в рамках OD-теории для OD-семейств, содержащих более одного ($M > 1$) типа OD-слоев (Dornberger-Schiff, 1982; Dornberger-Schiff, Grell, 1982). Установлено, что представители группы чевкинита относятся к категории IV и образованы двумя типами неполярных OD-слоев, которые выбраны в соответствии с правилом “эквивалентных участков” (Grell, 1984):

- слой L_{2n} типа с симметрией $cmmm (=Cmm(m))$, согласно принципам записи симметрии слоев в OD-теории, где в круглых скобках указано направление укладки слоев, или в развернутом виде $C2/m2/m(2/m)$, который представлен октаэдрическим слоем рутилового типа (рис. 5а);

- слой L_{2n+1} типа с симметрией $c2/m (=C12/m(1))$, который соответствует гетерополиэдрическому слою (рис. 5б).

Слои обоих типов (L_{2n} и L_{2n+1}) имеют близкие трансляционные векторы **a** и **b** ($a \approx 13.7 \text{ \AA}$, $b \approx 5.7 \text{ \AA}$) и чередуются вдоль направления **c**. Поскольку симметрия слоя L_{2n} выше таковой слоя L_{2n+1} , то возможна политипия, а симметрия всех возможных политипов (как упорядоченных, так и неупорядоченных) может быть описана следующим OD-группоидом:

$$P \frac{2_1}{m} (1) l \quad P \frac{2}{m} \left(\frac{2}{m} \right) \frac{2}{m},$$

$[r, s]$

где первая линия содержит информацию о симметрии обоих типов OD-слоев, а вторая – об их сдвиге

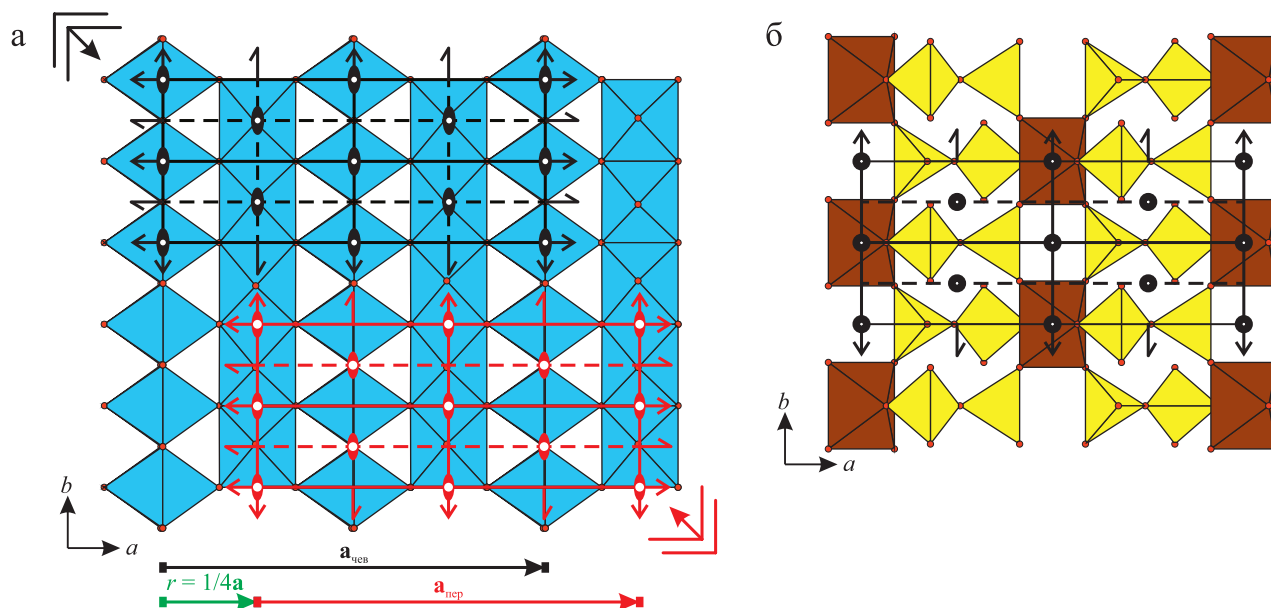


Рис. 5. Два типа неполярных OD-слоев в кристаллических структурах минералов группы чевкинита и их синтетических аналогов.

а – октаэдрический слой рутилового типа с симметрией $Cmm(m)$ (черным и красным отмечены особенности выбора начала координат в структурном типе чевкинита и перрьерита соответственно, который обусловлен значением сдвига $r = 1/4a$); б – гетерополиэдрический слой с симметрией $C12/m(1)$.

Fig. 5. Two types of non-polar OD-layers in the crystal structures of chevkinite-group minerals and their synthetic analogs.

а – octahedral layer of the rutile type with the symmetry $Cmm(m)$ (black and red lines indicate the types of choosing of the origins in the chevkinite and perrierite type structures, respectively, which depends on the shift $r = 1/4a$); б – heteropolyhedral layer with the symmetry $C12/m(1)$.

ге друг относительно друга ($ra + sb$ в соответствии с выбором начала установки пр. гр.). В зависимости от сдвига соседних OD-слоев в едином OD-семействе чевкинита можно выделить два OD-подсемейства: $r = 0$, $s = 0$ для структурного подсемейства перрьерита и $r = 1/4$, $s = 0$ для структурного подсемейства чевкинита.

В соответствии с ZNF соотношением (Ferraris et al., 2008) в структурах представителей обоих OD-подсемейств присутствуют один тип (L_{2n} , L_{2n+1} , L_{2n+2}) триплетов и два типа (L_{2n-1} , L_{2n} , L_{2n+1}) триплетов. Следовательно, минимально возможное число различных триплетов – два, что соответствует двум возможным MDO-политипам (MDO – maximal degree order (Dornberger-Schiff, 1982)).

Для OD-подсемейства перрьерита ($r = 0$, $s = 0$):

– MDO1_{пер}-политип получается в случае, когда ось второго порядка, параллельная b [-2], является активной в слое L_{2n} , что соответствует 1M-политипу со структурным типом перрьерита и параметрами моноклинной ячейки: $a \approx 13.65$, $b \approx 5.63$, $c = 11.73$ Å, $\beta = 113.6^\circ$; пр. гр. $C2/m$ (рис. 6а);

– MDO2_{пер}-политип получается в случае, когда зеркальная плоскость m , перпендикулярная c [$-m$], является активной в слое L_{2n} , что соответ-

ствует гипотетическому 2O-политипу перрьерита с параметрами ромбической ячейки: $a \approx 13.65$, $b \approx 5.63$, $c = 23.4$ Å; пр. гр. $Cmcm$ (рис. 6б).

Для OD-подсемейства чевкинита ($r = 1/4$, $s = 0$):

– MDO1_{чев}-политип возникает, когда ось второго порядка, параллельная b [-2], является активной в слое L_{2n} , что соответствует 1M-политипу со структурным типом чевкинита и параметрами моноклинной ячейки: $a \approx 13.42$, $b \approx 5.70$, $c \approx 11.14$ Å, $\beta \approx 100.4^\circ$; пр. гр. $C2/m$ (рис. 7а);

– MDO2-политип соответствует случаю, когда плоскость скользящего отражения n , перпендикулярная c [$-n$], является активной в слое L_{2n} , что наблюдается в гипотетическом 2O-политипе чевкинита с параметрами ромбической ячейки: $a \approx 13.42$, $b \approx 5.70$, $c \approx 22.28$ Å; пр. гр. $Cmce$ (рис. 7б).

Подобный характер политипии объясняет сложное двойникование в минералах группы чевкинита по $\{001\}$, так как частичные (λ -р) операции симметрии OD-структур часто являются элементами симметрии двойников (Nespolo et al., 2004).

Структурное OD-семейство чевкинита относится к более обширной модулярной серии структур с общей формулой $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$), которые различаются количеством октаэдрических

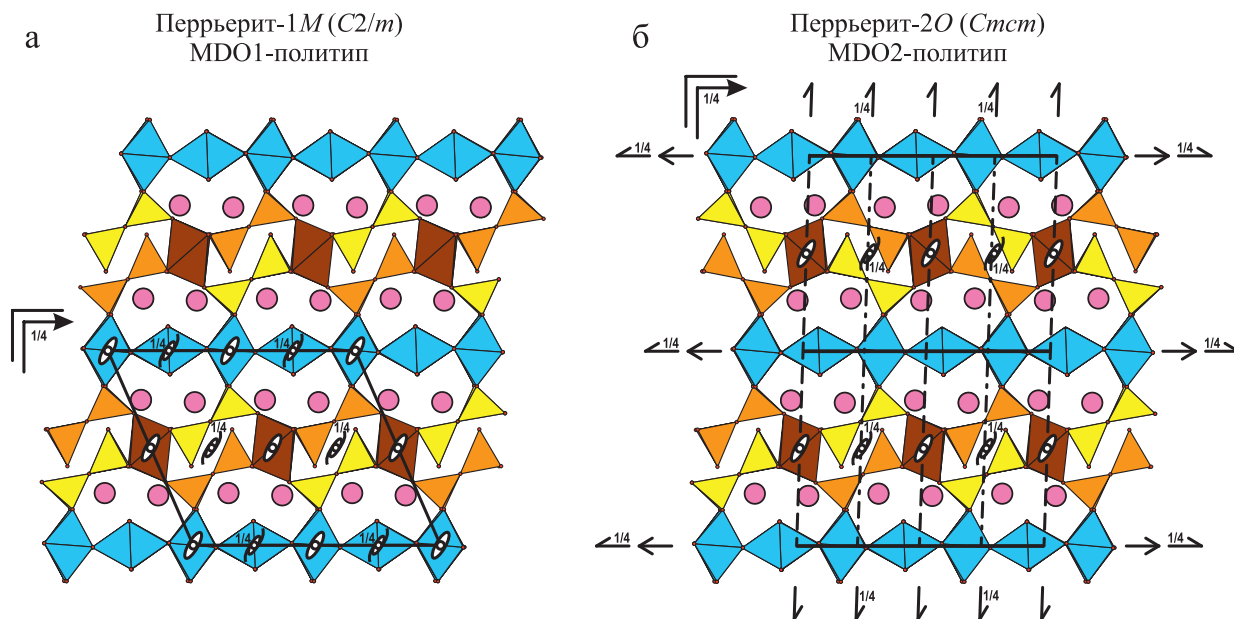


Рис. 6. MDO-политипы структурного OD-подсемейства перрьерита.

а – моноклинный 1М-политип (соответствующий структурному типу перрьерита с пр. гр. $C2/m$); б – гипотетический ромбический 2О-политип с пр. гр. $Cmcm$.

Fig. 6. MDO-polytypes of the perrierite OD-subfamily.

а – моноклинный 1М-политип (соответствующий структурному типу перрьерита с пр. гр. $C2/m$); б – гипотетический ромбический 2О-политип с пр. гр. $Cmcm$.

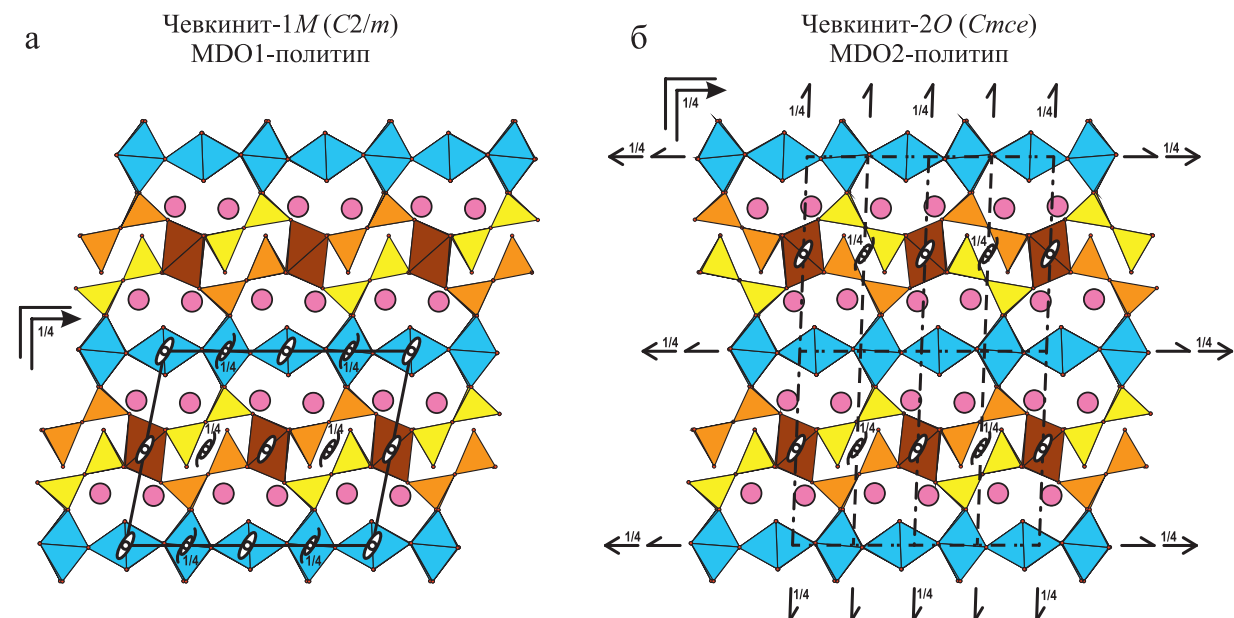


Рис. 7. MDO-политипы структурного OD-подсемейства чевкинита.

а – моноклинный 1М-политип (соответствующий структурному типу чевкинита с пр. гр. $C2/m$); б – гипотетический ромбический 2О-политип с пр. гр. $Cmce$.

Fig. 7. MDO-polytypes of the chevkinite OD-subfamily.

а – моноклинный 1М-политип (соответствующий структурному типу чевкинита с пр. гр. $C2/m$); б – гипотетический ромбический 2О-политип с пр. гр. $Cmce$.

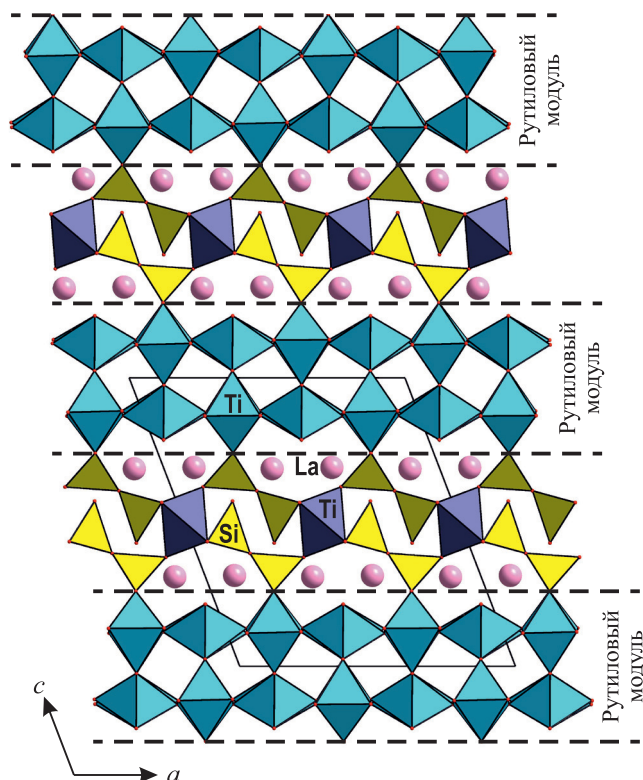


Рис. 8. Общий вид модулярной кристаллической структуры $\alpha\text{-La}_4\text{Ti}_9\text{Si}_4\text{O}_{30}$ с $m = 2$ числом октаэдрических слоев рутилового типа, относящейся к модулярной серии с общей формулой $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$).

Fig. 8. The general view of the crystal structure of $\alpha\text{-La}_4\text{Ti}_9\text{Si}_4\text{O}_{30}$ belonging to the modular series with the general formula $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$) with $m = 2$ number of octahedral layers of the rutile type.

слоев рутилового типа (Ferraris et al., 2008). Следует отметить, что все природные и большинство синтетических представителей характеризуются $m = 1$, т. е. содержат только один октаэдрический слой. Единственным соединением с $m = 2$, содержащим два слоя рутилового типа, является синтетический силикат $\alpha\text{-La}_4\text{Ti}_9\text{Si}_4\text{O}_{30}$ ($=\alpha\text{-}\{\text{La}_4\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\}\{\text{Ti}_4\text{O}_8\}_2$) (Wang et al., 1992) (рис. 8) с параметрами моноклинной ячейки: $a = 13.545$, $b = 5.751$, $c = 15.189$ Å, $\beta = 110.92^\circ$; пр. гр. $C2/m$.

Оценка сложности кристаллических структур минералов группы чевкинита и анализ топологии их гетерополиэдрических квазикаркасов

Анализ структурной сложности с использованием подходов, предложенных С.В. Кривовичевым (Krivovichev, 2013; Krivovichev et al., 2022), показал, что значения индексов для структурных

типов чевкинита-1M и перрьерита-1M составляют соответственно: $v_{\text{чев}} = 35$ атомов, $v_{\text{пер}} = 35$ атомов; $(I_G)_{\text{чев}} = 3.872$ бит/атом, $(I_G)_{\text{пер}} = 3.815$ бит/атом; $(I_G, \text{total})_{\text{чев}} = 135.525$ бит/ячейку, $(I_G, \text{total})_{\text{пер}} = 135.525$ бит/ячейку. Таким образом, оба структурных типа очень близки, а различия выражены лишь в значениях I_G . Интересно также отметить, что гетерополиэдрические квазикаркасы в обоих структурных типах характеризуются одинаковым натуральным тайлингом — $[4.7^2][3^2.7^2]_2[6^2.7^2][3^3.7^3]_2$, а основные топологические различия проявляются в координационной последовательности $\{N_k\}$ для некоторых атомов. Подобная топологическая близость политипных структур была отмечена ранее и для политипов минерала барилита $\text{BaBe}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ (Aksenov et al., 2023).

Политипия в структурно родственных минералах с октаэдрическими фрагментами рутилового типа

Явление модулярности и связанное с ним проявление политипии достаточно распространены среди кристаллических структур минералов и неорганических соединений (Ferraris et al., 2008; Aksenov et al., 2023). Среди примеров кристаллических структур минералов, для которых отчетливо проявлена политипия и которые содержат фрагменты рутилового типа, можно отметить флюорит $\text{Zn}_3\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (параметры моноклинной элементарной ячейки: $a = 6.371$, $b = 11.020$, $c = 13.016$ Å, $\beta = 99.34^\circ$; пр. гр. $P2_1/c$) (Grey et al., 2015) и ромбических представителей группы скунерита с общей формулой $\text{ZnM1M2M3Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{9-y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (параметры ромбической элементарной ячейки: $a \approx 11.05$, $b = 25.4$, $c = 6.4$ Å; пр. гр. $Pmab$) (Grey et al., 2018) — собственно скунерит $\text{ZnMn}^{2+}\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, шмидит $\text{Zn}_2\text{MnFe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вильденауэрит $\text{ZnMn}_2\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и вильгельмгумбелит $\text{ZnFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Основу кристаллических структур как флюорита, так и минералов группы скунерита составляют толстые гетерополиэдрические слои (рис. 9), которые, несмотря на одинаковую стехиометрию $\{M_3(\text{PO}_4)_3\text{O}_9\}$, различаются топологически для моноклинного и ромбических представителей (Grey et al., 2018). Соседние гетерополиэдрические слои объединяются с помощью водородных связей молекул воды, координирующих катионы переходных металлов, а также молекул воды, располагающихся в межслоевом пространстве (см. рис. 9).

Если анализировать кристаллические структуры флюорита и минералов группы скунерита с использованием формализма ОД-теории, то окажется, что установленный стереоизомеризм гетерополиэдрических слоев (Grey et al., 2015, 2018) связан с их симметричными особенностями, а всех представи-

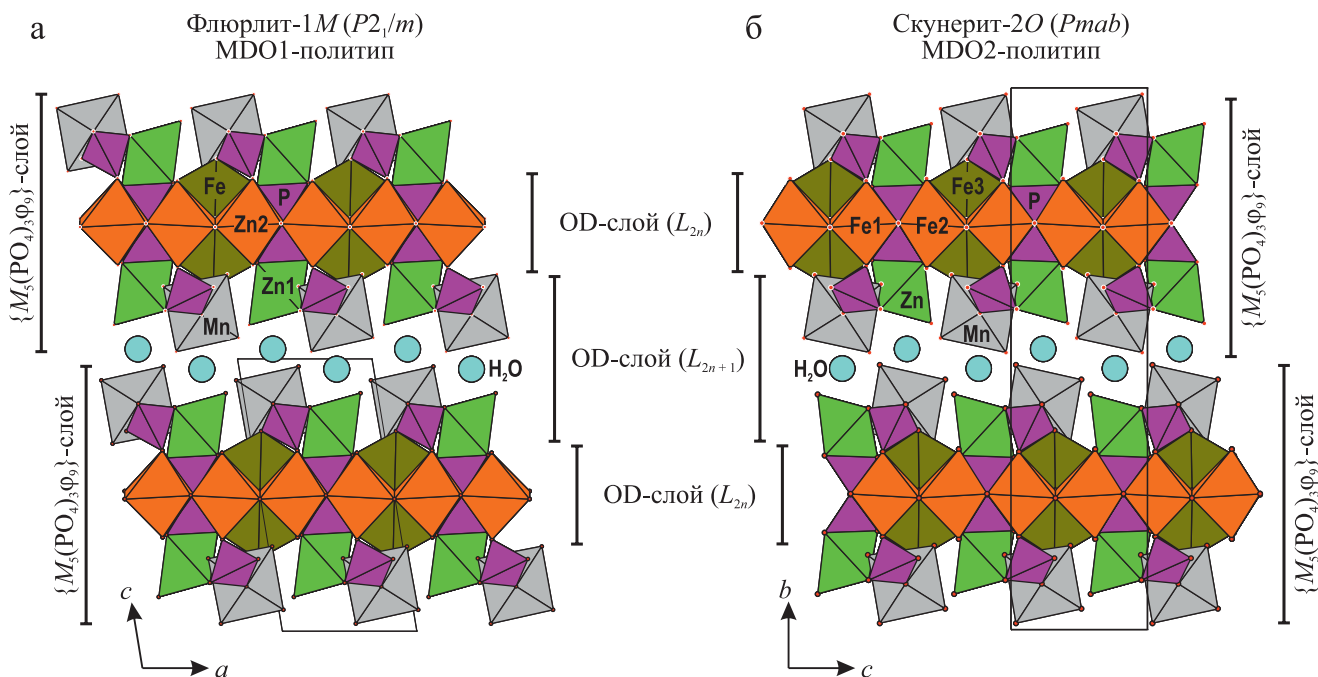


Рис. 9. Общий вид кристаллической структуры флурлита (а) и скунерита (б).

Fig. 9. The general views of flurlite (a) and schoonerite (b) crystal structures.

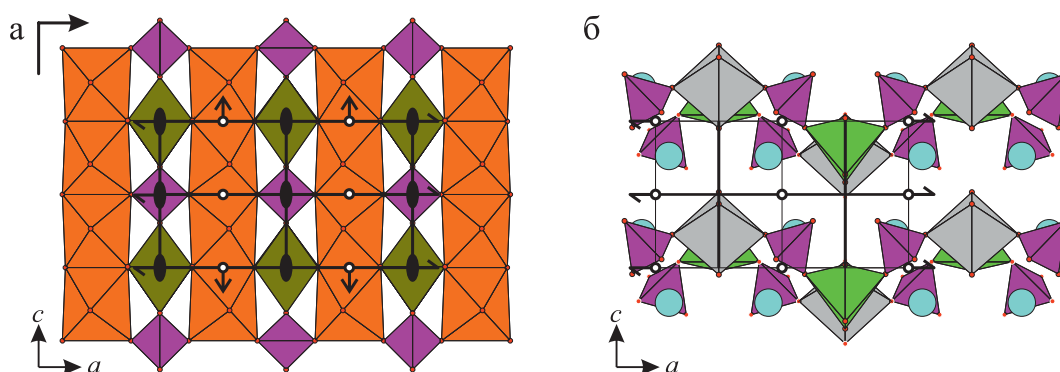


Рис. 10. Два типа неполярных OD-слоев в кристаллических структурах флурлита и минералов группы скунерита.

а – L_{2n} -слой, б – L_{2n+1} -слой.

Fig. 10. Two types of the non-polar OD-layers in the crystal structures of flurlite and schoonerite-group minerals.

а – L_{2n} -layer, б – L_{2n+1} -layer.

телей можно объединить в единое OD-семейство скунерита. Так, OD-семейство скунерита также относится к категории IV, состоящей из двух типов неполярных слоев:

– слой типа L_{2n} с симметрией $ptam$ [$=Pm(a)m$ или в развернутом виде $P 2_1/m (2/m) 2/a$], который представлен центральной частью гетерополиэдрического слоя и состоит из цепочек рутилового типа реберно-связанных октаэдров MO_6 , объединя-

ющихся цепочками из вершинсвязанных одиночных PO_4 тетраэдров и октаэдров MO_6 (рис. 10а);
– слой типа L_{2n+1} с симметрией $p2_1/m$ [или $P1(2_1/m)1$], который образован внешними частями гетерополиэдрического слоя и молекулами воды (рис. 10б).

Слои обоих типов (L_{2n} и L_{2n+1}) имеют близкие трансляционные вектора a и c ($a \approx 11.1 \text{ \AA}$, $c \approx 6.4 \text{ \AA}$) и чередуются вдоль направления c (для единообра-

зия в случае минерала флюорита параметры его элементарной ячейки необходимо изменить с помощью матрицы преобразования $(0\ 0\ 1 / 1\ 0\ 0 / 0\ 1\ 0)$. В таком случае единый OD-группоид можно записать в следующем виде:

$$P\frac{2_1}{m}(1)1 \quad P\frac{2}{m}\left(\frac{2}{m}\right)\frac{2}{m},$$

$[r, s]$

где $r = 0, s = 0$. В соответствии с ZNF соотношением (Ferraris et al., 2008), в структурах присутствуют один тип $(L_{2n}, L_{2n+1}, L_{2n+2})$ триплетов и два типа $(L_{2n-1}, L_{2n}, L_{2n+1})$ триплетов. Следовательно, минимально возможное число различных триплетов – два, что отвечает двум возможным MDO-политипам:

– MDO1-политип получается в случае, когда винтовая ось второго порядка, параллельная a $[2_1 - -]$, является активной в слое L_{2n} , что соответствует 1M-политипу со структурным типом флюорита и параметрами моноклинной ячейки: $a \approx 11.02, b \approx 13.02, c \approx 6.37 \text{ \AA}, \beta \approx 99.34^\circ$; пр. гр. $P2_1/m$ (см. рис. 9а);

– MDO2-политип получается в случае, когда ось второго порядка, параллельная c $[- - 2]$, является активной в слое L_{2n} , что соответствует 2O-политипу со структурным типом скунерита и параметрами ромбической ячейки: $a \approx 11.10, b \approx 25.41, c \approx 6.42 \text{ \AA}$; пр. гр. $Pmab$ (см. рис. 9б).

Данные симметричные особенности флюорита и минералов группы скунерита позволяют утверждать, что их родство не ограничивается лишь разной стереоизомерией гетерополиэдрических слоев с общей формулой $\{M_5(PO_4)_3F_9\}$ (Grey et al., 2015, 2018), но представляет собой политипию, где флюорит является 1M-политипом, а ромбические представители группы скунерита – 2O-политипом. Соответствующие значения индексов структурной сложности составляют: $v = 62$ и 124 атома; $I_G = 4.309$ и 4.374 бит/атом; $I_{G, \text{total}} = 267.16$ и 542.32 бит/ячейку.

ВЫВОДЫ

Таким образом, повторно уточнена кристаллическая структура кристофшеферита-(Ce) и установлено, что, несмотря на повышение симметрии до пр. гр. $P2_1/a$ по сравнению с ранее полученными данными в рамках $P2_1/m$, основной мотив и характер распределения катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям сохраняются, хотя из-за меньшего числа независимых позиций оно становится менее упорядоченным. Выполненный кристаллохимический анализ структур природных и синтетических представителей группы чевкинита в рамках формализма OD-теории позволил объединить их в единое OD-семейство, симметрия которого описывается единым OD-группоидом. Это дало возможность как выделить два структурных OD-подсемейства, так и проанализировать

симметрию гипотетических ромбических MDO-политипов.

Применение подхода OD-теории позволило также на более детальном уровне установить симметричные закономерности стереоизомеризма для минерала флюорита и представителей группы скунерита, структуры которых также содержат фрагменты рутилового типа.

Благодарности

Авторы благодарны двум анонимным рецензентам за ценные комментарии, а также академику С.Л. Вотякову за предложение подготовить статью по результатам, доложенным на конференции “Минералы: строение, свойства, методы исследования” в 2023 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аксенов С.М. (2012) Кристаллические структуры высокоупорядоченных минералов из поздних ассоциаций, связанных с магматическими комплексами. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 149 с.
- Бонштедт-Куплетская Э.М., Смольянинова Н.Н., Чухров Ф.В. (1972) Минералы. Справочник. Т. 3, вып. 1. Силикаты с одиночными и двоянными кремнекислородными тетраэдрами. М.: Наука, 883 с.
- Касаткин А.В., Епанчинцев С.Г., Нестола Ф. (2015) Дингдаохенгит-(Ce) с Обуховского увала, Южный Урал: первая находка в России. *Минералогия*, (3), 3-7.
- Попов В.А. (2021) Парагенезисы поляковита-(ce) в карбонатах и ультрамафитах Ильменских гор (Южный Урал). *Зан. РМО*, CL(6), 88-95.
- Abeysinghe D., Smith M.D., Yeon J., Morrison G., zur Loye H.-C. (2016) New Lanthanide Mixed-Valent Vanadium(III/IV) Oxosilicates, $Ln_4V_{5-x}Zn_xSi_4O_{22}$ ($Ln = La, Ce, Pr, \text{ and } Nd$), Crystallizing in a Quasi Two-Dimensional Rutile-Based Structure. *Inorganic Chem.*, **55**(4), 1821-1830.
- Aksenov S.M., Charkin D.O., Banaru A.M., Banaru D.A., Volkov S.N., Deineko D.V., Kuznetsov A.N., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Shkurskii B.B., Yamnova N.A. (2023) Modularity, Polytypism, Topology, and Complexity of Crystal Structures of Inorganic Compounds (Review). *Structural Chem.*, **64**(10), 1797-2028.
- Blatov V.A., O’Keeffe M., Proserpio D.M. (2010) Vertex-, Face-, Point-, Schläfli-, and Delaney-Symbols in Nets, Polyhedra and Tilings: Recommended Terminology. *Cryst. Eng. Comm.*, **12**(1), 44-48.
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. (2014) Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. *Crystal Growth & Design*, **14**(7), 3576-3586.
- Brese N.E., O’Keeffe M. (1991) Bond-Valence Parameters for Solids. *Acta Crystallographica B*, **47**(2), 192-197.
- Brown I.D., Altermatt D. (1985) Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallographica B*, **41**, 244-247.
- Brown I.D., Shannon R.D. (1973) Empirical Bond-Strength-Bond-Length Curves for Oxides. *Acta Crystallographica A*, **29**(3), 266-282.

- Carbonin S., Ridolfi F., Renzulli A., Belluso E., Nodari L., Liziero F., Capella S. (2023) Mineral and Crystal Chemical Study of Pseudo-*C2/m* Non-Metamict Chevkinite-(Ce): An Investigation into the Intracrystalline Distribution of LREE, HREE, and Octahedral Cations in Samples from the Azores and Pakistan. *Amer. Miner.* (In press)
- Chameswary J., Thomas S., Sebastian M. (2010) Microwave Dielectric Properties of $\text{Co}_2\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$ Ceramics. *Amer. Ceram. Soc.*, **93**(7), 1863-1865.
- Chen S.C., Ramanujachary K.V., Greenblatt M. (1994) Structure and Physical Properties of $\text{La}_{3.4}\text{Ca}_{0.6}\text{V}_5\text{Si}_4\text{O}_{22}$: A Novel Mixed-Valent Vanadium(III/IV) Oxosilicate. *Inorganic Chem.*, **33**(26), 5994-5998.
- Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Belakovskiy D.I., Göttlicher J., Britvin S.N., Möckel S. (2012a) Christofschäferite-(Ce), $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Ca})_4\text{Mn}^{2+}(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ti})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$ – A New Chevkinite-Group Mineral From The Eifel Area, Germany. *New Data on Minerals*, **47**, 33-42.
- Chukanov N.V., Blass G., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Van K.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M. (2012b) Perrierite-(La), $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Ca})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$, a New Mineral Species from the Eifel Volcanic District, Germany. *Geol. Ore Depos.*, **54**(8), 647-655.
- Chukanov N.V., Kazheva O.N., Fischer R.X., Aksenov S.M. (2023) Refinement of the Crystal Structure of Fresnoite, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, from Löhley (Eifel District, Germany); Gladstone–Dale Compatibility, Electronic Polarizability and Vibrational Spectroscopy of Minerals and Inorganic Compounds with Pentacoordinated Ti^{IV} . *Acta Crystallographica B*, **79**(2), 184-194.
- Domańska-Siuda J., Nejbert K., Bagiński B., Macdonald R., Kotowski J., Stachowicz M. (2022) Chevkinite-Group Minerals in Selected Intrusions of the Mazury Complex, North-Eastern Poland: Insights into the Formation of a Titanite-like Phase by Hydrothermal Alteration. *Mineral. Petrol.*, **116**(2), 105-119.
- Dornberger-Schiff K. (1964) Grundzüge Einer Theorie Der OD-Strukturen Aus Schichten. Berlin: Akad.-Verlag, 106 p.
- Dornberger-Schiff K. (1982) Geometrical Properties of MDO Polytypes and Procedures for Their Derivation. I. General Concept and Applications to Polytype Families Consisting of OD Layers All of the Same Kind. *Acta Crystallographica A*, **38**(4), 483-491. <https://doi.org/10.1107/S0567739482001041>
- Dornberger-Schiff K., Grell H. (1982) Geometrical Properties of MDO Polytypes and Procedures for Their Derivation. II. OD Families Containing OD Layers of $M > 1$ Kinds and Their MDO Polytypes. *Acta Crystallographica A*, **38**(4), 491-498.
- Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. (2008) Crystallography of Modular Materials. Oxford: Oxford University Press, 416 p.
- Grell H. (1984) How to Choose OD Layers. *Acta Crystallographica A*, **40**(2), 95-99.
- Grey I.E., Keck E., Mumme W.G., Pring A., Macrae C.M., Gable R.W., Price J.R. (2015) Flurlite, $\text{Zn}_3\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, a New Mineral from the Hagendorf Süd Pegmatite, Bavaria, with a Schoonerite-Related Structure. *Miner. Mag.*, **79**(5), 1175-1184.
- Grey I.E., Kampf A.R., Keck E., MacRae C.M., Cashion J.D., Gozokara Y. (2018) Crystal Chemistry of Schoonerite-Group Minerals. *Europ. J. Mineral.*, **30**(3), 621-634.
- Gueho C., Giaquinta D., Mansot J.L., Ebel T., Palvadeau P. (1995) Structure and Magnetism of $\text{La}_4\text{Mn}_5\text{Si}_4\text{O}_{22}$ and $\text{La}_4\text{V}_5\text{Si}_4\text{O}_{22}$: Two New Rare-Earth Transition Metal Sorosilicates. *Chem. Mater.*, **7**(3), 486-492.
- Haggerty S.E., Mariano A.N. (1983) Strontian-Loparite and Strontio-Chevkinite: Two New Minerals in Rheomorphic Fenites from the Parana Basin Carbonatites, South America. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **84**(4), 365-381.
- Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R. (1995) Site Populations in Minerals; Terminology and Presentation of Results of Crystal-Structure Refinement. *Can. Miner.*, **33**(4), 907-911.
- Holtstam D., Bindi L., Hålenius U., Andersson B. (2017) Delhuyarite-(Ce)- $\text{Ce}_4\text{Mg}(\text{Fe}^{3+}_2\text{W})\square(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_6(\text{OH})_2$ – a New Mineral of the Chevkinite Group, from the Nya Bastnäs Fe–Cu–REE Deposit, Sweden. *Europ. J. Mineral.*, **29**(5), 897-905.
- Ito J. (1967) A Study of Chevkinite and Perrierite. *Amer. Miner.*, **52**(7-8), 1094-1104.
- Ito J., Arem J.E. (1971) Chevkinite and Perrierite: Synthesis, Crystal Growth and Polymorphism. *Amer. Miner.*, **56**(1-2), 307-319.
- Krivovichev S.V. (2013) Structural Complexity of Minerals: Information Storage and Processing in the Mineral World. *Miner. Mag.*, **77**(3), 275-326.
- Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksenov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L.A., Ismagilova R.M., Korniyakov I.V., Kuporev I.V., Morrison S.M., Panikorovskii T.L., Starova G.L. (2022) Structural and Chemical Complexity of Minerals: An Update. *Miner. Mag.*, **86**(2), 183-204.
- Lacinska A., Rushton J., Burgess S., Deady E.A., Turner G. (2021) The Effect of X-Ray Energy Overlaps on the Microanalysis of Chevkinite $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Ca}, \text{Th})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$ Using SEM EDS-WDS. *Minerals*, **11**(10), 1063.
- Liu Y., Ma C., Beckett J.R., Chen Y., Guan Y. (2016) Rare-Earth-Element Minerals in Martian Breccia Meteorites NWA 7034 and 7533: Implications for Fluid–Rock Interaction in the Martian Crust. *Earth Plan. Sci. Lett.*, **451**, 251-262.
- Macdonald R., Bagiński B., Kartashov P., Zozulya D., Dzierzanowski P. (2012) Chevkinite-Group Minerals from Russia and Mongolia: New Compositional Data from Metasomatites and Ore Deposits. *Miner. Mag.*, **76**(3), 535-549.
- Macdonald R., Belkin H.E. (2002) Compositional Variation in Minerals of the Chevkinite Group. *Miner. Mag.*, **66**(6), 1075-1098.
- Macdonald R., Marshall A.S., Dawson J.B., Hinton R.W., Hill P.G. (2002) Chevkinite-Group Minerals from Salic Volcanic Rocks of the East African Rift. *Miner. Mag.*, **66**(2), 287-299.
- Macdonald R., Bagiński B., Belkin H.E., Stachowicz M. (2019) Composition, Paragenesis, and Alteration of the Chevkinite Group of Minerals. *Amer. Miner.*, **104**(3), 348-369.
- Malcherek T., Schlüter J., Schäfer C. (2021) Perrierite-(Ce) from the Laacher See Tephra, Eifel, Germany, and the Modular Character of the Chevkinite Group of Minerals. *Phys. Chem. Miner.*, **48**(2), 10.
- Malczewski D., Grabias A., Dziurawicz M., Krzykowski T.

- (2023) ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Annealed Highly Metamict Perrierite: Activation Energy and Recrystallization Processes. *Minerals*, **13**(11), 1395.
- Miyajima H., Matsubara S., Miyawaki R., Yokoyama K., Hirokawa K. (2001) Rengeite, $\text{Sr}_4\text{ZrTi}_4\text{Si}_4\text{O}_{22}$, a New Mineral, the Sr-Zr Analogue of Perrierite from the Itoigawa-Ohmi District, Niigata Prefecture, Central Japan. *Miner. Mag.*, **65**(1), 111-120.
- Miyajima H., Miyawaki R., Ito K. (2002) Matsubaraite, $\text{Sr}_4\text{Ti}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$, a New Mineral, the Sr-Ti Analogue of Perrierite in Jadeitite from the Itoigawa-Ohmi District, Niigata Prefecture, Japan. *Europ. J. Mineral.*, **14**(6), 1119-1128.
- Muhling J.R., Suvorova A.A., Rasmussen B. (2014) The Occurrence and Composition of Chevkinite-(Ce) and Perrierite-(Ce) in Tholeiitic Intrusive Rocks and Lunar Mare Basalt. *Amer. Miner.*, **99**(10), 1911-1921.
- Nagashima M., Armbruster T., Akasaka M., Sano-Furukawa A., Nishio-Hamane D., Malsy A., Imaoka T., Nakashima K. (2020) Multi-Methodical Study of the Ti, Fe^{2+} and Fe^{3+} Distribution in Chevkinite-Subgroup Minerals: X-Ray Diffraction, Neutron Diffraction, ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy and Electron-Microprobe Analyses. *Phys. Chem. Miner.*, **47**(6), 29.
- Nespolo M., Ferraris G., Đurovič S., Takéuchi Y. (2004) Twins vs. Modular Crystal Structures. *Zeitschrift für Kristallographie*, **219**(12), 773-778.
- Parodi G.C., Della Ventura G., Mottana A., Raudsepp M. (1994) Zr-Rich Non Metamict Perrierite-(Ce) from Holocrystalline Ejecta in the Sabatini Volcanic Complex (Latium, Italy). *Mineral. Mag.*, **58**(393), 607-613.
- Petricek V., Dusek M., Palatinus L. (2014) Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Zeitschrift für Kristallographie*, **229**(5), 345-352.
- Popov V.A., Pautov L.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., McCammon C., Bazhenova L.F. (2001) Polyakovite-(Ce), $(\text{REE}, \text{Ca})_4(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$, a New Metamict Mineral Species from the Ilmen Mountains, Southern Urals, Russia: Mineral Description and Crystal Chemistry. *Can. Miner.*, **39**(4), 1095-1104.
- Segalstad T.V., Larsen A.O. (1978) Chevkinite and Perrierite from the Oslo Region, Norway. *Amer. Miner.*, **63**(5-6), 499-505.
- Shannon R.D. (1976) Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, **32**(5), 751-767.
- Sheikh S., Meng J., Jacobs R., Liu J., Nachlas W.O., Morgan D. (2023) Layered Monoclinic Perrierite Oxo-Silicate $\text{La}_4\text{Mn}_5\text{Si}_4\text{O}_{22+\Delta}$: A New Interstitial Oxide Ion Conductor for Low Temperature Applications. *ECS Meeting Abstracts*, MA2023-01(40), 2803-2803.
- Shen G.-F., Yang G.-M., Xu J.-S. (2005) Maoniupingite-Ce: A New Rare-Earth Mineral from the Maoniuping Rare-Earth Deposit in Mianning, Sichuan. *Sedimentary Geol. Tethyan Geol.*, **25**(1-2), 210-216.
- Sokolova E., Hawthorne F.C., Della Ventura G., Kartashov P.M. (2004) Chevkinite-(Ce): Crystal Structure And The Effect Of Moderate Radiation-Induced Damage On Site-Occupancy Refinement. *Can. Miner.*, **42**(4), 1013-1025.
- Spek A.L. (2003) Single-Crystal Structure Validation with the Program PLATON. *App. Crystallography*, **36**, 7-13.
- Spiridonov E.M., Filimonov S.V., Semikolennykh E.S., Korotaeva N.N., Krivitskaya N.N. (2020) Chevkinite-(Ce) and Perrierite-(Ce) from the Island Arc Quartz Gabbronorite-Dolerite of the Ayu-Dag Intrusion, Crimean Mountains. *Geol. Ore Depos.*, **62**(7), 638-651.
- Stachowicz M., Bagiński B., Macdonald R., Kartashov P.M., Oziębło A., Woźniak K. (2014) Structure of Sr-Zr-Bearing Perrierite-(Ce) from the Burpala Massif, Russia. *Miner. Mag.*, **78**(7), 1647-1659.
- Stachowicz M., Bagiński B., Welch M.D., Kartashov P.M., Macdonald R., Balcerzak J., Tyczkowski J., Woźniak K. (2019a) Cation Ordering, Valence States, and Symmetry Breaking in the Crystal-Chemically Complex Mineral Chevkinite-(Ce): X-Ray Diffraction and Photoelectron Spectroscopy Studies and Mechanisms of Nb Enrichment. *Amer. Miner.*, **104**(4), 595-602.
- Stachowicz M., Welch M.D., Bagiński B., Kartashov P.M., Macdonald R., Woźniak K. (2019b) Cation Ordering, Valence States, and Symmetry Breaking in the Crystal-Chemically Complex Mineral Chevkinite-(Ce): Recrystallization, Transformation, and Metamict States in Chevkinite. *Amer. Miner.*, **104**(10), 1481-1486.
- Wang H.-J., Li B.-T., Lin H.-X., Chen W., Luo L. (2014) Effects of MgO on Crystallization and Microwave Dielectric Properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ Glass-Ceramics. *Int. J. App. Glass Sci.*, **5**(4), 436-442.
- Wang J., Chen W., Luo L. (2008) Crystallization Behavior and Microwave Dielectric Property of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ Glass-Ceramic. *J. Alloys Compounds*, **464**(1-2), 440-445.
- Wang S., Hwu S.-J. (1995) $\text{La}_4\text{Ti}_5\text{Si}_{4-x}\text{P}_x\text{O}_{22}$ ($x = 0, 1$): A New Family of Two-Dimensional Solids. Synthesis and Structure of the First Member ($m = 1$) of the Mixed-Valence Titanium(III/IV) Oxosilicate Series, $\text{La}_4\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{TiO}_2)_{4m}$. *Inorganic Chem.*, **34**(1), 166-171.
- Wang S., Hwu S.J. (1992) Mixed-Valence Lanthanum Titanium (III/IV) Oxosilicate $\text{La}_4\text{Ti}_5\text{Si}_4\text{O}_{30}$, A Novel Perrierite-Related Compound, $\text{La}_4\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{TiO}_2)_{4m}$ ($m = 2$), with a Quasi-Two-Dimensional Rutile-Based Structure. *J. Amer. Chem. Soc.*, **114**(17), 6920-6922.
- Xu J., Yang G.G., Li G., Wu Z., Shen G. (2008) Dingdaohengite-(Ce) from the Bayan Obo REE-Nb-Fe Mine, China: Both a True Polymorph of Perrierite-(Ce) and a Titanite Analog at the C1 Site of Chevkinite Subgroup. *Amer. Miner.*, **93**(5-6), 740-744.
- Yang Z., Fleck M., Smith M., Tao K., Song R., Zhang P. (2002) The Crystal Structure of Natural Fe-Rich Chevkinite-(Ce). *Europ. J. Mineral.*, **14**(5), 969-975.
- Yang Z., Giester G., Ding K., Tillmanns E. (2012) Hezuolinite, $(\text{Sr}, \text{REE})_4\text{Zr}(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2\text{O}_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, a New Mineral Species of the Chevkinite Group from Saima Alkaline Complex, Liaoning Province, NE China. *Europ. J. Mineral.*, **24**(1), 189-196.
- Yang Z., Pertlik F., Fleck M. (2008) Hydroxyl Groups in Nonmetamict Chevkinite-(Ce): A Crystal Chemical Discussion. *J. Rare Earths*, **26**(4), 609-613.

REFERENCES

- Abeysinghe D., Smith M.D., Yeon J., Morrison G., zur Loye H.-C. (2016) New Lanthanide Mixed-Valent Vanadium(III/IV) Oxosilicates, $\text{Ln}_4\text{V}_{5-x}\text{Zn}_x\text{Si}_4\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{and Nd}$), Crystallizing in a Quasi Two-Dimensional Rutile-Based Structure. *Inorganic Chem.*,

- 55(4), 1821-1830.
- Aksenov S.M. (2012) Crystal structures of high-ordered minerals from the late accosiations related with the magmatic complexes. Cand. geol. and min. sci. diss. Moscow, Moscow State University, 149 p. (In Russ.)
- Aksenov S.M., Charkin D.O., Banaru A.M., Banaru D.A., Volkov S.N., Deineko D.V., Kuznetsov A.N., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Shkurskii B.B., Yamnova N.A. (2023) Modularity, Polytypism, Topology, and Complexity of Crystal Structures of Inorganic Compounds (Review). *Structural Chem.*, **64**(10), 1797-2028.
- Blatov V.A., O'Keeffe M., Proserpio D.M. (2010) Vertex-, Face-, Point-, Schläfli-, and Delaney-Symbols in Nets, Polyhedra and Tilings: Recommended Terminology. *Cryst. Eng. Comm.*, **12**(1), 44-48.
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. (2014) Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. *Crystal Growth & Design*, **14**(7), 3576-3586.
- Bonshtedt-Kupletskaya E.M., Smol'yaninova N.N., Chukhrov F.V. (1972) Minerals. Handbook. Vol. 3, pt 1. Ortho- and diorthosilicates. Moscow, Nauka Publ., 883 p. (In Russ.)
- Brese N.E., O'Keeffe M. (1991) Bond-Valence Parameters for Solids. *Acta Crystallographica B*, **47**(2), 192-197.
- Brown I.D., Altermatt D. (1985) Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallographica B*, **41**, 244-247.
- Brown I.D., Shannon R.D. (1973) Empirical Bond-Strength-Bond-Length Curves for Oxides. *Acta Crystallographica A*, **29**(3), 266-282.
- Carbonin S., Ridolfi F., Renzulli A., Belluso E., Nodari L., Liziero F., Capella S. (2023) Mineral and Crystal Chemical Study of Pseudo-C2/m Non-Metamict Chevkinite-(Ce): An Investigation into the Intracrystalline Distribution of LREE, HREE, and Octahedral Cations in Samples from the Azores and Pakistan. *Amer. Miner.* (In press)
- Chameswary J., Thomas S., Sebastian M. (2010) Microwave Dielectric Properties of Co₂La₄Ti₃Si₄O₂₂ Ceramics. *Amer. Ceram. Soc.*, **93**(7), 1863-1865.
- Chen S.C., Ramanujachary K.V., Greenblatt M. (1994) Structure and Physical Properties of La_{3.4}Ca_{0.6}V₅Si₄O₂₂: A Novel Mixed-Valent Vanadium(III/IV) Oxosilicate. *Inorganic Chem.*, **33**(26), 5994-5998.
- Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Belakovskiy D.I., Göttlicher J., Britvin S.N., Möckel S. (2012a) Christofschäferite-(Ce), (Ce, La, Ca)₄Mn²⁺(Ti, Fe³⁺)₃(Fe³⁺, Fe²⁺, Ti)(Si₂O₇)₂O₈ – A New Chevkinite-Group Mineral From The Eifel Area, Germany. *New Data on Minerals*, **47**, 33-42.
- Chukanov N.V., Blass G., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Van K.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M. (2012b) Perrierite-(La), (La, Ce, Ca)₄(Fe²⁺, Mn)(Ti, Fe³⁺, Al)₄(Si₂O₇)₂O₈, a New Mineral Species from the Eifel Volcanic District, Germany. *Geol. Ore Depos.*, **54**(8), 647-655.
- Chukanov N.V., Kazheva O.N., Fischer R.X., Aksenov S.M. (2023) Refinement of the Crystal Structure of Fresnoite, Ba₂TiSi₂O₈, from Löhley (Eifel District, Germany); Gladstone-Dale Compatibility, Electronic Polarizability and Vibrational Spectroscopy of Minerals and Inorganic Compounds with Pentacoordinated Ti^{IV}. *Acta Crystallographica B*, **79**(2), 184-194.
- Domańska-Siuda J., Nejbert K., Bagiński B., Macdonald R., Kotowski J., Stachowicz M. (2022) Chevkinite-Group Minerals in Selected Intrusions of the Mazury Complex, North-Eastern Poland: Insights into the Formation of a Titanite-like Phase by Hydrothermal Alteration. *Mineral. Petrol.*, **116**(2), 105-119.
- Dornberger-Schiff K. (1964) Grundzüge Einer Theorie Der OD-Strukturen Aus Schichten. Berlin: Akad.-Verlag, 106 p.
- Dornberger-Schiff K. (1982) Geometrical Properties of MDO Polytypes and Procedures for Their Derivation. I. General Concept and Applications to Polytype Families Consisting of OD Layers All of the Same Kind. *Acta Crystallographica A*, **38**(4), 483-491. <https://doi.org/10.1107/S0567739482001041>
- Dornberger-Schiff K., Grell H. (1982) Geometrical Properties of MDO Polytypes and Procedures for Their Derivation. II. OD Families Containing OD Layers of M > 1 Kinds and Their MDO Polytypes. *Acta Crystallographica A*, **38**(4), 491-498.
- Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. (2008) Crystallography of Modular Materials. Oxford, Oxford University Press, 416 p.
- Grell H. (1984) How to Choose OD Layers. *Acta Crystallographica A*, **40**(2), 95-99.
- Grey I.E., Keck E., Mumme W.G., Pring A., Macrae C.M., Gable R.W., Price J.R. (2015) Flurlite, Zn₃Mn²⁺Fe³⁺(PO₄)₃(OH)₂·9H₂O, a New Mineral from the Hagendorf Süd Pegmatite, Bavaria, with a Schoonerite-Related Structure. *Miner. Mag.*, **79**(5), 1175-1184.
- Grey I.E., Kampf A.R., Keck E., MacRae C.M., Cashion J.D., Gozokara Y. (2018) Crystal Chemistry of Schoonerite-Group Minerals. *Europ. J. Mineral.*, **30**(3), 621-634.
- Gueho C., Giaquinta D., Mansot J.L., Ebel T., Palvadeau P. (1995) Structure and Magnetism of La₄Mn₅Si₄O₂₂ and La₄V₅Si₄O₂₂: Two New Rare-Earth Transition Metal Sorosilicates. *Chem. Mater.*, **7**(3), 486-492.
- Haggerty S.E., Mariano A.N. (1983) Strontian-Loparite and Strontio-Chevkinite: Two New Minerals in Rheomorphic Fenites from the Parana Basin Carbonatites, South America. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **84**(4), 365-381.
- Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R. (1995) Site Populations in Minerals; Terminology and Presentation of Results of Crystal-Structure Refinement. *Can. Miner.*, **33**(4), 907-911.
- Holtstam D., Bindi L., Hålenius U., Andersson B. (2017) Delhuyarite-(Ce)-Ce₄Mg(Fe³⁺,W)□(Si₂O₇)₂O₆(OH)₂ – a New Mineral of the Chevkinite Group, from the Nya Bastnäs Fe-Cu-REE Deposit, Sweden. *Europ. J. Mineral.*, **29**(5), 897-905.
- Ito J. (1967) A Study of Chevkinite and Perrierite. *Amer. Miner.*, **52**(7-8), 1094-1104.
- Ito J., Arem J.E. (1971) Chevkinite and Perrierite: Synthesis, Crystal Growth and Polymorphism. *Amer. Miner.*, **56**(1-2), 307-319.
- Kasatkin A.V., Epanchintsev S.G., Nestola F. (2015) Dingdaohengite-(Ce) from Obukhovskiy Uval, Southern Urals: First find in Russia. *Mineralogiya*, (3), 3-7. (In Russ.)
- Krivovichev S.V. (2013) Structural Complexity of Minerals: Information Storage and Processing in the Mineral World. *Miner. Mag.*, **77**(3), 275-326.
- Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksenov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelo-

- va L.A., Ismagilova R.M., Korniyakov I.V., Kuporev I.V., Morrison S.M., Panikorskiy T.L., Starova G.L. (2022) Structural and Chemical Complexity of Minerals: An Update. *Miner. Mag.*, **86**(2), 183-204.
- Lacinska A., Rushton J., Burgess S., Deady E.A., Turner G. (2021) The Effect of X-Ray Energy Overlaps on the Microanalysis of Chevkinite ($\text{Ce, La, Ca, Th}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Ti, Fe}^{3+})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$) Using SEM EDS-WDS. *Minerals*, **11**(10), 1063.
- Liu Y., Ma C., Beckett J.R., Chen Y., Guan Y. (2016) Rare-Earth-Element Minerals in Martian Breccia Meteorites NWA 7034 and 7533: Implications for Fluid-Rock Interaction in the Martian Crust. *Earth Plan. Sci. Lett.*, **451**, 251-262.
- Macdonald R., Bagiński B., Kartashov P., Zozulya D., Dzierżanowski P. (2012) Chevkinite-Group Minerals from Russia and Mongolia: New Compositional Data from Metasomatites and Ore Deposits. *Miner. Mag.*, **76**(3), 535-549.
- Macdonald R., Belkin H.E. (2002) Compositional Variation in Minerals of the Chevkinite Group. *Miner. Mag.*, **66**(6), 1075-1098.
- Macdonald R., Marshall A.S., Dawson J.B., Hinton R.W., Hill P.G. (2002) Chevkinite-Group Minerals from Salic Volcanic Rocks of the East African Rift. *Miner. Mag.*, **66**(2), 287-299.
- Macdonald R., Bagiński B., Belkin H.E., Stachowicz M. (2019) Composition, Paragenesis, and Alteration of the Chevkinite Group of Minerals. *Amer. Miner.*, **104**(3), 348-369.
- Malcherek T., Schlüter J., Schäfer C. (2021) Perrierite-(Ce) from the Laacher See Tephra, Eifel, Germany, and the Modular Character of the Chevkinite Group of Minerals. *Phys. Chem. Miner.*, **48**(2), 10.
- Malczewski D., Grabias A., Dziurawicz M., Krzykowski T. (2023) ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Annealed Highly Metamict Perrierite: Activation Energy and Recrystallization Processes. *Minerals*, **13**(11), 1395.
- Miyajima H., Matsubara S., Miyawaki R., Yokoyama K., Hirokawa K. (2001) Rengeite, $\text{Sr}_4\text{ZrTi}_4\text{Si}_4\text{O}_{22}$, a New Mineral, the Sr-Zr Analogue of Perrierite from the Itoigawa-Ohmi District, Niigata Prefecture, Central Japan. *Miner. Mag.*, **65**(1), 111-120.
- Miyajima H., Miyawaki R., Ito K. (2002) Matsubaraite, $\text{Sr}_4\text{Ti}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$, a New Mineral, the Sr-Ti Analogue of Perrierite in Jadeitite from the Itoigawa-Ohmi District, Niigata Prefecture, Japan. *Europ. J. Mineral.*, **14**(6), 1119-1128.
- Muhling J.R., Suvorova A.A., Rasmussen B. (2014) The Occurrence and Composition of Chevkinite-(Ce) and Perrierite-(Ce) in Tholeiitic Intrusive Rocks and Lunar Mare Basalt. *Amer. Miner.*, **99**(10), 1911-1921.
- Nagashima M., Armbruster T., Akasaka M., Sano-Furukawa A., Nishio-Hamane D., Malsy A., Imaoka T., Nakashima K. (2020) Multi-Methodical Study of the Ti, Fe^{2+} and Fe^{3+} Distribution in Chevkinite-Subgroup Minerals: X-Ray Diffraction, Neutron Diffraction, ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy and Electron-Microprobe Analyses. *Phys. Chem. Miner.*, **47**(6), 29.
- Nespolo M., Ferraris G., Đurovič S., Takéuchi Y. (2004) Twins vs. Modular Crystal Structures. *Zeitschrift für Kristallographie*, **219**(12), 773-778.
- Parodi G.C., Della Ventura G., Mottana A., Raudsepp M. (1994) Zr-Rich Non Metamict Perrierite-(Ce) from Holocrystalline Ejecta in the Sabatini Volcanic Complex (Latium, Italy). *Mineral. Mag.*, **58**(393), 607-613.
- Petricek V., Dusek M., Palatinus L. (2014) Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Zeitschrift für Kristallographie*, **229**(5), 345-352.
- Popov V.A. (2021) Parageneses of polyakovite-(ce) in carbonatites and ultramafites of the Ilmen mountains (South Urals, Russia). *Zap. RMO*, **CL**(6), 88-95. (In Russ.)
- Popov V.A., Pautov L.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., McCammon C., Bazhenova L.F. (2001) Polyakovite-(Ce), $(\text{REE, Ca})_4(\text{Mg, Fe}^{2+})(\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{Ti, Nb})_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$, a New Metamict Mineral Species from the Ilmen Mountains, Southern Urals, Russia: Mineral Description and Crystal Chemistry. *Can. Miner.*, **39**(4), 1095-1104.
- Segalstad T.V., Larsen A.O. (1978) Chevkinite and Perrierite from the Oslo Region, Norway. *Amer. Miner.*, **63**(5-6), 499-505.
- Shannon R.D. (1976) Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, **32**(5), 751-767.
- Sheikh S., Meng J., Jacobs R., Liu J., Nachlas W.O., Morgan D. (2023) Layered Monoclinic Perrierite Oxo-Silicate $\text{La}_4\text{Mn}_5\text{Si}_4\text{O}_{22+\Delta}$: A New Interstitial Oxide Ion Conductor for Low Temperature Applications. *ECS Meeting Abstracts*, MA2023-01(40), 2803-2803.
- Shen G.-F., Yang G.-M., Xu J.-S. (2005) Maoniupingite-Ce: A New Rare-Earth Mineral from the Maoniuping Rare-Earth Deposit in Mianning, Sichuan. *Sediment. Geol. Tethyan Geol.*, **25**(1-2), 210-216.
- Sokolova E., Hawthorne F.C., Della Ventura G., Kartashov P.M. (2004) Chevkinite-(Ce): Crystal Structure And The Effect Of Moderate Radiation-Induced Damage On Site-Occupancy Refinement. *Can. Miner.*, **42**(4), 1013-1025.
- Spek A.L. (2003) Single-Crystal Structure Validation with the Program PLATON. *App. Crystallography*, **36**, 7-13.
- Spiridonov E.M., Filimonov S.V., Semikolennykh E.S., Korotaeva N.N., Krivitskaya N.N. (2020) Chevkinite-(Ce) and Perrierite-(Ce) from the Island Arc Quartz Gabbro-norite-Dolerite of the Ayu-Dag Intrusion, Crimean Mountains. *Geol. Ore Depos.*, **62**(7), 638-651.
- Stachowicz M., Bagiński B., Macdonald R., Kartashov P.M., Oziębło A., Woźniak K. (2014) Structure of Sr-Zr-Bearing Perrierite-(Ce) from the Burpala Massif, Russia. *Miner. Mag.*, **78**(7), 1647-1659.
- Stachowicz M., Bagiński B., Welch M.D., Kartashov P.M., Macdonald R., Balcerzak J., Tyczkowski J., Woźniak K. (2019a) Cation Ordering, Valence States, and Symmetry Breaking in the Crystal-Chemically Complex Mineral Chevkinite-(Ce): X-Ray Diffraction and Photoelectron Spectroscopy Studies and Mechanisms of Nb Enrichment. *Amer. Miner.*, **104**(4), 595-602.
- Stachowicz M., Welch M.D., Bagiński B., Kartashov P.M., Macdonald R., Woźniak K. (2019b) Cation Ordering, Valence States, and Symmetry Breaking in the Crystal-Chemically Complex Mineral Chevkinite-(Ce): Recrystallization, Transformation, and Metamict States in Chevkinite. *Amer. Miner.*, **104**(10), 1481-1486.
- Wang H.-J., Li B.-T., Lin H.-X., Chen W., Luo L. (2014) Effects of MgO on Crystallization and Microwave Dielectric Properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ Glass-Ceramics. *Int. J. App. Glass Sci.*, **5**(4), 436-442.

- Wang J., Chen W., Luo L. (2008) Crystallization Behavior and Microwave Dielectric Property of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ Glass-Ceramic. *J. Alloys Compounds*, **464**(1-2), 440-445.
- Wang S., Hwu S.-J. (1995) $\text{La}_4\text{Ti}_5\text{Si}_{4-x}\text{P}_x\text{O}_{22}$ ($x = 0, 1$): A New Family of Two-Dimensional Solids. Synthesis and Structure of the First Member ($m = 1$) of the Mixed-Valence Titanium(III/IV) Oxosilicate Series, $\text{La}_4\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{TiO}_2)_{4m}$. *Inorganic Chem.*, **34**(1), 166-171.
- Wang S., Hwu S.J. (1992) Mixed-Valence Lanthanum Titanium (III/IV) Oxosilicate $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{Si}_4\text{O}_{30}$. A Novel Perrierite-Related Compound, $\text{La}_4\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{TiO}_2)_{4m}$ ($m = 2$), with a Quasi-Two-Dimensional Rutile-Based Structure. *J. Amer. Chem. Soc.*, **114**(17), 6920-6922.
- Xu J., Yang G.G, Li G., Wu Z., Shen G. (2008) Dingdaohengite-(Ce) from the Bayan Obo REE-Nb-Fe Mine, China: Both a True Polymorph of Perrierite-(Ce) and a Titanic Analog at the C1 Site of Chevkinite Subgroup. *Amer. Miner.*, **93**(5-6), 740-744.
- Yang Z., Fleck M., Smith M., Tao K., Song R., Zhang P. (2002) The Crystal Structure of Natural Fe-Rich Chevkinite-(Ce). *Europ. J. Mineral.*, **14**(5), 969-975.
- Yang Z., Giester G., Ding K., Tillmanns E. (2012) Hezuolinite, $(\text{Sr}, \text{REE})_4\text{Zr}(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2\text{O}_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, a New Mineral Species of the Chevkinite Group from Saima Alkaline Complex, Liaoning Province, NE China. *Europ. J. Mineral.*, **24**(1), 189-196.
- Yang Z., Pertlik F., Fleck M. (2008) Hydroxyl Groups in Nonmetamict Chevkinite-(Ce): A Crystal Chemical Discussion. *J. Rare Earths*, **26**(4), 609-613.