

Псевдосимметрия и особенности катионного упорядочения в гетерофиллосиликатах. 1. Уточнение кристаллической структуры шюллерита $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Mn},\text{Ca})(\text{Fe}^{3+},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O},\text{F})_4$

Г. С. Ильин¹, Н. В. Чуканов², Р. К. Расцветаева³, С. М. Аксенов¹

¹Федеральный исследовательский центр “Кольский научный центр Российской академии наук”, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 10а, e-mail: aks.crys@gmail.com

²ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, г. Черногловка, пр-т Академика Семенова, 1

³НИИЦ Курчатовский институт, 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1

Поступила в редакцию 12.02.2025 г., принята к печати 04.03.2025 г.

Объект исследования. На данный момент симметрия шюллерита и выбор пространственной группы (пр. гр.) в его структуре являются дискуссионными. В данной работе выполнено повторное изучение голотипного образца шюллерита. **Материалы и методы.** Минерал шюллерит найден в базальтовом карьере Лёлай (вулканический район Айфель, Германия). Кристаллическая структура образца изучена методом рентгеноструктурного анализа. **Результаты.** Нами уточнена кристаллическая структура шюллерита в рамках двух пр. гр. – ацентричной $P1$ и центросимметричной $P1$ с использованием массивов данных для 2496 и 1683 независимых отражений с $I > 3\sigma(I)$ соответственно. Итоговые значения R -фактора составили 4.42% в пр. гр. $P1$ и 4.51% в пр. гр. $P1$. Параметры триклинной элементарной ячейки: $a = 5.4055(3)$, $b = 7.0558(3)$, $c = 10.1945(6)$ Å, $\alpha = 99.838(4)$, $\beta = 99.715(5)$, $\gamma = 90.065(4)^\circ$, $V = 377.43(4)$ Å³. Идеализированная формула – $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Mn},\text{Ca})(\text{Fe}^{3+},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O},\text{F})_4$. **Выводы.** Ацентричная пр. гр. $P1$ предлагается в качестве более подходящей для описания структуры шюллерита, так как позволяет выявить больше существующих различий в заселенностях позиций и длинах связей катион–анион в HOH -модулях.

Ключевые слова: псевдосимметрия, катионное упорядочение, шюллерит, лампрофиллит, гетерофиллосиликаты

Источник финансирования

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-77-10065-П (рентгеноструктурный анализ и уточнение кристаллических структур). Сбор материала для исследований в карьере Лёлай и определение химического состава шюллерита выполнены в соответствии с темой государственного задания, номер государственной регистрации 124013100858-3. Кристаллохимический анализ структуры шюллерита выполнен частично в рамках государственного задания НИИЦ “Курчатовский институт”

Pseudosymmetry and cation ordering in heterophyllosilicates. 1. Refinement of the crystal structure of schüllerite $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Mn},\text{Ca})(\text{Fe}^{3+},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O},\text{F})_4$

Grigory S. Ilyin¹, Nikita V. Chukanov², Ramiza K. Rastsvetaeva³, Sergey M. Aksenov¹

¹Federal Research Center “Kola Science Center RAS”, 10a Fersman st., Apatity 184209, Russia, e-mail: aks.crys@gmail.com

²Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, RAS, 1 Academician Semenov av., Chernogolovka 142432, Russia

³NRC Kurchatov Institute, 1 Academician Kurchatov sq., Moscow 123182, Russia

Received 12.02.2025, accepted 04.03.2025

Research subject. Currently, the symmetry of schüllerite and the choice of space group (sp. gr.) in its structure are subjects of debate. In this work, a re-examination of the holotype sample of schüllerite was conducted. **Materials and Methods.** The mineral schüllerite was found in the Löhley basalt quarry (Eifel volcanic area, Germany). The crystal structure was studied using single-crystal X-ray analysis. **Results.** We refined the crystal structure of schüllerite within two space groups –

Для цитирования: Ильин Г.С., Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. (2025) Псевдосимметрия и особенности катионного упорядочения в гетерофиллосиликатах. 1. Уточнение кристаллической структуры шюллерита $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Mn},\text{Ca})(\text{Fe}^{3+},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O},\text{F})_4$. *Литосфера*, 25(2), 212–220. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-212-220>. EDN: YVUQHF

For citation: Ilyin G.S., Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M. (2025) Pseudosymmetry and cation ordering in heterophyllosilicates. 1. Refinement of the crystal structure of schüllerite $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Mn},\text{Ca})(\text{Fe}^{3+},\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O},\text{F})_4$. *Lithosphere (Russia)*, 25(2), 212–220. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-212-220>. EDN: YVUQHF

acentric $P1$ and centrosymmetric $P\bar{1}$ using data sets for 2496 and 1683 independent reflections with $I > 3\sigma(I)$, respectively. The final R -factor values were 4.42% in sp. gr. $P1$ and 4.51% in sp. gr. $P\bar{1}$. The parameters of the triclinic unit cell are: $a = 5.4055(3)$ Å, $b = 7.0558(3)$ Å, $c = 10.1945(6)$ Å, $\alpha = 99.838(4)^\circ$, $\beta = 99.715(5)^\circ$, $\gamma = 90.065(4)^\circ$, $V = 377.43(4)$ Å³. The idealized formula is $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$. **Conclusions.** The acentric space group $P1$ is proposed as more suitable for describing the structure of schüllerite, as it allows for the identification of more existing differences in site occupancies and cation-anion bond lengths in HOH modules.

Keywords: pseudosymmetry, cationic ordering, schüllerite, lamprophyllite, heterophyllosilicates

Funding information

This work supported by the Russian Science Foundation, grant No. 20-77-10065-П (X-ray structural analysis and refinement of crystal structures). The collection of material for research in the Löhley quarry and the determination of the chemical composition of schüllerite were performed in accordance with the State Assignment theme, state registration number 124013100858-3. The crystal-chemical analysis of the schüllerite structure was partially performed within the framework of the state assignment of the Kurchatov Institute National Research Center

ВВЕДЕНИЕ

Явление псевдосимметрии достаточно широко распространено среди природных и синтетических соединений (Zorky, 1996; Чупрунов, 2015) и тесно связано с двойникованием (Nespolo, Ferraris, 2004; Stoger et al., 2016), модулированными фазами (de Wolff, 1974), доменным строением в сегнетоэлектриках (Shi et al., 2016), а также фазовыми переходами типа порядок-беспорядок (Christy, 1995). Проблема изучения псевдосимметричных кристаллических структур во многом связана с рядом особенностей рентгеноструктурного анализа, поскольку связь дифракционной картины с пространственной группой кристалла не всегда однозначна, что обусловлено, в частности, законом Фриделя – равенством интенсивностей отражений $I(hkl)$ и $I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ (Friedel, 1913). В этой связи, в настоящее время в основе анализа псевдосимметрии лежит теория групп, в том числе соотношение группа-надгруппа, которая позволяет анализировать минимальные искажения кристаллических структур (Capillas et al., 2005, 2011), а также особенности распределения электронной плотности (Capillas et al., 2005; Nelyubina et al., 2010; Чупрунов, 2015).

Для минералов и неорганических соединений сложного состава псевдосимметрия часто связана с неоднородностью химического состава, вызывающей особенности распределения катионов по позициям структуры или локализацию микропримесей (Белоконева и др., 1990, 1997а, 1997б, 1998; Thomas et al., 1992; Каткова и др., 1998; Xu et al., 2023), что может приводить к локальным понижениям симметрии. Для однозначного вывода о понижении симметрии или наличии псевдосимметрии необходимо привлечение тонких методов (например, установление оптических аномалий (Пунин, Штукенберг, 2004)), а в случае рентгеноструктурного анализа предполагается уточнение кристаллических структур в рамках нескольких пр. гр., что позволяет ана-

лизировать особенности распределения катионов по позициям (Stachowicz et al., 2019; Аксенов и др., 2024; Зарубина и др., 2024).

Псевдосимметрия также может быть связана с модулярным строением и политипией, что также характерно и для OD-структур (Nespolo et al., 2012; Аксенов и др., 2023). Для минералов класса гетерофиллосиликатов, относящихся к структурному семейству бафертисита (Расцветаева, Аксенов, 2011; Sokolova, Cámara, 2012) типично модулярное строение, политипия и OD-структуры (Белоконева и др., 2015; Аксенов и др., 2023), а связь структурных особенностей, характера двойникования и политипии с псевдосимметрией была детально рассмотрена на примере минерала цинншацзянита $BaNaFe_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F$ (Jin et al., 2018). Особенности строения и симметрии гетерофиллосиликатов положены в основу номенклатуры данного семейства (Rastsvetaeva et al., 2016; Aksenov et al., 2021).

Минерал шюллерит $Ba_2NaMnFe^{2+}Fe^{3+}Ti_2(Si_2O_7)_2O_2F_2$ был впервые найден в базальтовом карьере Лёлай (вулканический район Айфель, Германия) (Чуканов и др., 2011; Расцветаева и др., 2011) и по современной классификации входит в группу мурманита надгруппы сейдозерита (Sokolova, Cámara, 2012). Основу его кристаллической структуры составляет трехслойный HOH -модуль, где O – октаэдрический слой из реберно-связанных $M\phi_6$ -октаэдров ($\phi = O, OH, F$), а H – гетерополиэдрический слой, состоящий из тетраэдров SiO_4 и TiO_5 -пятивершинников. Параметры триклинной элементарной ячейки первоначально изученного образца: $a = 5.4027(1)$, $b = 7.066(4)$, $c = 10.2178(1)$ Å, $\alpha = 99.816(1)$, $\beta = 99.624(1)$, $\gamma = 90.084(1)^\circ$, $V = 378.75(2)$ Å³, а симметрия описывалась ацентричной пр. гр. $P1$ (Чуканов и др., 2011; Расцветаева и др., 2011). Дальнейшие исследования высокожелезистого аналога шюллерита, найденного в карьере Каленберг (вулканический район Айфель, Герма-

ния) в составе поздней пневматолитовой ассоциации, связанной с щелочным базальтом, подтвердили ацентричность кристаллической структуры (пр. гр. $P1$) за счет упорядочения катионов по октаэдрическим M -позициям; параметры элементарной ячейки: $a = 5.4061(1)$, $b = 7.0416(6)$, $c = 10.2077(7)$ Å, $\alpha = 99.86(1)$, $\beta = 99.78$, $\gamma = 89.98(1)^\circ$, $V = 377.1(1)$ Å³ (Расцветаева и др., 2014). Однако изучение кристаллической структуры минерала, близкого по составу к шюллериту, но являющегося его Mg-аналогом, с параметрами элементарной ячейки: $a = 5.396(1)$, $b = 7.071(1)$, $c = 10.226(2)$ Å, $\alpha = 99.73(3)$, $\beta = 99.55(3)$, $\gamma = 90.09(3)^\circ$, $V = 379.1(2)$ Å³, показало возможное наличие центра симметрии и пр. гр. $P1$ (Sokolova et al., 2013).

В связи с неоднозначностью выбора симметрии нами был повторно изучен голотипный образец шюллерита и уточнена его кристаллическая структура в рамках двух пр. гр. – ацентричной $P1$ и центросимметричной $P1$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Химический состав шюллерита изучен методом локального рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight. С помощью рентгеновского волнового спектрометра INCA 700 была определена средняя степень окисления железа, равная 2.7. Эмпирическая формула, рассчитанная на 18 атомов O + F с учетом валентности железа и условия баланса зарядов имеет вид ($Z = 1$): $(\text{Ba}_{1.68}\text{Sr}_{0.18}\text{K}_{0.11}\text{Na}_{1.05}\text{Ca}_{0.43}\text{Mn}_{0.47}\text{Mg}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.44}\text{Fe}^{3+}_{1.02}\text{Ti}_{1.28}\text{Nb}_{0.17}\text{Al}_{0.24})_{\Sigma 7.95}\text{Si}_{3.98}\text{O}_{16.98}\text{F}_{1.02}$. Идеализированная формула, выведенная с учетом структурных данных – $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Mn}, \text{Ca})(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O}, \text{F})_4$ (Чуканов и др., 2011).

Повторные рентгеноструктурные исследования голотипного шюллерита выполнены на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoK α -излучение). Параметры триклинной элементарной ячейки ($a = 5.4055(3)$, $b = 7.0558(3)$, $c = 10.1945(6)$ Å, $\alpha = 99.838(4)$, $\beta = 99.715(5)$, $\gamma = 90.065(4)^\circ$, $V = 377.43(4)$ Å³) близки к полученным ранее (Чуканов и др., 2011; Расцветаева и др., 2011).

Поскольку, как было отмечено выше, симметрия шюллерита и выбор пр. гр. его структуры являются дискуссионными (Расцветаева и др., 2011, 2014; Sokolova et al., 2013) и связаны, в первую очередь, с характером катионного упорядочения в октаэдрических M -позициях HOH -модуля, в данной работе кристаллическая структура шюллерита уточнена в рамках двух пр. гр. $P1$ и $P1$, которые не могут быть различимы напрямую из дифракционных данных. Из-за сложного химического состава и большого

числа структурных позиций распределение катионов проводилось на основе кристаллохимических критериев (средние расстояния катион-анион), а также с учетом рассеивающей способности каждой позиции (Hawthorne et al., 1995). Все расчеты выполнены с использованием программы JANA2006 (Petříček et al., 2014). Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения приведены в табл. 1.

Окончательные координаты атомов, заселенности и параметры атомных смещений приведены в табл. 2 и 3, а основные межатомные расстояния – в табл. 4. Итоговые структурные данные депонированы в Кембриджский банк данных (CCDC 2413302 и 2413303).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для модели, уточненной в рамках пр. гр. $P1$, кристаллохимическая формула шюллерита (“шюллерит- $P1$ ”) имеет вид ($Z = 1$): ${}^A(\text{Ba}_{0.84}\text{Sr}_{0.07}\text{K}_{0.05}\square_{0.04}){}^{A'}(\text{Ba}_{0.81}\text{Sr}_{0.08}\text{K}_{0.05}\square_{0.06})[{}^{M1}(\text{Na}_{0.42}\text{Mn}_{0.38}\text{Ca}_{0.17}\text{Fe}^{2+}_{0.03}){}^{M1'}(\text{Na}_{0.63}\text{Mn}_{0.12}\text{Ca}_{0.23}\text{Fe}^{2+}_{0.02}){}^{M2}(\text{Mg}_{0.43}\text{Fe}^{3+}_{0.37}\text{Fe}^{2+}_{0.2}){}^{M2'}(\text{Mg}_{0.47}\text{Fe}^{3+}_{0.33}\text{Fe}^{2+}_{0.2})(\text{O}, \text{F})_2][{}^L(\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_{0.16}\text{Fe}^{3+}_{0.05}\text{Al}_{0.04}){}^{L'}(\text{Ti}_{0.55}\text{Fe}^{3+}_{0.25}\text{Al}_{0.16}\text{Nb}_{0.04})\text{O}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2]$, где квадратными скобками выделены основные ключевые фрагменты структуры – центральный октаэдрический O -слой и внешние гетерополиэдрические H -сетки (рис. 1а).

В кристаллической структуре “шюллерита- $P1$ ” в центральном октаэдрическом слое HOH -модуля (рис. 2а) $M1$ -позиция, характеризующаяся наибольшим средним расстоянием катион-анион ($\langle M1-O \rangle = 2.281$ Å), заселена атомами натрия (0.42 атома на формульную единицу, а.ф.), марганца (0.38 а.ф.), кальция (0.17 а.ф.) и двухвалентного железа (0.03 а.ф.). $M1'$ -позиция со средним расстоянием катион-анион $\langle M1'-O \rangle = 2.279$ Å заселена преимущественно атомами натрия (0.63 а.ф.), а также, по аналогии с позицией $M1$, содержит марганец (0.12 а.ф.), кальций (0.23 а.ф.) и двухвалентное железо (0.02 а.ф.). $M2$ - и $M2'$ позиции приняты заселенными атомами магния, трехвалентного и двухвалентного железа (0.43 а.ф. магния, 0.37 а.ф. трехвалентного и 0.2 а.ф. двухвалентного железа в $M2$ -позиции и 0.47 а.ф. магния, 0.33 а.ф. трехвалентного и 0.2 а.ф. двухвалентного железа в $M2'$ -позиции). Средние значения расстояний катион-анион в $M\phi_6$ -октаэдрах (где $\phi = \text{O}, \text{F}$) соответствуют последовательности: $M1 > M1' > M2' > M2$ (2.281 Å > 2.279 Å > 2.197 Å > 2.161 Å, соответственно).

В L - и L' -позициях внешних H -сеток HOH -модуля, помимо преобладающего титана, установлено также присутствие ниобия, трехвалентного железа и алюминия (0.75 а.ф. титана, 0.16 а.ф. ниобия, 0.05 а.ф. трехвалентного железа и 0.04 а.ф.

Таблица 1. Кристаллоструктурные данные, характеристика эксперимента и результаты уточнения структуры шюллерита

Table 1. Crystal parameters, data collection and structure refinement details for schüllerite

Кристаллоструктурные данные		
Пр. гр.	$P1$	$P\bar{1}$
Структурная формула	${}^A(\text{Ba}_{0.84}\text{Sr}_{0.07}\text{K}_{0.05}\square_{0.04}){}^{A'}(\text{Ba}_{0.81}\text{Sr}_{0.08}\text{K}_{0.05}\square_{0.06})$ ${}^{M1}(\text{Na}_{0.42}\text{Mn}_{0.38}\text{Ca}_{0.17}\text{Fe}^{2+}_{0.03})$ ${}^{M1'}(\text{Na}_{0.63}\text{Mn}_{0.12}\text{Ca}_{0.23}\text{Fe}^{2+}_{0.02})$ ${}^{M2}(\text{Mg}_{0.43}\text{Fe}^{3+}_{0.37}\text{Fe}^{2+}_{0.2})$ ${}^{M2'}(\text{Mg}_{0.47}\text{Fe}^{3+}_{0.33}\text{Fe}^{2+}_{0.2})$ $(\text{O},\text{F})_2$ ${}^L(\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_{0.16}\text{Fe}^{3+}_{0.05}\text{Al}_{0.04})$ ${}^{L'}(\text{Ti}_{0.55}\text{Fe}^{3+}_{0.25}\text{Al}_{0.16}\text{Nb}_{0.04})\text{O}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$	${}^A(\text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{0.15}\text{K}_{0.1}\square_{0.1})_2$ ${}^{M1}(\text{Na}_{1.05}\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}^{2+}_{0.05})_2$ ${}^{M2}(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}^{3+}_{0.7}\text{Fe}^{2+}_{0.4})$ $(\text{O},\text{F})_2$ ${}^L(\text{Ti}_{1.3}\text{Fe}^{3+}_{0.3}\text{Al}_{0.2}\text{Nb}_{0.2})_2\text{O}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$
Формульная масса (г)	903.7	
Температура (К)	297	
a (Å)	5.4055(3)	
b (Å)	7.0558(3)	
c (Å)	10.1945(6)	
α (°)	99.838(4)	
β (°)	99.715(5)	
γ (°)	90.065(4)	
V (Å ³)	377.43(4)	
Z	1	
D_x (г/см ³)	3.9759	
Размеры кристалла (мм)	0.25 × 0.19 × 0.07	
Форма кристалла	Зерно неправильной формы	
Характеристика эксперимента		
Дифрактометр	XtaLAB Synergy, Single source at home/near, HyPix (Hybrid Pixel Array Detector)	
Излучение; λ (Å)	MoK α ; 0.71073	
Коэффициент поглощения, μ (мм ⁻¹)	8.006	
$F(000)$	421	
$\theta_{\text{мин}} - \theta_{\text{макс}}$ (°); пределы h, k, l	3.83–30.55; $-7 < h < 7, -9 < k < 9, -14 < l < 14$	
Общее число отражений	4413	
Число усредненных (N_2) / независимых (N_1) отражений	2632 / 2496	1758 / 1683
Критерий отбора отражений	$I > 3\sigma(I)$	
$R_{\text{уср}}$ (%) / R_{σ}	2.7 / 1.35	2.85 / 1.15
Результаты уточнения		
Метод уточнения	МНК по F	
Весовая схема	$1/(\sigma^2 F + 0.0009F^2)$	
R_1 / wR_1 , (%)	4.42 / 5.77	4.51 / 5.85
R_2 / wR_2 , (%)	4.57 / 5.85	4.63 / 5.94
GOF	1.75	1.80
CCDC	2413302	2413303

Таблица 2. Координаты атомов, параметры атомных смещений и заселенность позиций для структурной модели шюллерита в пр. гр. $P1$

Table 2. Atomic coordinates, parameters of atomic displacements and occupancy of positions for the structural model of schüllerite for the sp. гр. $P1$

Позиция	x	y	z	e_{ref}	e_{calc}	Заселенность
A	0.30042(17)	0.53089(12)	0.85158(10)	49.74	50.65	$\text{Ba}_{0.84}\text{Sr}_{0.07}\text{K}_{0.05}\square_{0.04}$
A'	0.75666(17)	-0.00176(12)	0.71700(10)	48.57	49.35	$\text{Ba}_{0.81}\text{Sr}_{0.08}\text{K}_{0.05}\square_{0.06}$
$\Sigma A + A'$				98.32	100.00	$\text{Ba}_{1.65}\text{Sr}_{0.15}\text{K}_{0.1}\square_{0.1}$
L	0.7091(4)	0.4654(3)	0.57512(19)	25.11	24.88	$\text{Ti}_{0.75}\text{Nb}_{0.16}\text{Fe}^{3+}_{0.05}\text{Al}_{0.04}$
L'	0.3433(4)	0.0660(3)	0.9917(2)	22.28	22.32	$\text{Ti}_{0.55}\text{Fe}^{3+}_{0.25}\text{Al}_{0.16}\text{Nb}_{0.04}$
$\Sigma L + L'$				47.38	47.20	$\text{Ti}_{1.3}\text{Fe}^{3+}_{0.3}\text{Al}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}$
M1	0.7746(5)	0.1415(4)	0.2873(3)	19.96	18.30	$\text{Na}_{0.42}\text{Mn}_{0.38}\text{Ca}_{0.17}\text{Fe}^{2+}_{0.03}$
M1'	0.2679(6)	0.3942(5)	1.2864(3)	16.07	15.05	$\text{Na}_{0.63}\text{Mn}_{0.12}\text{Ca}_{0.23}\text{Fe}^{2+}_{0.02}$
$\Sigma M1 + M1'$				36.03	33.35	$\text{Na}_{1.05}\text{Mn}_{0.5}\text{Ca}_{0.4}\text{Fe}^{2+}_{0.05}$
M2	-0.2383(6)	0.6465(5)	1.2893(3)	18.85	19.98	$\text{Mg}_{0.43}\text{Fe}^{3+}_{0.37}\text{Fe}^{2+}_{0.2}$
M2'	0.2832(6)	0.8861(4)	1.2842(3)	18.40	19.42	$\text{Mg}_{0.47}\text{Fe}^{3+}_{0.33}\text{Fe}^{2+}_{0.2}$
$\Sigma M2 + M2'$				37.25	39.40	$\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}^{3+}_{0.7}\text{Fe}^{2+}_{0.4}$

Таблица 3. Координаты атомов, параметры атомных смещений и заселенность позиций для структурной модели шюллерита в пр. гр. $P\bar{1}$ **Table 3.** Atomic coordinates, parameters of atomic displacements and occupancy of positions for the structural model of schüllerite for the sp. gr. $P\bar{1}$

Позиция	x	y	z	e_{ref}	e_{calc}	Заселенность
A	0.44803(5)	0.55362(4)	0.96268(3)	98.69	100.00	$Ba_{1.65}Sr_{0.15}K_{0.1}\square_{0.1}$
L	0.40274(15)	0.01972(11)	0.82178(8)	47.60	47.20	$Ti_{1.3}Fe^{3+}_{0.3}Al_{0.2}Nb_{0.2}$
$M1$	-0.5271(2)	0.69383(16)	0.53055(11)	35.53	33.35	$Na_{1.05}Mn_{0.5}Ca_{0.4}Fe^{2+}_{0.05}$
$M2$	-0.5413(2)	0.20004(15)	0.53244(10)	39.03	39.40	$Mg_{0.9}Fe^{3+}_{0.7}Fe^{2+}_{0.4}$

Таблица 4. Средние расстояния катион-анион для структурных моделей шюллерита**Table 4.** Average cation-anion distances for structural models of schüllerite

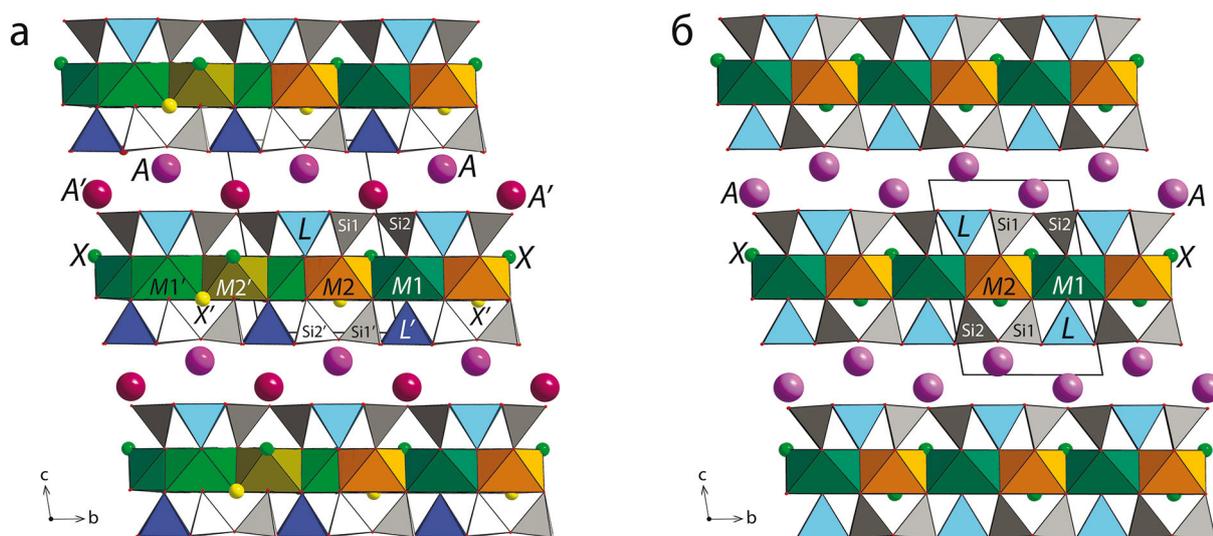
Расстояние	$P1$	$P\bar{1}$
$A-O$	2.8575	2.8689
$A'-O$	2.8790	–
$L-O$	1.9572	1.9320
$L'-O$	1.9083	–
$M1-O$	2.2809	2.2756
$M1'-O$	2.2799	–
$M2-O$	2.1612	2.1717
$M2'-O$	2.1971	–
$Si1-O$	1.6135	1.6290
$Si1'-O$	1.6350	–
$Si2-O$	1.6159	1.6278
$Si2'-O$	1.6380	–

алюминия в L -позиции и 0.55 а.ф. титана, 0.25 а.ф. трехвалентного железа, и 0.16 а.ф. алюминия и 0.04 а.ф. ниобия в L' -позиции).

В пространстве между соседними HOH -модулями в A - и A' -позициях преобладает барий, а его недостаток частично компенсируется стронцием и калием (0.84 а.ф. бария, 0.07 а.ф. стронция и 0.05 а.ф. калия в A -позиции и 0.81 а.ф. бария, 0.08 а.ф. стронция и 0.05 а.ф. калия в A' -позиции).

Для модели кристаллической структуры, уточненной в рамках пр. гр. $P1$ (“шюллерит- $P1$ ”) (рис. 1б) происходит объединение позиций за счет действия центра симметрии. Это приводит к усреднению значений заселенности в позициях и размеров соответствующих полиэдров в HOH -модуле. Уточненная кристаллохимическая формула “шюллерит- $P1$ ” в данном случае имеет вид ($Z = 1$): $A^4(Ba_{0.825}Sr_{0.075}K_{0.05}\square_{0.05})_2 [M^1(Na_{0.525}Mn_{0.25}Ca_{0.2}Fe^{2+}_{0.025})M^2(Mg_{0.45}Fe^{3+}_{0.035}Fe^{2+}_{0.2})(O,F)_2 [L(Ti_{0.65}Fe^{3+}_{0.15}Al_{0.1}Nb_{0.1})O(Si_2O_7)]_2$.

В центральном октаэдрическом слое HOH -модуля (рис. 2б) $M1$ -позиция, характеризующаяся наибольшим средним расстоянием катион-анион ($\langle M1-O \rangle = 2.276 \text{ \AA}$), заселена преимущественно атомами натрия (0.525 а.ф.), марганца

**Рис. 1.** Общий вид моделей кристаллических структур шюллерита, уточненных в рамках пр. гр. $P1$ (а) и $P\bar{1}$ (б).**Fig. 1.** General view of models of schüllerite crystal structures, refined within the sp. gr. $P1$ (a) and $P\bar{1}$ (б).

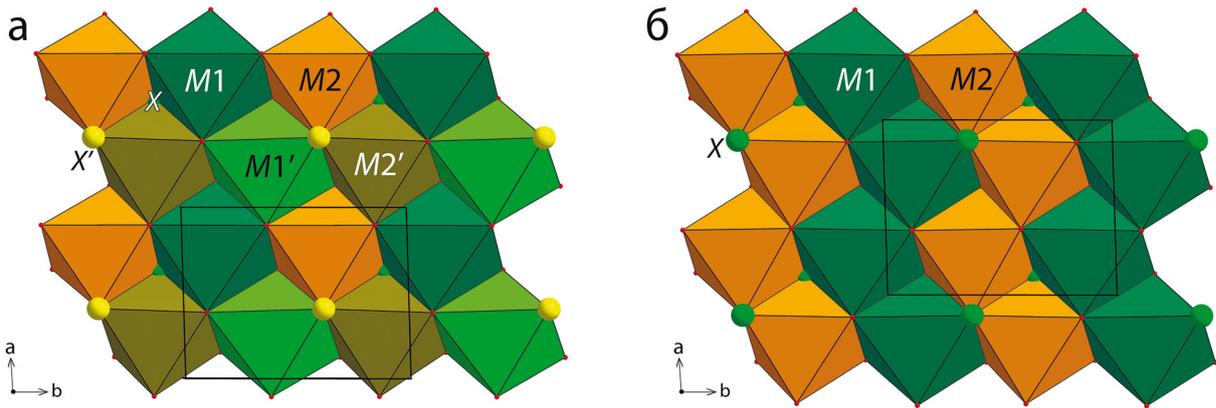


Рис. 2. Особенности строения октаэдрического O-слоя в моделях кристаллических структур шюллерита, уточненных в рамках пр. гр. $P\bar{1}$ (а) и $P1$ (б).

Fig. 2. Features of the structure of the octahedral O-layer in models of crystal structures of schüllerite, refined within the sp. gr. $P\bar{1}$ (a) and $P1$ (б).

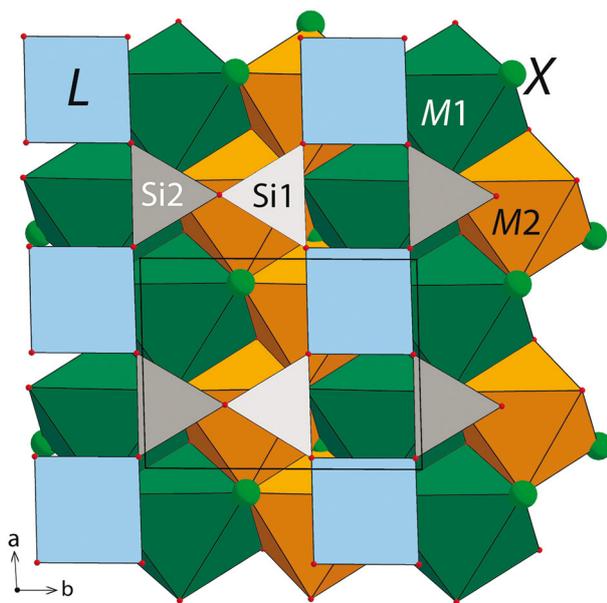


Рис. 3. Особенности строения трехслойного HOH-модуля в модели кристаллической структуры “шюллерит- $P\bar{1}$ ”.

Fig. 3. Features of the structure of a three-layer HOH module in the crystal structure of schüllerite, refined within the sp. gr. $P\bar{1}$.

(0.25 а.ф.), кальция (0.2 а.ф.) и двухвалентного железа (0.025 а.ф.). M2-позиция ($\langle M2-O \rangle = 2.172 \text{ \AA}$) заселена атомами магния (0.45 а.ф), трехвалентного (0.35 а.ф) и двухвалентного железа (0.2 а.ф.). В L-позиции внешних H-сеток HOH-модуля (рис. 3) преобладает титан (0.65 а.ф), а также установле-

но присутствие трехвалентного железа (0.15 а.ф), алюминия (0.1 а.ф) и ниобия (0.1 а.ф). В X-позиции преобладает барий (0.825 а.ф), а его недостаток частично компенсируется стронцием (0.075 а.ф) и калием (0.05 а.ф).

Таким образом, сравнительный анализ показывает, что при выборе ацентричной пр. гр. $P1$ проявляются различия в заселенностях позиций, связанных псевдосимметрией, и, соответственно, в размерах катион-анионных расстояний, которые усредняются и становятся незаметными в рамках centrosymmetric пр. гр. $P\bar{1}$. Эти различия касаются как упомянутых выше позиций, так и Si-тетраэдров. В частности, среднее расстояние $\langle Si1-O \rangle = 1.6135 \text{ \AA}$, а для связанной псевдосимметрией позиции $\langle Si1'-O \rangle = 1.635 \text{ \AA}$. Аналогичная картина наблюдается и для другой пары тетраэдров: расстояние $\langle Si2-O \rangle = 1.6159 \text{ \AA}$, а $\langle Si2'-O \rangle = 1.638 \text{ \AA}$, в то время как в пр. гр. $P\bar{1}$ соответствующие расстояния $\langle Si1-O \rangle = 1.629 \text{ \AA}$ и $\langle Si2-O \rangle = 1.6278 \text{ \AA}$ (см. табл. 3).

ВЫВОДЫ

Таким образом, на основе повторного изучения голотипного образца шюллерита можно заключить, что ацентричная пр. гр. $P1$ позволяет выявить больше существующих различий в заселенностях позиций и размерах связей катион-анион в HOH-модулях, по сравнению с моделью, уточненной в рамках centrosymmetric пр. гр. $P\bar{1}$. Это позволяет более точно описывать структуру шюллерита, что находится в согласии с ранее опубликованными данными (Чуканов и др., 2011; Расцветаева и др., 2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аксенов С.М., Чаркин Д.О., Банару А.М., Банару Д.А., Волков С.Н., Дейнеко Д.В., Кузнецов А.Н., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Шкурский Б.Б., Ямнова Н.А. (2023) Модулярность, политипия и сложность кристаллических структур неорганических соединений (обзор). *Журнал структурной химии*, **64**(10), статья 117102, 1-238.
- Аксенов С.М., Зарубина Е.С., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Филина М.И. (2024) Уточнение кристаллической структуры кристофшеферита-(Се) 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.
- Белоконева Е.Л., Топникова А.П., Аксенов С.М. (2015) Тополого-симметричный закон строения природных титаносиликатных слюд и родственных им гетерофиллосиликатов на основе расширенной ОД-теории, предсказание структур. *Кристаллография*, **60**(1), 5-20.
- Белоконева Е.Л., Якубович О.В., Цирельсон В.Г., Урусов В.С. (1990) Уточненная кристаллическая структура $KFeFPO_4$ -структурного аналога $KTiOPO_4$ // *Изв. АН СССР: Неорганические материалы*, **26**(3), 595-601.
- Зарубина Е.С., Расцветаева Р.К., Русаков В.С., Николаев А.Г., Вагизов Ф.Г., Бахтин А.И., Варламов Д.А., Чуканов Н.В., Ананьев С.А., Аксенов С.М. (2024) Кристаллохимия минералов со шпинелевыми модулями: Новые данные о симметрии, структуре и особенностях распределения катионов в ташелгите $CaMgFe^{2+}Al_9O_{16}(OH)$. *Журнал структурной химии* (в печати).
- Каткова М.Р., Белоконева Е.Л., Носов С.С., Чупрунов Е.В. (1998) О псевдосимметрии сегнетоэлектрических кристаллов в структурном типе КТР. *Вестник Нижегородского ун-та: Физика твердого тела*, (1), 59-62.
- Пунин Ю.О., Штукенберг А.Г. (2004) Оптические аномалии в кристаллах. С.-Пб.: Наука, 263 с.
- Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. (2011) Кристаллохимия силикатов с трехслойными *ТОТ*- и *НОН*-модулями слоистого, ленточного и смешанного типа. *Кристаллография*, **56**(6), 975-1000.
- Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. (2011) Кристаллическая структура шюллерита – нового минерала семейства гетерофиллосиликатов. *Докл. РАН*, **437**(4), 499-503.
- Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В., Лыкова И.С., Верин И.А. (2014) Высокожелезистый шюллерит из Каленберга (Айфель, Германия): кристаллическая структура и взаимоотношения с минералами группы лампрофиллита. *Кристаллография*, **59**(6), 955-961.
- Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Бритвин Н.С., Вирюс А.А., Белаковский Д.И., Пеков И.В., Аксенов С.М., Тернес Б. (2011) Шюллерит $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$ – новый минерал из вулканического района Айфель, Германия. *Записки РМО*, **140**(1), 67-75.
- Чупрунов Е.В. (2015) Симметрия и псевдосимметрия кристаллов. Н. Новгород: Изд-во ННГУ им. Лобачевского, 658 с.
- Aksenov S.M., Ryanskaya A.D., Shchapova Yu.V., Chukanov N.V., Vladykin N.V., Votyakov S.L., Rastsvetaeva R.K. (2021) Crystal chemistry of lamprophyllite-group minerals from the Murun alkaline complex (Russia) and pegmatites of Rocky Boy and Gordon Butte (USA): Single crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy study. *Acta Cryst. B*, **77**, 287-298.
- Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. (1997a) Structural aspects of the 530°C phase transition in $LaBGeO_5$. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **9**, 3503-3519.
- Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B. (1998) Structures and phase transitions of $PrBGeO_5$ in the temperature range 20-800 degrees C. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **10**, 9975-9989.
- Belokoneva E.L., Knight K.S., David W.I.F., Mill B.V. (1997b) Structural phase transitions in germanate analogues of $KTiOPO_4$ investigated by high-resolution neutron powder diffraction. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **9**, 3833-3851.
- Capillas C., Aroyo M.I., Perez-Mato J.M. (2005) Methods for pseudosymmetry evaluation: A comparison between the atomic displacements and electron density approaches. *Z. Kristallogr.*, **220**(8), 691-699. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.8.691.67076>
- Capillas C., Tasci E.S., de la Flor G., Orobengoa D., Perez-Mato J.M., Aroyo M.I. (2011) A new computer tool at the Bilbao Crystallographic Server to detect and characterize pseudosymmetry. *Z. Kristallogr.*, **226**(2), 186-196. <https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1321>
- Christy A.G. (1995) Isosymmetric structural phase transitions: Phenomenology and examples. *Acta Cryst. B*, **51**(5), 753-757. <https://doi.org/10.1107/s0108768195001728>
- de Wolff P.M. (1974) The Pseudo-Symmetry of modulated crystal structures. *Acta Cryst. A*, **30**(6), 777-785. <https://doi.org/10.1107/s0567739474010710>
- Friedel G. (1913) Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons Röntgen. *Comptes Rendus*, **157**, 1533-1536.
- Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R. (1995) Site populations in minerals: Terminology and presentation of results of crystal-structure refinement. *Canad. Mineral.*, **33**, 907-911.
- Jin S., Xu H., Lee S., Fu P. (2018) Jinshajiangite: Structure, twinning and pseudosymmetry. *Acta Cryst. B*, **74**, 325-336.
- Nelyubina Y.V., Antipin M.Y., Cherepanov I.A., Lyssenko K.A. (2010) Pseudosymmetry as viewed using charge density analysis. *Cryst. Eng. Comm.*, **12**(1), 77-81. <https://doi.org/10.1039/b912147a>
- Nespolo M., Ferraris G. (2004) Applied geminography – symmetry analysis of twinned crystals and definition of twinning by reticular polyhohedry. *Acta Crystallogr. A*, **60**(1), 89-95. <https://doi.org/10.1107/S0108767303025625>
- Nespolo M., Ozawa T., Kawasaki Y., Sugiyama K. (2012) Structural relation and pseudosymmetries in andorite homologous series. *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **107**, 226-243.
- Petríček V., Dušek M., Palatinus L. (2014) Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.*, **229**(5), 345-352.
- Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M. (2016) The crystal chemistry of lamprophyllite-related minerals: A review. *Eur. J. Mineral.*, **28**, 915-930.
- Shi P.-P., Tang Y.-Y., Li P.-F., Liao W.-Q., Wang Z.-X.,

- Ye Q., Xiong R.-G. (2016) Symmetry breaking in molecular ferroelectrics. *Chem. Soc. Rev.*, **45**(14), 3811-3827. <https://doi.org/10.1039/c5cs00308c>
- Sokolova E., Cámara F. (2017) The seidozerite supergroup of TS-block minerals: Nomenclature and classification, with change of the following names: rinkite to rinkite-(Ce), mosandrite to mosandrite-(Ce), hainite to hainite-(Y) and innelite-1T to innelite-1A. *Mineral. Mag.*, **81**(6), 1457-1484.
- Sokolova E., Hawthorne F.C., Abdu Y.A. (2013) From structure topology to chemical composition. XV. Titanium silicates: Revision of the crystal structure and chemical formula of schüllerite, $\text{Na}_2\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2\text{F}_2$, from the Eifel volcanic region, Germany. *Canad. Mineral.*, **51**, 715-725.
- Stachowicz M., Bagiński B., Welch M.D., Kartashov P.M., Macdonald R., Balcerzak J., Tyczkowski J., Woźniak K. (2019) 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. Mineral.*, **104**(4), 595-602.
- Stoger B., Weil M., Murugesian S., Kirchner K. (2016) Pseudo-symmetry analysis to unravel the secrets of twins – a case study with four diverse examples. *Z. Kristallogr.*, **231**(10), 601-622. <https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1950>
- Thomas P.A., Mayo S.C., Watts B.E. (1992) Crystal structures of RbTiOAsO_4 , $\text{KTiO}(\text{P}_{0.58}\text{As}_{0.42})\text{O}_4$, RbTiOPO_4 and $(\text{Rb}_{0.465}\text{K}_{0.535})\text{TiOPO}_4$, and analysis of pseudosymmetry in crystals of the KTiOPO_4 family. *Acta Cryst. B*, **48**(4), 401-407. <https://doi.org/10.1107/s0108768192002465>
- Xu H., Jin S., Lee S., Brown P.E. (2023) Cation ordering, twinning, and pseudo-symmetry in silicate garnet: The study of a birefringent garnet with orthorhombic structure. *Amer. Mineral.*, **108**(3), 572-583. <https://doi.org/10.2138/am-2022-8455>
- Zorky P.M. (1996) Symmetry, pseudosymmetry and hypersymmetry of organic crystals. *J. Mol. Struct.*, **374**(1-3), 9-28.
- Aksenov S.M., Ryanskaya A.D., Shchapova Yu.V., Chukanov N.V., Vladykin N.V., Votyakov S.L., Rastsvetaeva R.K. (2021) Crystal chemistry of lamprophyllite-group minerals from the Murun alkaline complex (Russia) and pegmatites of Rocky Boy and Gordon Butte (USA): Single crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy study. *Acta Cryst. B*, **77**, 287-298.
- 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). *J. Struct. Chem.*, **64**(10), 1797-2028.
- 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 $\{\text{A}_4\text{B}(\text{T}_2\text{O}_7)_2\}\{\text{C}_2\text{D}_2\text{O}_8\}_m$ ($m = 1, 2$). *Lithosphere (Russia)*, **24**(2), 264-283. (In Russ.)
- Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. (1997a) Structural aspects of the 530°C phase transition in LaBGeO_5 . *J. Phys.: Condens. Matter.*, **9**, 3503-3519.
- Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B. (1998) Structures and phase transitions of PrBGeO_5 in the temperature range 20-800 degrees C. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **10**, 9975-9989.
- Belokoneva E.L., Knight K.S., David W.I.F., Mill B.V. (1997b) Structural phase transitions in germanate analogues of KTiOPO_4 investigated by high-resolution neutron powder diffraction. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **9**, 3833-3851.
- Belokoneva E.L., Topnikova A.P., Aksenov S.M. (2015) Topology-symmetry law of structure of natural titanosilicate micas and related heterophyllosilicates based on the extended OD theory: Structure prediction. *Crystallogr. Rep.*, **60**(1), 5-20.
- Belokoneva E.L., Yakubovich O.V., Tsirelson V.G., Urusov V.S. (1990) Refined crystal structure of KFeFPO_4 -structural analogue of KTiOPO_4 . *Izv. USSR Academy of Sciences: Inorganic Materials*, **26**(3), 595-601.
- Capillas C., Aroyo M.I., Perez-Mato J.M. (2005) Methods for pseudosymmetry evaluation: A comparison between the atomic displacements and electron density approaches. *Z. Kristallogr.*, **220**(8), 691-699. <https://doi.org/10.1524/zkri.220.8.691.67076>
- Capillas C., Tasci E.S., de la Flor G., Orobengoa D., Perez-Mato J.M., Aroyo M.I. (2011) A new computer tool at the Bilbao Crystallographic Server to detect and characterize pseudosymmetry. *Z. Kristallogr.*, **226**(2), 186-196. <https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1321>
- Christy A.G. (1995) Isosymmetric structural phase transitions: Phenomenology and examples. *Acta Cryst. B*, **51**(5), 753-757. <https://doi.org/10.1107/s0108768195001728>
- Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Britvin S.N., Virus A.A., Belakovskiy D.I., Pekov I.V., Ternes B. (2011) Schüllerite, $\text{Ba}_2\text{Na}(\text{Mn,Ca})(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{O}, \text{F})_4$, a new mineral species from the Eifel volcanic district, Germany. *Geol. Ore Depos.*, **53**(8), 767-774.
- Chuprunov E.V. (2015) Symmetry and pseudosymmetry of crystals. N. Novgorod, Lobachevsky State University, 658 p. (In Russ.)
- de Wolff P.M. (1974) The Pseudo-Symmetry of modulated crystal structures. *Acta Cryst. A*, **30**(6), 777-785. <https://doi.org/10.1107/s0567739474010710>
- Friedel G. (1913) Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons Röntgen. *Comptes Rendus*, **157**, 1533-1536.
- Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R. (1995) Site populations in minerals: Terminology and presentation of results of crystal-structure refinement. *Canad. Mineral.*, **33**, 907-911.
- Jin S., Xu H., Lee S., Fu P. (2018) Jinshajiangite: Structure, twinning and pseudosymmetry. *Acta Cryst. B*, **74**, 325-336.
- Katkova M.R., Belokoneva E.L., Nosov S.S., Chuprunov E.V. (1998) On the pseudosymmetry of ferroelectric crystals in the KTP structural type. *Bulletin of the Nizhny Novgorod University: Solid State Physics*, (1), 59-62.
- Nelyubina Y.V., Antipin M.Y., Cherepanov I.A., Lyssenko K.A. (2010) Pseudosymmetry as viewed using charge density analysis. *Cryst. Eng. Comm.*, **12**(1), 77-81. <https://doi.org/10.1039/b912147a>
- Nespolo M., Ferraris G. (2004) Applied geminography – symmetry analysis of twinned crystals and defi-

- tion of twinning by reticular polyhohedry. *Acta Crystallogr. A*, **60**(1), 89-95. <https://doi.org/10.1107/S0108767303025625>
- Nespolo M., Ozawa T., Kawasaki Y., Sugiyama K. (2012) Structural relation and pseudosymmetries in andorite homologous series. *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **107**, 226-243.
- Petríček V., Dušek M., Palatinus L. (2014) Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.*, **229**(5), 345-352.
- Punin Yu.O., Shtukenberg A.G. (2004) Optical anomalies in crystals. St.Petersburg, Nauka, 263 p. (In Russ.)
- Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M. (2011) Crystal chemistry of silicates with three-layer *TOT* and *HOH* modules of layered, chainlike, and mixed types. *Crystallogr. Rep.*, **56**(6), 910-934.
- Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Chukanov N.V. (2011) Crystal structure of schüllerite, a new mineral of the heterophyllosilicate family. *Dokl. Chemistry*, **437**(2), 90-94.
- Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Verin I.A., Chukanov N.V., Lykova I.S. (2014) Iron-rich schüllerite from Kahlenberg (Eifel, Germany): Crystal structure and relation to lamprophyllite-group minerals. *Crystallogr. Rep.*, **59**(6), 867-873.
- Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M. (2016) The crystal chemistry of lamprophyllite-related minerals: A review. *Eur. J. Mineral.*, **28**, 915-930.
- Shi P.-P., Tang Y.-Y., Li P.-F., Liao W.-Q., Wang Z.-X., Ye Q., Xiong R.-G. (2016) Symmetry breaking in molecular ferroelectrics. *Chem. Soc. Rev.*, **45**(14), 3811-3827. <https://doi.org/10.1039/c5cs00308c>
- Sokolova E., Cámara F. (2017) The seidozerite supergroup of TS-block minerals: Nomenclature and classification, with change of the following names: rinkite to rinkite-(Ce), mosandrite to mosandrite-(Ce), hainite to hainite-(Y) and innelite-1T to innelite-1A. *Mineral. Mag.*, **81**(6), 1457-1484.
- Sokolova E., Hawthorne F.C., Abdu Y.A. (2013) From structure topology to chemical composition. XV. Titanium silicates: Revision of the crystal structure and chemical formula of schüllerite, $\text{Na}_2\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2\text{F}_2$, from the Eifel volcanic region, Germany. *Canad. Mineral.*, **51**, 715-725.
- Stachowicz M., Bagiński B., Welch M.D., Kartashov P.M., Macdonald R., Balcerzak J., Tyczkowski J., Woźniak K. (2019) 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. Mineral.*, **104**(4), 595-602.
- Stoger B., Weil M., Murugesian S., Kirchner K. (2016) Pseudo-symmetry analysis to unravel the secrets of twins – a case study with four diverse examples. *Z. Kristallogr.*, **231**(10), 601-622. <https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1950>
- Thomas P.A., Mayo S.C., Watts B.E. (1992) Crystal structures of RbTiOAsO_4 , $\text{KTiO}(\text{P}_{0.58}\text{As}_{0.42})\text{O}_4$, RbTiOPO_4 and $(\text{Rb}_{0.465}\text{K}_{0.535})\text{TiOPO}_4$, and analysis of pseudosymmetry in crystals of the KTiOPO_4 family. *Acta Cryst. B*, **48**(4), 401-407. <https://doi.org/10.1107/s0108768192002465>
- Xu H., Jin S., Lee S., Brown P.E. (2023) Cation ordering, twinning, and pseudo-symmetry in silicate garnet: The study of a birefringent garnet with orthorhombic structure. *Amer. Mineral.*, **108**(3), 572-583. <https://doi.org/10.2138/am-2022-8455>
- Zarubina E.S., Rastsvetaeva R.K., Rusakov V.S., Nikolaev A.G., Vagizov F.G., Bakhtin A.I., Varlamov D.A., Chukanov N.V., Ananiev S.A., Aksenov S.M. (2024) Crystal chemistry of minerals with spinel modules and new data on symmetry, passed and features distribution of cations in tashelgit $\text{CaMgFe}^{2+}\text{Al}_9\text{O}_{16}(\text{OH})$. *J. Struct. Chem. (In press)*. (In Russ.)
- Zorky P.M. (1996) Symmetry, pseudosymmetry and hypersymmetry of organic crystals. *J. Mol. Struct.*, **374**(1-3), 9-28.