

Псевдосимметрия и особенности катионного упорядочения в гетерофиллосиликатах. 2. Уточнение кристаллической структуры Са-содержащего минерала ряда перротита

Г. С. Ильин¹, Н. В. Чуканов², И. В. Пеков³, Н. А. Ямнова³, Р. К. Расцветаева⁴,
В. О. Япаскерт³, С. М. Аксенов^{1,4}

¹Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, Федеральный исследовательский центр “Кольский научный центр Российской академии наук”, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14, e-mail: aks.crys@gmail.com

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

³Геологический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1

⁴Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ Курчатовский институт, 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59

Поступила в редакцию 29.01.2025 г., принята к печати 27.03.2025 г.

Объект исследования. Вопрос симметрии и выбора пространственной группы (пр. гр.) для структур перротита и родственных ему минералов – бафертиситоподобных Mn/Fe-Ti-гетерофиллосиликатов с упорядоченными щелочными и щелочноземельными катионами – является дискуссионным. В настоящей работе изучена кристаллическая структура Са-содержащего члена ряда перротита. *Материалы и методы.* Образец происходит из Октябрьского щелочного массива (Северное Приазовье). Кристаллическая структура минерала изучена методом рентгеноструктурного анализа. Параметры моноклинной элементарной ячейки: $a = 10.7230(3)$, $b = 13.8313(4)$, $c = 20.8178(7)$ Å, $\beta = 95.0348(3)^\circ$, $V = 3075.638(15)$ Å³. *Результаты.* Структура уточнена в рамках двух пр. гр. – C2 и C2/m с использованием массивов данных для 5120 и 2948 независимых отражений с $I > 3\sigma(I)$ соответственно. Итоговые значения R -фактора составили 4.66% в пр. гр. C2 и 4.84% в пр. гр. C2/m. Для модели в пр. гр. C2 кристаллохимическая формула изученного образца имеет вид ($Z = 2$): $^{41}(\text{Ba})^{42}(\text{Ba}_{0.64}\text{K}_{0.36})^{43}(\text{K}_{0.87}\text{Ba}_{0.13})^{B1}(\text{Na}_{0.70}\text{Ca}_{0.30})^{B2}(\text{Na}_{0.70}\text{Ca}_{0.30})^{B3}(\text{Na}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})_2 [^{M1}(\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}^{2+}_{0.40}\text{Zn}_{0.10})^{M2}(\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}^{2+}_{0.30}\text{Zn}_{0.10})^{M3}(\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}^{2+}_{0.50})^{M4}(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}^{2+}_{0.30})^{M5}(\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}^{2+}_{0.50})^{M6}(\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}^{2+}_{0.40})^{M7}(\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}^{2+}_{0.40})^{M8}(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}^{2+}_{0.30})(\text{OH})_4]_2 [\text{Ti}^{11}(\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.09})\text{Ti}^{12}(\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.09})\text{Ti}^{13}(\text{Ti}_{0.77}\text{Nb}_{0.13}\text{Zr}_{0.10})\text{Ti}^{14}(\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.09})](\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_4\text{F}_2]_2$, где квадратными скобками выделены основные ключевые фрагменты структуры. *Выводы.* Пр. гр. C2 предлагается в качестве более подходящей для описания структуры типа перротита, так как позволяет лучше выявить особенности заселенности позиций в НОН-модулях. Изученный минерал из Октябрьского массива является F-доминантным аналогом перротита, отличаясь от последнего также присутствием в составе кальция, высоким содержанием железа и низким – ниобия.

Ключевые слова: псевдосимметрия, катионное упорядочение, кристаллическая структура, перротит, сурхобит, группа бафертисита, гетерофиллосиликат, Октябрьский щелочной массив

Источник финансирования

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-77-10065-П (рентгеноструктурный и топологический анализ и уточнение кристаллических структур). Минералогические исследования выполнены в соответствии с темами государственного задания №№ 124013100858-3 и 121061600049-4. Кристаллохимический анализ минералов выполнен частично в рамках государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”

Pseudosymmetry and cation ordering in heterophyllosilicates. 2. Refinement of the crystal structure of Ca-bearing mineral of the perraultite series

Grigory S. Ilyin¹, Nikita V. Chukanov², Igor V. Pekov³, Natalia A. Yamnova³, Ramiza K. Rastsvetaeva⁴,
Vasily O. Yapaskurt³, Sergey M. Aksenov^{1,4}

¹Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences, Federal Research Center “Kola Science Center RAS”, 14 Fersman st., Apatity 184209, Russia, e-mail: aks.crys@gmail.com

Для цитирования: Ильин Г.С., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Ямнова Н.А., Расцветаева Р.К., Япаскерт В.О., Аксенов С.М. (2025) Псевдосимметрия и особенности катионного упорядочения в гетерофиллосиликатах. 2. Уточнение кристаллической структуры Са-содержащего минерала ряда перротита. *Литосфера*, 25(2), 221–237. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-221-237>. EDN: YIZYIC

For citation: Ilyin G.S., Chukanov N.V., Pekov I.V., Yamnova N.A., Rastsvetaeva R.K., Yapaskurt V.O., Aksenov S.M. (2025) Pseudosymmetry and cation ordering in heterophyllosilicates. 2. Refinement of the crystal structure of Ca-bearing mineral of the perraultite series. *Lithosphere (Russia)*, 25(2), 221–237. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-221-237>. EDN: YIZYIC

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

³Faculty of Geology, Moscow State University, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia

⁴Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, NRC Kurchatov Institute, 59 Leninskii av., Moscow 199333, Russia

Received 29.01.2025, accepted 27.03.2025

Object of Study. The symmetry and the choice of the space group (sp. gr.) for the structures of perraultite and related minerals – bafertisite-like Mn/Fe-Ti heterophyllosilicates with ordered alkali and alkaline earth cations is still under discussion. In the present work, the crystal structure of the Ca-containing member of the perraultite series is studied. **Materials and Methods.** The mineral perraultite used in this research was collected from the Oktyabrsky alkaline massif (Northern Azov Sea region). The crystal structure of the sample was studied using single crystal X-ray diffraction analysis. The parameters of the monoclinic unit cell are: $a = 10.7230(3)$ Å, $b = 13.8313(4)$ Å, $c = 20.8178(7)$ Å, $\beta = 95.0348(3)^\circ$, $V = 3075.638(15)$ Å³. **Results.** The crystal structure of perraultite was refined within two space groups, $C2$ and $C2/m$, using data sets for 5120 and 2948 independent reflections with $I > 3\sigma(I)$, respectively. The final R -factor values were 4.66% for the sp. gr. $C2$ and 4.84% for sp. gr. $C2/m$. For the structural model refined using the sp. gr. $C2$ the crystal chemical formula is ($Z = 2$): $^{A1}(\text{Ba})^{A2}(\text{Ba}_{0.64}\text{K}_{0.36})_2^{A3}(\text{K}_{0.87}\text{Ba}_{0.13})^{B1}(\text{Na}_{0.70}\text{Ca}_{0.30})^{B2}(\text{Na}_{0.70}\text{Ca}_{0.30})^{B3}(\text{Na}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})_2 [^{M1}(\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}^{2+}_{0.40}\text{Zn}_{0.10})^{M2}(\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}^{2+}_{0.30}\text{Zn}_{0.10})^{M3}(\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}^{2+}_{0.50})^{M4}(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}^{2+}_{0.30})^{M5}(\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}^{2+}_{0.50})^{M6}(\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}^{2+}_{0.40})^{M7}(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}^{2+}_{0.40})^{M8}(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}^{2+}_{0.30}) (\text{OH})_4]_2 [^{Ti1}(\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.09})^{Ti2}(\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.09})^{Ti3}(\text{Ti}_{0.77}\text{Nb}_{0.13}\text{Zr}_{0.10})^{Ti4}(\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.09}) (\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_4\text{F}_2]_2$, where square brackets denote the main structural fragments. **Conclusions.** The sp. gr. $C2$ is proposed as more suitable for describing the perrotite-type structure, since it allows better identification of the features of the occupancy of positions within the HOH modules. The studied mineral from the Oktyabrsky massif is a F-dominant analogue of perraultite, differing from the latter also by the presence of calcium, a high iron content and a low niobium content.

Keywords: pseudosymmetry, cationic ordering, crystal structure, perraultite, surkhobite, bafertisite group, heterophyllosilicate, Oktyabrsky alkaline massif

Funding information

This work supported by the Russian Science Foundation, grant No. 20-77-10065-II (X-ray structural and topological analysis and refinement of crystal structures. Mineralogical investigations were performed in accordance with the state tasks Nos. 124013100858-3 and 121061600049-4. Crystal chemical analysis of minerals was carried out partially within were performed in accordance with the state tasks of the NRC Kurchatov Institute

ВВЕДЕНИЕ

Симметрия кристаллов минералов отражает их атомное строение и зависит от большого числа факторов, среди которых можно выделить условия кристаллизации, неоднородность состава и строения, а также дефектность (Юшкин и др., 1987). В ряде случаев информация о симметрии может быть напрямую использована для решения не только кристаллохимических, но также минералогенетических и петрографических задач, например, в случае полевых шпатов (Krivovichev, 2020). Понижение симметрии нередко связано с упорядочением катионов по позициям структуры, что, в частности, отмечалось для породообразующих силикатов – минералов надгрупп амфиболов (Yang, Hirschmann, 1995), пироксенов (Mottana et al., 1997), турмалина (Bosi et al., 2022) и везувиана (Паниковровский и др., 2023).

Поскольку симметрия минерала может зависеть от локальных особенностей распределения катионов по позициям (Hawthorne, 2016), то для минералов сложного состава предполагается уточнение их кристаллических структур в рамках нескольких пространственных групп, что позволяет сравнить полученные модели и выбрать оптимальную. Как показали исследования представителей надгруппы сейдозерита (Jin et al., 2018; Sokolova et al., 2019,

2021; Ильин и др., 2025), данный подход хорошо себя зарекомендовал, что позволяет получать данные не только о распределении катионов, но и характере политипии. Аналогичные результаты были получены и для родственных соединений с модулярными структурами, в частности, минералов группы чевкинита (Stachowicz et al., 2019; Аксенов и др., 2024).

Перротит – гетерофиллосиликат, для которого сегодня предлагается идеализированная формула $\text{BaNaMn}_4\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{F}$. Он был впервые обнаружен в пегматитах агпайтовых нефелиновых сиенитов в карьере Демикс в массиве Сент-Илер (Saint-Hilaire) в провинции Квебек (Канада) и описан как новый минеральный вид в 1991 году (Chao, 1991). Перротит – член группы бафертисита, которая, в соответствии с классификацией, принятой сегодня Международной минералогической ассоциацией, рассматривается как подразделение надгруппы сейдозерита (Sokolova, Cámara, 2017). Кристаллические структуры голотипных перротита и его Fe^{2+} -доминантного аналога цзиньшацзянита $\text{BaNaFe}^{2+}_4\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{F}$ (Hong, Fu, 1981) не были изучены, и идеализированные химические формулы этих минералов были предложены исходя из соотношения компонентов, полученных на основе химических составов. Как показали работы, выполненные на других образцах, основу

кристаллической структуры гетерофиллосиликатов типа перротита составляет трехслойный *НОН*-модуль, где *O* – октаэдрический слой из реберно-связанных $M\phi_6$ -октаэдров ($\phi = O, OH, F$), а *H* – гетерополиэдрический слой, состоящий из диортогрупп Si_2O_7 и октаэдров TiO_6 . Соседние *НОН*-модули объединяются через общие кислородные вершины TiO_6 - или NbO_6 -октаэдров, формируя плотный гетерополиэдрический квазикаркас, отрицательный заряд которого компенсируется внекаркасными щелочными и щелочноземельными катионами (Ямнова и др., 1998; Розенберг и др., 2003; Sokolova et al., 2015, 2019, 2021; Jin et al., 2018).

Параметры моноклинной элементарной ячейки первоначально изученного (голотипного) образца перротита из Сент-Илера таковы: $a_{\text{мон-С}} = 10.820(2)$, $b_{\text{мон-С}} = 13.843(4)$, $c_{\text{мон-С}} = 20.93(1)$ Å, $\beta = 95.09(2)^\circ$; $V_{\text{мон-С}} = 3123(6)$ Å³. Анализ погасаний на порошковой рентгенограмме канадского перротита позволил установить *C*-решетку и предположить одну из трех моноклинных пр. гр.: *C2*, *Cm* или *C2/m* (Chao, 1991). Кристаллическая структура этого минерала не была изучена, а предложенная для него идеализированная формула выглядела следующим образом: $Na_2KBaMn_8(Ti, Nb)_4Si_8O_{32}(OH, F, H_2O)_7$.

Позже перротит был описан на материале из Октябрьского (Мариупольского) массива на юге Донецкой области (Приазовье) (Пеков и др., 1999). Этот образец существенно отличается от голотипного перротита по содержанию Ca, Mn, Fe, Ti, Nb и F (табл. 1), но на основании идеализированной формулы он был отнесен к перротиту. Для него была расшифрована кристаллическая структура, а параметры моноклинной элементарной ячейки приведены следующие: $a_{\text{мон-С}} = 10.731(2)$, $b_{\text{мон-С}} = 13.841(4)$, $c_{\text{мон-С}} = 20.272(6)$ Å, $\beta = 121.19(2)^\circ$; $V_{\text{мон-С}} = 3084(1)$ Å³. В этой работе Н.А. Ямновой с соавторами (1998) обсуждалась неоднозначность выбора элементарной ячейки, а также наличие псевдопериодов повторяемости $a/2$ и $b/2$. Кроме того, в массиве экспериментальных данных было отмечено присутствие некристаллографических погасаний типа (hkl): $h + k = 4n$ для $l = 2n$, связанное с двойникованием. В результате было показано, что наилучшее значение *R*-фактора 6.2% получено при уточнении структуры в рамках пр. гр. *C2* (Ямнова и др., 1998).

Расшифровка кристаллической структуры послужила основой для выделения нового на тот момент Са-доминантного аналога перротита и цзиньшацзянита, названного по месту находки сурхобитом¹ (Еськова и др., 2003; Розенберг и др., 2003), который характеризовался следующими параметрами моноклинной элементарной ячейки:

$a = 10.723(1)$, $b = 13.826(2)$, $c = 20.791(4)$ Å, $\beta = 95.00(1)^\circ$; $V = 3070.7(28)$ Å³; пр. гр. *C2*. Дальнейшие исследования голотипного образца сначала показали существенное преобладание натрия над кальцием, что послужило причиной для его первой дискредитации в качестве самостоятельного минерального вида. Тем не менее, повторные исследования с учетом уточненных данных по химическому составу, а также данных мессбауэровской спектроскопии позволили официально (решением Комиссии ММА) реабилитировать сурхобит как Са-упорядоченный аналог перротита с идеализированной формулой $(Ba, K)_2CaNa(Mn, Fe^{2+}, Fe^{3+})_8Ti_4(Si_2O_7)_4O_4(F, OH, O)_6$ (Rastsvetaeva et al., 2008). Рентгеноструктурное исследование сурхобита и Са-содержащего минерала из Приазовья в рамках пр. гр. *C1* (Sokolova et al., 2020, 2021) показало, что в такой трактовке эти минералы не только изоструктурны, но и характеризуются однотипным распределением катионов по позициям: из-за уменьшения вдвое первоначальных элементарных ячеек сократилось число неэквивалентных позиций, вследствие чего структурные модели предполагаемого перротита и сурхобита стали неразличимы. Это послужило причиной повторной дискредитации сурхобита как минерала, идентичного перротиту (Sokolova et al., 2021). При этом не были учтены весьма существенные различия между изученными этими авторами минералами и голотипным перротитом по химическому составу. Подробно эта проблема обсуждается ниже.

Кристаллическая структура цзиньшацзянита была впервые изучена на образце из щелочного массива Норра Черр (Швеция), который отличался от голотипного более высоким содержанием железа (Holtstam, 1997; Расцветаева и др., 2008). Параметры ячейки, установленные по порошковым данным, были близки к таковым для перротита: $a_{\text{мон-С}} = 10.696$ Å, $b_{\text{мон-С}} = 13.800$ Å, $c_{\text{мон-С}} = 20.705$ Å, $\beta = 94.96^\circ$; $V_{\text{мон-С}} = 3122.4$ Å³. Тем не менее, дальнейшая расшифровка была выполнена в примитивной моноклинной ячейке меньшего объема (Расцветаева и др., 2008): $a_{\text{мон-Р}} = a_{\text{мон-С}}/2 = 5.350(2)$ Å, $b_{\text{мон-Р}} = b_{\text{мон-С}}/2 = 6.909(6)$ Å, $c_{\text{мон-Р}} = 20.96(1)$ Å, $\beta = 99.83(4)^\circ$; $V_{\text{мон-Р}} = 763(5)$ Å³; пр. гр. *P2/m*. Дальнейшее уточнение кристаллической структуры и химической формулы цзиньшацзянита из массива Норра Черр было выполнено в рамках моноклинной ячейки с параметрами (Sokolova et al., 2008): $a = 10.6785(8)$ Å, $b = 13.786(1)$ Å, $c = 20.700(2)$ Å, $\beta = 94.937(1)^\circ$, $V = 3035.93(6)$ Å³. Находка цзиньшацзянита также была сделана в пегматите щелочных гранитов комплекса Гремяха-Вурмес (Кольский п-ов) для которого, по порошковым данным, установлены параметры моноклинной ячейки, близкие к таковым для цзиньшацзянита из массива Норра Черр:

¹ В настоящее время данный минерал рассматривается ММА в качестве разновидности перротита.

Таблица 1. Химический состав минералов ряда перротита

Table 1. Chemical composition of perraultite-related minerals

Компонент	1	2	3	4
	Содержание (мас. %)			
Na ₂ O	3.52	2.76	2.73 (2.41–2.97)	2.27 (2.17–2.43)
K ₂ O	2.68	1.67	2.08 (1.95–2.12)	1.87 (1.81–1.94)
CaO	–	1.48	1.34 (1.21–1.52)	2.53 (2.40–2.64)
SrO	–	0.05	–	0.26 (0–0.51)
BaO	8.88	10.64	10.77 (10.47–10.92)	11.16 (10.86–11.58)
MgO	0.06	0.04	–	0.13 (0.05–0.29)
MnO	31.14	19.28	18.96 (18.94–18.98)	16.32 (15.93–16.76)
FeO	1.12	12.06	12.44 (11.92–12.64)	13.92 15.33–16.23**
Fe ₂ O ₃	–	0.75	–	2.11
ZnO	–	–	0.83 (0.61–1.08)	–
Al ₂ O ₃	0.03	0.03	–	0.02 (0–0.07)
TiO ₂	9.44	17.83	15.74 (15.42–16.03)	16.14 (15.98–16.29)
ZrO ₂	0.12	1.09	0.55 (0.52–0.59)	0.34 (0.19–0.44)
Nb ₂ O ₅	13.35	1.24	3.01 (2.63–3.32)	2.14 (1.86–2.40)
Ta ₂ O ₅	–	0.11	–	–
SiO ₂	27.32	27.72	27.20 (25.98–27.95)	27.27 (26.86–27.36)
H ₂ O	3.49	1.79	2.14*	1.17
F	0.84	2.18	2.13 (1.65–2.46)	2.94 (2.47–3.43)
–O=F ₂	–0.35	–0.92	–0.90	–1.24
Сумма	101.64	99.80	99.02	99.25
Формульные коэффициенты, рассчитанные на Si ₈ O ₂₈ (OH,O,F) ₁₀				
Na	2.02	1.54	1.56	1.30
K	1.00	0.61	0.78	0.71
Ca	–	0.46	0.42	0.80
Sr	–	0.01	–	0.05
Ba	1.02	1.20	1.24	1.29
Mg	0.03	0.02	–	0.06
Mn	7.72	4.70	4.72	4.07
Fe ²⁺	0.27	2.91	3.06	3.42
Fe ³⁺	–	0.16	–	0.47
Zn	–	–	0.18	–
Al	0.01	0.01	–	0.01
Si	8	8	8	8
Ti	2.07	3.86	3.48	3.57
Zr	0.02	0.15	0.08	0.05
Nb	1.77	0.17	0.40	0.28
Ta	–	0.01	–	–
OH	5.61	3.44	2.40	2.30
F	0.78	1.99	1.98	2.29
H ₂ O	0.60	–	–	–

Примечание. 1 – голотип перротита, Сент-Илер, Канада (Chao, 1991); 2, 3 – Октябрьский массив, Приазовье (2 – Пеков и др., 1999; 3 – настоящая работа); 4 – *сурхобит*, Дара-и Пиоз, Таджикистан (Rastsvetaeva et al., 2008).

*Содержание H₂O рассчитано по стехиометрии.

**Для общего железа, рассчитанного на FeO.

Note. 1 – holotype of perrotite, Saint-Hilaire, Canada (Chao, 1991); 2, 3 – Ocityabrsky massif, Priazovye (2 – Pekov et al., 1999; 3 – current work); 4 – *surkhobite*, Dara-I Piyoz, Tajikistan (Rastsvetaeva et al., 2008).

*H₂O content calculated based on stoichiometry.

**For total iron, calculated as FeO.

$a = 10.72(2)$, $b = 13.80(2)$, $c = 20.94(6)$ Å, $\beta = 97.0(5)^\circ$; $V = 3074(19)$ Å³ (Лыкова и др., 2010).

Бобшеннонит – Nb-доминантный аналог перротита с идеализированной формулой $\text{Na}_2\text{KBa}(\text{Mn}_7\text{Na})\text{Nb}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_4(\text{OH})_4\text{O}_2$, был найден в массиве Сент-Илер (Квебек, Канада), а его кристаллическая структура была расшифрована в рамках пр. гр. $C1$ с такими параметрами триклинной (псевдомоноклинной) элементарной ячейки: $a = 10.839(6)$, $b = 13.912(8)$, $c = 20.98(1)$ Å, $\alpha = 89.99(1)$, $\beta = 95.05(2)$, $\gamma = 89.998(9)^\circ$, $V = 3152(5)$ Å³ (Sokolova et al., 2015). В качестве аргумента в пользу перехода к триклинной симметрии была отмечена невозможность уточнения модели кристаллической структуры в рамках моноклинных пр. гр. $C2/m$ и $C2$ из-за отрицательных значений параметров атомных смещений, а также двойникования.

В дальнейшем была уточнена кристаллическая структура образца цзиньшацзянита из щелочного массива Верхнее Эспе (В. Казахстан) – также в рамках пр. гр. $C1$ с параметрами триклинной (псевдомоноклинной) элементарной ячейки: $a = 10.7059(5)$, $b = 13.7992(7)$, $c = 20.760(1)$ Å, $\alpha = 90.008(1)$, $\beta = 94.972(1)$, $\gamma = 89.984(1)^\circ$, $V = 3055.4(4)$ Å³ (Cámara et al., 2016). Следует отметить, что различные схемы катионного упорядочения в гетерофиллосиликатах довольно часто приводят к понижению симметрии. Например, в случае набалампрофиллита (BaNa) $\text{Ti}_2\text{Na}_3\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2$, минерала из группы лампрофиллита, упорядочение катионов Ba и Na

приводит к понижению симметрии от $C2/m$ до $P2/m$ (Чуканов и др., 2004; Sokolova, Hawthorne, 2008).

Позже, на основе уточнения кристаллической структуры цзиньшацзянита из места его первой находки, на реке Цзиньшацзян (провинция Сычуань, Китай), было предложено описывать как сам перротит, так и все схожие по структуре минералы с квазикаркасными слоистыми структурами на основе структуры бафертисита, но с упорядоченными крупными катионами (цзиньшацзянит, сурхобит и бобшеннонит) в рамках триклинной пр. гр. $P1$ (Jin et al., 2018), с такими параметрами элементарной ячейки: $a_{\text{трикл-}P} \approx 8.7$ Å, $b_{\text{трикл-}P} \approx 8.7$ Å, $c_{\text{трикл-}P} \approx 11.0$ Å, $\alpha_{\text{трикл-}P} \approx 81^\circ$, $\beta_{\text{трикл-}P} \approx 110^\circ$, $\gamma_{\text{трикл-}P} \approx 104^\circ$, $V_{\text{трикл-}P} \approx 764$ Å³. В качестве обоснования выбора такой триклинной “протоячейки” с базовыми векторами $a' = a_{\text{трикл-}P}$; $b' = b_{\text{трикл-}P}$; $c' = c_{\text{трикл-}P}$ ($a_{\text{мон}} = -a' + b'$; $b_{\text{мон}} = a' + b'$; $c_{\text{мон}} = a' - 2c'$) была отмечена специфическая особенность двойникования за счет нерегулярной укладки *НОН*-слоев, вследствие чего и возникали аномальные погасания. В дальнейшем, в 2020 г. кристаллические структуры цзиньшацзянита, сурхобита и бобшеннонита были уточнены в рамках двух структурных моделей – с использованием триклинной “протоячейки” с пр. гр. $P1$, а также в рамках удвоенной “протоячейки” с базовыми векторами $a^* = -a' - b'$, $b^* = -a' + b'$, $c^* = -c'$ и триклинными параметрами (пр. гр. $C1$): $a_{\text{трикл-}C1} \sim 10.7$, $b_{\text{трикл-}C1} \sim 13.8$, $c_{\text{трикл-}C1} \sim 11.1$, $\alpha_{\text{трикл-}C1} = 108.2^\circ$, $\beta_{\text{трикл-}C1} = 99.2^\circ$, $\gamma_{\text{трикл-}C1} = 90.0^\circ$, $V_{\text{трикл-}C1} = 1540$ Å³ (Sokolova et al., 2019). Взаимосвязь элементарных ячеек друг с другом показана на рис. 1.

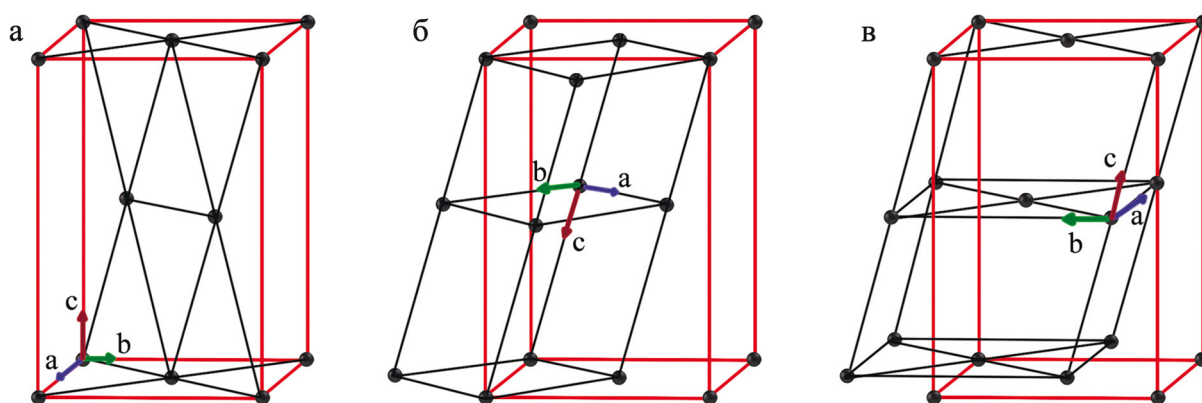


Рис. 1. Различные способы выбора элементарных ячеек при описании кристаллических структур перротита, цзиньшацзянита и бобшеннонита: триклинная (псевдомоноклинная) ячейка с параметрами $a \sim 10.7$ Å, $b \sim 13.8$ Å, $c = 20.7$ Å, $\alpha \sim 90^\circ$, $\beta \sim 95^\circ$, $\gamma \sim 90^\circ$ (пр. гр. $C1$) (а), триклинная “протоячейка” с параметрами $a \sim 8.7$ Å, $b \sim 8.7$ Å, $c \sim 11.0$ Å, $\alpha \sim 81^\circ$, $\beta \sim 110^\circ$, $\gamma \sim 104^\circ$ (пр. гр. $P1$) (б), а также удвоенная триклинная “протоячейка” с параметрами $a \sim 10.7$ Å, $b \sim 13.8$ Å, $c \sim 11.0$ Å, $\alpha \sim 108^\circ$, $\beta \sim 99^\circ$, $\gamma \sim 90^\circ$.

Fig. 1. Various approaches to selecting unit cells for describing the crystal structures of perraultite, jinshajiangite, and bobshannonite: triclinic (pseudomonoclinic) cell with parameters $a \sim 10.7$ Å, $b \sim 13.8$ Å, $c = 20.7$ Å, $\alpha \sim 90^\circ$, $\beta \sim 95^\circ$, $\gamma \sim 90^\circ$ (space group $C1$) (a), triclinic “proto-cell” with parameters $a \sim 8.7$ Å, $b \sim 8.7$ Å, $c \sim 11.0$ Å, $\alpha \sim 81^\circ$, $\beta \sim 110^\circ$, $\gamma \sim 104^\circ$ (space group $P1$) (b), and doubled triclinic “proto-cell” with parameters $a \sim 10.7$ Å, $b \sim 13.8$ Å, $c \sim 11.0$ Å, $\alpha \sim 108^\circ$, $\beta \sim 99^\circ$, $\gamma \sim 90^\circ$.

В связи с неоднозначностью выбора симметрии нами в настоящей работе изучен еще один образец минерала из Октябрьского массива и уточнена его кристаллическая структура в рамках моноклинной элементарной ячейки с базовыми векторами $a_{\text{мон}}$, $b_{\text{мон}}$, $c_{\text{мон}}$ в двух пр. гр. – $C2$ и $C2/m$. Обсуждается проблема двойникования и возможная полиптипия из-за особенностей укладки HOH -модулей, что приводит к появлению аномальных погасаний в массивах дифракционных данных. Также обсуждается статус минерала из Приазовья и сурхобита с точки зрения сегодняшнего подхода к номенклатуре и классификации минералов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Происхождение образца

Изученный в настоящей работе образец был найден в 1994 г. одним из авторов (И.В.П.) в Дмитровском щебеночном карьере у с. Дмитровка в 5 км к югу от г. Волноваха (Сев. Приазовье). В этом карьере помимо гранитов, добываемых на щебень, вскрыты экзоконтактовые образования Октябрьского щелочного массива, в том числе альбититы и существенно кварц-полевошпатовые метасоматиты. В этих щелочных породах как раз и развита титаносиликатная минерализация, представленная членами ряда астрофиллит-куплетскит и достаточно разнообразными по составу гетерофиллосиликатами группы бафертисита. С ними ассоциируют, помимо альбита, калиевого полевого шпата и кварца, арфведсонит, биотит, циркон, иногда эгирин, монацит-(Ce), бастнезит-(Ce) и флюорит. На материале отсюда была описана вторая в мире находка перротита (Пеков и др., 1999), а один из образцов изучен в структурном отношении (Ямнова и др., 1998). Он происходил из альбитита, а исследованный в настоящей работе монокристалл отобран из крупнозернистого амфибол-олигоклаз-кварц-калиевополевошпатового метасоматита. Это красно-оранжевый призматический (брусковидный) индивид размерами $2.0 \times 0.8 \times 0.5$ мм, вросший в кварц-микроклиновый агрегат.

Химический состав

Химический состав нашего минерала изучен методом электронно-зондового микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ на электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV, оснащенный волновым спектрометром IN-CA-Wave 500. Анализ выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока зонда 20 нА; зонд был расфокусирован до площадки 5×5 мкм для минимизации повреждения образца. Использовались следующие стандарты: Na, Si –

альбит, K – микроклин, Ca – диопсид, Ba – BaSO₄, Mn, Ti – MnTiO₃, Fe – FeS₂, Zn – ZnS, Zr – Zr, Nb – Nb, F – MgF₂. Концентрации остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались ниже пределов обнаружения. Содержание H₂O не определялось.

Химический состав минерала приведен в табл. 1. Его эмпирическая формула, рассчитанная на (Si₂O₇)₈, имеет вид: (Ba_{2.48}K_{1.56})_{Σ4.04}(Na_{3.12}Ca_{0.84})_{Σ3.96}(Mn_{9.44}Fe²⁺_{6.12}Zn_{0.36})_{Σ15.92}(Ti_{6.96}Nb_{0.80}Zr_{0.16})_{Σ7.92}(Si₂O₇)₈O_{7.64}(OH)_{8.40}F_{3.96} ($Z = 1$; в этой формуле сгруппированы катионы с близкими ионными радиусами). Как можно видеть из табл. 1, исследованный в настоящей работе образец незначительно отличается по химическому составу от охарактеризованного ранее из Октябрьского массива (Пеков и др., 1999): по сути, наблюдается только небольшое различие в части Ti:Nb-отношения.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурные исследования нашего образца выполнены на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoK α -излучение). На дифракционных картинах (рис. 2), в частности, установлены аномальные погасания $hk0$: $|h| + |k| = 4n + 2$, которые не соответствуют ни одному из законов погасания (Nespolo et al., 2014). Автоматический анализ дифракционных данных, выполненный с использованием программы CrysAlis, предложил следующие параметры моноклинной элементарной ячейки: $a = 10.7230(3)$, $b = 13.8313(4)$, $c = 20.8178(7)$ Å, $\beta = 95.0348(3)^\circ$, $V = 3075.638(15)$ Å³, которые находятся в согласии с данными, опубликованными ранее для другого образца того же минерала из Октябрьского массива (Ямнова и др., 1998). Поскольку в массиве дифракционных данных не наблюдалось объективных причин для перехода как в триклинную “протоячейку”, согласно (Jin et al., 2018), так и в триклинную удвоенную “протоячейку” (Sokolova et al., 2021) (которые характеризуются сильной степенью псевдосимметричности), то дальнейшее уточнение кристаллической структуры нашего образца было выполнено в рамках моноклинной системы.

Кристаллическая структура нами уточнена в рамках двух пр. гр. – $C2$ и $C2/m$, которые не могут быть различимы непосредственно 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

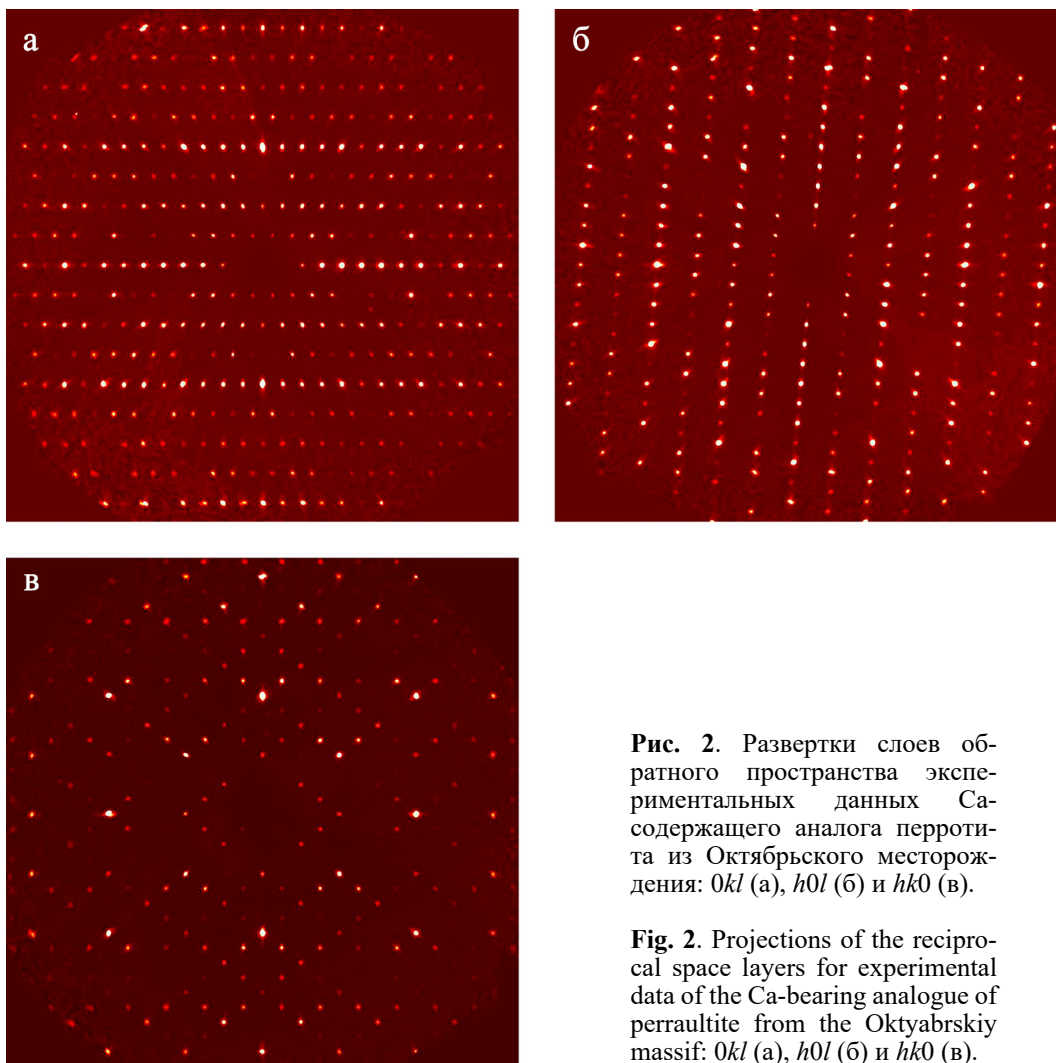


Рис. 2. Развертки слоев обратного пространства экспериментальных данных Са-содержащего аналога перротита из Октябрьского месторождения: $0kl$ (а), $h0l$ (б) и $hk0$ (в).

Fig. 2. Projections of the reciprocal space layers for experimental data of the Ca-bearing analogue of perraultite from the Oktyabrskiy massif: $0kl$ (a), $h0l$ (b) и $hk0$ (v).

характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения приведены в табл. 2. Координаты атомов, заселенности и параметры атомных смещений для двух пр. гр. приведены в табл. 3 и 4, средние значения основных межатомных расстояний – в табл. 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Структурная модель в пр. гр. C2

Для модели, уточненной в рамках низкосимметричной пр. гр. C2, кристаллохимическая формула изученного образца имеет вид ($Z = 2$):
 $A^{11}(\text{Ba}) A^{12}(\text{Ba}_{0.64}\text{K}_{0.36})_2 A^{13}(\text{K}_{0.87}\text{Ba}_{0.13}) B^1(\text{Na}_{0.70}\text{Ca}_{0.30})$
 $B^2(\text{Na}_{0.70}\text{Ca}_{0.30}) B^3(\text{Na}_{0.90}\text{Ca}_{0.10})_2 [M^1(\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}^{2+}_{0.40}\text{Zn}_{0.10})$
 $M^2(\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}^{2+}_{0.30}\text{Zn}_{0.10}) M^3(\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}^{2+}_{0.50}) M^4(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}^{2+}_{0.30})$
 $M^5(\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}^{2+}_{0.50}) M^6(\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}^{2+}_{0.40}) M^7(\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}^{2+}_{0.40})$
 $M^8(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}^{2+}_{0.30}) (\text{OH})_4]_2 [\text{Ti}^1(\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.09}) \text{Ti}^2(\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.09})$
 $\text{Ti}^3(\text{Ti}_{0.77}\text{Nb}_{0.13}\text{Zr}_{0.10}) \text{Ti}^4(\text{Ti}_{0.91}\text{Nb}_{0.09}) (\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_4\text{F}_2]_2$,
 где квадратными скобками выделены основные ключевые фрагменты структуры (рис. 3).

В этой структурной модели в центральном октаэдрическом слое HOH -модуля (рис. 4) $M1$ -позиция заселена атомами марганца (0.5 атома на формульную единицу, а.ф.), железа (0.4 а.ф.) и цинка (0.1 а.ф.). $M2$ -позиция заселена преимущественно атомами марганца (0.6 а.ф.), а также, по аналогии с позицией $M1$, содержит железо (0.3 а.ф.) и цинк (0.23 а.ф.). $M3$ - и $M5$ -позиции приняты заселенными атомами марганца и железа поровну (по 0.5 а.ф.). $M4$ - и $M8$ -позиции заселены преимущественно атомами марганца (по 0.7 а.ф.), а также железа (по 0.3 а.ф.). В оставшихся $M6$ - и $M7$ -позициях также установлено преобладание марганца (по 0.6 а.ф.) с примесью железа (по 0.4 а.ф.).

В октаэдрических Ti -доминантных позициях внешних H -сеток HOH -модуля (см. рис. 3), помимо преобладающего титана, установлено также присутствие ниобия и циркония. В $\text{Ti}1$ -, $\text{Ti}2$ - и $\text{Ti}4$ -позициях содержится по 0.91 а.ф. титана и 0.09 а.ф. ниобия; в $\text{Ti}3$ -позицию помимо титана (0.77 а.ф.) и ниобия (0.13 а.ф.) входит цирконий (0.1 а.ф.).

Таблица 2. Кристаллоструктурные данные, характеристика эксперимента и результаты уточнения структуры**Table 2.** Crystal parameters, data collection and structure refinement details

Кристаллоструктурные данные		
Пр. гр.	<i>C2</i>	<i>C2/m</i>
Формульная масса (г)	872.9	
Температура (К)	293	
<i>a</i> (Å)	10.7230(3)	
<i>b</i> (Å)	13.8313(4)	
<i>c</i> (Å)	20.8178(7)	
β (°)	95.0348(3)	
<i>V</i> (Å³)	3075.638(15)	
<i>Z</i>	2	
<i>D</i> _x (г/см³)	3.7703	
Размеры кристалла (мм)	0.17 × 0.11 × 0.09	
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})	6.621	
<i>F</i> (000)	3310	
θ _{мин} – θ _{макс} (°); пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	2.66–30.8; −15 < <i>h</i> < 15, −19 < <i>k</i> < 19, −28 < <i>l</i> < 29	
Общее число отражений	26003	
Число усредненных (<i>N</i> ₂) / независимых (<i>N</i> ₁) отражений	8676 / 5120	4688 / 2948
Критерий отбора отражений	<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)	
<i>R</i> _{вср} (%) / <i>R</i> _σ	4.91 / 4.35	5.49 / 3.21
Результаты уточнения		
Метод уточнения	МНК по <i>F</i>	
Весовая схема	1/(σ² <i>F</i> + 0.0009 <i>F</i> ²)	1/(σ² <i>F</i> + 0.0001 <i>F</i> ²)
<i>R</i> ₁ / <i>wR</i> ₁ , (%)	4.66 / 6.56	4.84 / 6.34
<i>R</i> ₂ / <i>wR</i> ₂ , (%)	4.66 / 6.56	9.58 / 8.18
GOF	1.37	2.53

Примечание. $R_1 = \sum(|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|) / \sum|F_{\text{obs}}|$; $wR_2 = \{\sum[w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2] / \sum[w(F_{\text{obs}}^2)^2]\}^{1/2}$; $\text{GOF} = \{\sum[w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)] / (n - p)\}^{1/2}$ где *n* – количество отражений, а *p* – количество уточненных параметров.

Note. $R_1 = \sum(|F_{\text{obs}}| - |F_{\text{calc}}|) / \sum|F_{\text{obs}}|$; $wR_2 = \{\sum[w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)^2] / \sum[w(F_{\text{obs}}^2)^2]\}^{1/2}$; $\text{GOF} = \{\sum[w(F_{\text{obs}}^2 - F_{\text{calc}}^2)] / (n - p)\}^{1/2}$ где *n* — number of reflections, a *p* – number of refined parameters.

В пространстве между *НОН*-модулями *A1*-позиция полностью заселена атомами бария. *A2*-позиция характеризуется заселенностью барием (0.635 а.ф.) с примесью калия (0.365). *A3*-позиция практически полностью заселена калием (0.87 а.ф.) с примесью бария (0.13 а.ф.). В *B1*- и *B2*-позициях установлено преобладание натрия (0.7 а.ф.), а также присутствует кальций (0.3 а.ф.). *B3*-позиция практически полностью заселена натрием (0.9 а.ф.) с небольшой примесью кальция (0.1 а.ф.).

Структурная модель в пр. гр. C2/m

Для модели кристаллической структуры, уточненной в рамках высокосимметричной пр. гр.

C2/m (см. рис. 3), уточненная кристаллохимическая формула имеет вид (*Z* = 2): $A^1(\text{Ba}) A^2(\text{Ba}_{0.60}\text{K}_{0.40})_2 A^3(\square_{0.50}\text{K}_{0.40}\text{Ba}_{0.10})_2 B^1(\text{Na}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}) B^2(\text{Na}_{0.80}\text{Ca}_{0.20}) B^3(\text{Na}_{0.80}\text{Ca}_{0.20})_2 [M^1(\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}^{2+}_{0.30}\text{Zn}_{0.20}) M^2(\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}^{2+}_{0.45})_2 M^3(\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}^{2+}_{0.50})_2 M^4(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}^{2+}_{0.30}) M^5(\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}^{2+}_{0.30})_2 (\text{OH})_4]_2 [Ti^1(\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{0.05}\text{Zr}_{0.05})_2 Ti^2(\text{Ti}_{0.90}\text{Nb}_{0.10}) Ti^3(\text{Ti}_{0.80}\text{Nb}_{0.20})(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_4\text{F}_{12}]_2$.

В центральном октаэдрическом слое *НОН*-модуля (см. рис. 4) *M1*-позиция заселена преимущественно атомами марганца (0.5 а.ф.), железа (0.3 а.ф.) и цинка (0.2 а.ф.). В *M2*-позиции также установлено преобладание марганца (0.55 а.ф.), также присутствует железо (0.45 а.ф.). *M3*-позиция принята заселенной атомами марганца и железа поровну (по 0.5 а.ф.). *M4*- и *M5*-позиции

Таблица 3. Электронное содержание, кратность (Q) и заселенность катионных позиций для структурной модели в пр. гр. $C2$

Table 3. Electron content, multiplicities and occupancy of cationic sites for the structural model in the sp. gr. $C2$

Позиция	e_{ref}	e_{calc}	Q	$U_{эвб}$	Заселенность
A1	57.817	56	2	0.0025(2)	Ba
A2	39.193	42.5	4	0.0399(7)	Ba _{0.64} K _{0.36}
A3	22.638	23.81	2	0.0313(13)	K _{0.87} Ba _{0.13}
B1	14.615	13.70	2	0.013(4)	Na _{0.70} Ca _{0.30}
B2	14.352	13.70	2	0.016(4)	Na _{0.70} Ca _{0.30}
B3	12.524	11.90	4	0.008(4)	Na _{0.90} Ca _{0.10}
M1	24.237	25.90	4	0.0225(17)	Mn _{0.50} Fe _{0.40} Zn _{0.10}
M2	24.905	25.80	4	0.0122(15)	Mn _{0.60} Fe _{0.30} Zn _{0.10}
M3	25.364	25.50	4	0.0143(17)	Mn _{0.50} Fe _{0.50}
M4	24.465	25.30	4	0.0253(18)	Mn _{0.70} Fe _{0.30}
M5	26.392	25.50	4	0.0057(11)	Mn _{0.50} Fe _{0.50}
M6	25.183	25.40	4	0.0039(11)	Mn _{0.60} Fe _{0.40}
M7	25.170	25.40	4	0.0010(10)	Mn _{0.60} Fe _{0.40}
M8	25.042	25.30	4	0.0044(12)	Mn _{0.70} Fe _{0.30}
Ti1	23.945	23.71	4	0.0006(8)	Ti _{0.91} Nb _{0.09}
Ti2	23.993	23.71	4	0.0287(9)	Ti _{0.91} Nb _{0.09}
Ti3	26.681	26.27	4	0.0018(7)	Ti _{0.77} Nb _{0.13} Zr _{0.10}
Ti4	24.031	23.71	4	0.0290(9)	Ti _{0.91} Nb _{0.09}

Таблица 4. Электронное содержание, кратность (Q) и заселенность катионных позиций для структурной модели в пр. гр. $C2/m$

Table 4. Electron content, multiplicities and occupancy of cationic sites positions for the structural model in the sp. gr. $C2/m$

Позиция	e_{ref}	e_{calc}	Q	$U_{эвб}$	Заселенность
A1	58.796	56.00	2	0.0061(2)	Ba
A2	39.001	41.20	4	0.0302(4)	Ba _{0.60} K _{0.40}
A3	11.889	13.20	4	0.0207(11)	□ _{0.50} K _{0.40} Ba _{0.10}
B1	13.900	12.80	2	0.0096(14)	Na _{0.80} Ca _{0.20}
B2	13.388	12.80	2	0.0127(14)	Na _{0.80} Ca _{0.20}
B3	13.777	12.80	4	0.0112(11)	Na _{0.80} Ca _{0.20}
M1	24.847	26.30	4	0.0123(4)	Mn _{0.50} Fe _{0.30} Zn _{0.20}
M2	25.092	25.45	8	0.0099(3)	Mn _{0.55} Fe _{0.45}
M3	24.853	25.50	8	0.0088(4)	Mn _{0.50} Fe _{0.50}
M4	24.908	25.30	4	0.0091(4)	Mn _{0.70} Fe _{0.30}
M5	25.345	25.30	8	0.0139(3)	Mn _{0.70} Fe _{0.30}
Ti1	25.605	23.85	8	0.0040(2)	Ti _{0.90} Nb _{0.05} Zr _{0.05}
Ti2	25.724	23.90	4	0.0369(8)	Ti _{0.90} Nb _{0.10}
Ti3	25.581	25.80	4	0.0424(8)	Ti _{0.80} Nb _{0.20}

заселены преимущественно атомами марганца (0.7 а.ф.) с примесью железа (по 0.3 а.ф.).

В октаэдрических Ti-позициях внешних H -сеток HOH -модуля преобладает титан. В Ti1-позиции установлено высокое содержание титана (0.9 а.ф.) с примесью ниобия (0.05 а.ф.) и циркония (0.05 а.ф.). Ti2-позиция также заселена атомами титана (0.9 а.ф.), а его недостаток компенсируется ниобием (0.1 а.ф.). Ti3-позиция характеризуется преобладанием титана (0.8 а.ф.) с примесью ниобия (0.2 а.ф.).

В пространстве между HOH -модулями A1-позиция полностью заселена атомами бария. В A2-позиции установлено преобладание бария (0.6 а.ф.) с примесью калия (0.4 а.ф.). A3-позиция, из-за действия плоскости отражения, удваивается. Для компенсации этого эффекта заселенность позиции сокращается в 2 раза. Таким образом, A3-позиция содержит вакансию (0.5 а.ф.), а также заселена атомами калия (0.4 а.ф.) и бария (0.1 а.ф.). B1-, B2 и B3-позиции равномерно заселены преимуществен-

Таблица 5. Средние расстояния катион-анион для двух структурных моделей**Table 5.** Average cation-anion distances for the two structural models

Расстояние	C2	C2/m
A1–O	2.8717	2.8849
A2–O	3.0934	3.1254
A3–O	2.9911	2.9989
B1–O	2.6306	2.6029
B2–O	2.6263	2.6028
B3–O	2.6379	2.6369
M1–O	2.1704	2.1846
M2–O	2.1650	2.1870
M3–O	2.1721	2.1997
M4–O	2.2201	2.1949
M5–O	2.1970	2.2044
M6–O	2.2198	–
M7–O	2.2061	–
M8–O	2.2262	–
Ti1–O	1.9828	1.9653
Ti2–O	1.9821	1.9575
Ti3–O	1.9539	1.9678
Ti4–O	1.9665	–
Si1–O	1.6177	1.6241
Si2–O	1.6221	1.6221
Si3–O	1.6035	1.6068
Si4–O	1.6169	1.5971
Si5–O	1.6335	–
Si6–O	1.5952	–
Si7–O	1.6301	–
Si8–O	1.6312	–

но атомами натрия (по 0.8 а.ф.) с примесью кальция (по 0.2 а.ф.).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнительный анализ показывает, что при выборе пр. гр. C2 проявляются различия в заселенностях позиций, связанных элементами псевдосимметрии, и, соответственно, в размерах катион-анионных расстояний, которые усредняются и становятся незаметными в рамках пр. гр. C2/m (см. табл. 4).

Отметим еще один аспект выбора пр. гр. C2. Согласно действующим сегодня правилам Международной минералогической ассоциации – ММА (Bosi et al., 2019a, b), балансирующий заряд компонент в формуле минерала может рассматриваться как видообразующий даже если он не доминирует в соответствующей позиции, но содержится в ней в существенном количестве. В данном случае роль такого элемента, обеспечивающего электронейтральность формулы конечного члена минерального вида, может играть кальций в Na-доминантных позициях B1 и B2:

$B1, B2(Na_{1.40}Ca_{0.60})$ (в остальных позициях, заселенных разновалентными катионами, относительные содержания примесных катионов ниже). При таком подходе упрощенная кристаллохимическая формула изученного минерала в модели с пр. гр. C2 может быть записана в виде $A1Ba^{A2}Ba_2^{A3}K^{B1,2}(NaCa)^{B3}Na_2^{M1-8}Mn_{16}^{Ti1-4}Ti_8(Si_2O_7)_8O_8(OH)_8F_4$ ($Z = 1$), что соответствует идеализированной формуле $Ba_3K(NaCa)Na_2Mn_{16}Ti_8(Si_2O_7)_8O_8(OH)_8F_4$.

В упрощенной кристаллохимической формуле изученного минерала в модели, уточненной в рамках пр. гр. C2/m, роль катиона, балансирующего заряд, может играть K^+ в позиции A2 (содержания примесных компонентов в остальных A- и B-позициях незначительны). Однако соответствующая идеализированная кристаллохимическая формула $Ba(BaK) \square NaNaNa_2Mn_{16}Ti_8(Si_2O_7)_8O_8(OH)_8F_4$ не является электронейтральной (избыточный отрицательный заряд равен –3).

В работе Sokolova et al. (2021) сделан вывод о том, что изученный минерал из Приазовья и изоструктурный с ним сурхобит (на сей день дискредитированный как минеральный вид) являются разновидностями перротита, описанного из Сент-Илера без структурных данных. По данным Е.В. Соколовой с соавторами, кристаллохимическая формула сурхобита, изученного в пр. гр. C1, имеет вид $A1(Ba_{0.49}Sr_{0.01})^{A2}(K_{0.38}Ba_{0.10}Cs_{0.02}\square_{0.02})^{B1}(Na_{0.30}Ca_{0.19}\square_{0.01})^{B2}(Na_{0.29}Ca_{0.20}\square_{0.01})(Mn_{1.83}Fe^{2+}_{1.77}Fe^{3+}_{0.24}Mg_{0.03}Al_{0.03}\square_{0.10})(Ti_{1.82}Nb_{0.10}Zr_{0.08})(Si_4O_{14})[(OH)_{1.79}F_{0.21}]F_{1.00}$, что, в свете рассмотренного выше подхода, соответствует упрощенной кристаллохимической формуле $A1Ba_2^{A2}K_2^{B1,2}(Na_2Ca_2)^{M1-8}Mn_{16}^{Ti1-4}Ti_8(Si_2O_7)_8O_8(OH)_8F_4$ и идеализированной формуле конечного члена $Ba_2K_2(Na_2Ca_2)Mn_{16}Ti_8(Si_2O_7)_8O_8(OH)_8F_4$ ($Z = 1$).

Таким образом, в сурхобите кальций, если следовать принятым сегодня ММА правилам (Bosi et al., 2019a, b), играет видообразующую (species-defining) роль. В то же время, голотипный перротит из Сент-Илера не содержит Ca, что, вероятно, связано с его нахождением в ультращелочном пегматите, формирование которого происходило при очень высокой активности натрия при незначительной роли кальция. Его эмпирическая формула $Na_{2.02}K_{1.00}Ba_{1.02}(Mn_{7.73}Fe^{2+}_{0.27}Mg_{0.03})_{\Sigma 8.03}(Ti_{2.08}Nb_{1.77}Zr_{0.02})_{\Sigma 3.87}(Si_{8.01}Al_{0.01})_{\Sigma 8.02}O_{32.00}[(OH)_{5.62}F_{0.78}(H_2O)_{0.60}]_{\Sigma 7.00}$ (Chao, 1991) и, следовательно, согласно принятым в настоящее время критериям, перротит и сурхобит следует относить к разным минеральным видам. Кроме того, голотипный образец перротита содержит значительно больше ниобия ($Nb:Ti = 54:46$ в атомных единицах), чем образцы из Октябрьского массива и Дара-и Пиоза, и нельзя исключать возможность присутствия Nb-доминантных позиций в структуре перротита из Сент-Илера.

В голотипном перротите марганец резко преобладает по содержанию над железом, что

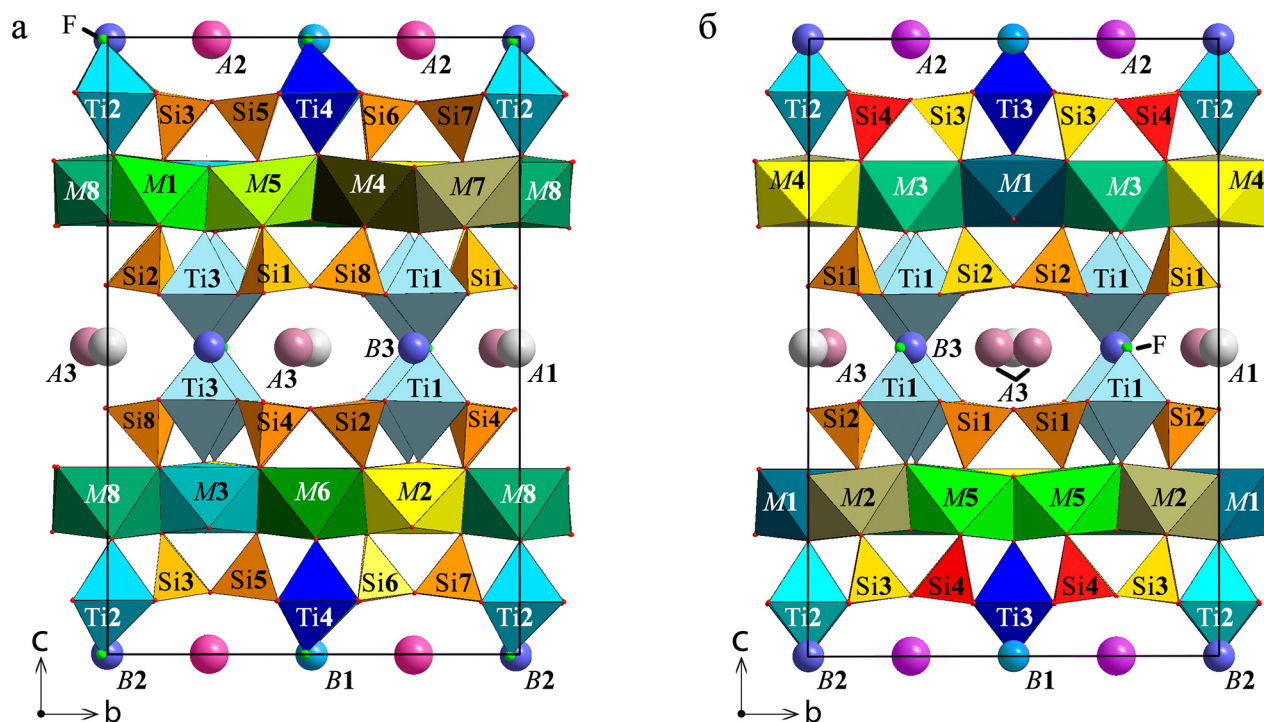


Рис. 3. Общий вид модели кристаллической структуры перротита, уточненной в рамках пр. гр. $C2$ (а) и $C2/m$ (б).

Fig. 3. General view of model of perraultite crystal structure, refined within the sp. gr. $C2$ (a) and $C2/m$ (б).

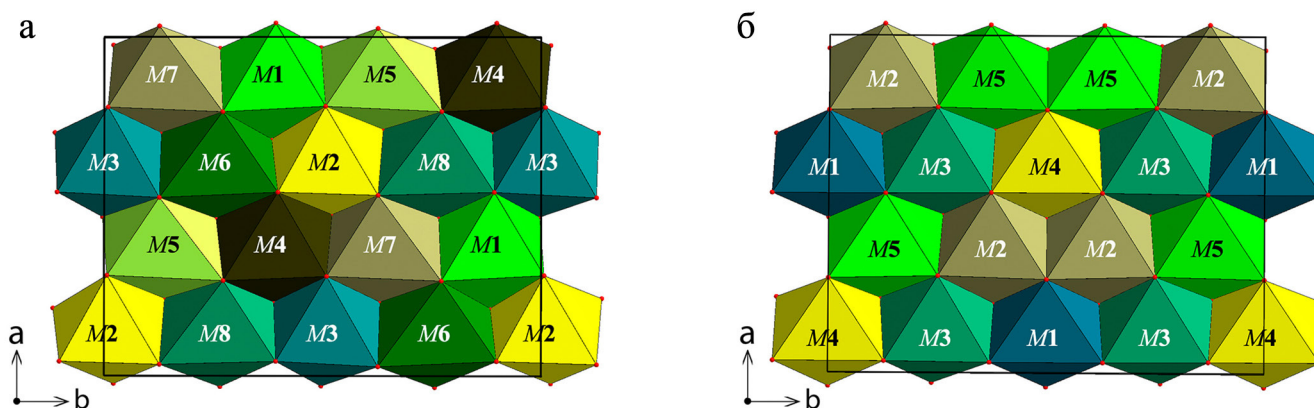


Рис. 4. Особенности строения октаэдрического О-слоя в моделях кристаллических структур перротита, уточненных в рамках пр. гр. $C2$ (а) и $C2/m$ (б).

Fig. 4. Features of the structure of the octahedral O-layer in models of crystal structures of perraultite, refined within the sp. gr. $C2$ (a) and $C2/m$ (б).

исключает присутствие Fe-доминантных позиций в его структуре. В то же время, в мёссбауэровском спектре *сурхобита* присутствуют два дублета Fe^{2+} с отношением интегральных интенсивностей 42:58, что в модели с пр. гр. $C2$ соответствует неравномерному распределению Fe^{2+} и Mn^{2+} по 8 позициям, при котором три позиции являются Fe-

доминантными, а пять – Mn-доминантными (Rastvetseva et al., 2008).

Наконец, отметим еще одну существенную особенность голотипного перротита. В его составе, в отличие от минерала из Приазовья и *сурхобита*, содержание фтора ниже того, которое необходимо для доминирования этого элемента в одной из по-

зий в предположении об изоструктурности всех трех минералов. В *сурхобите*, для которого получен полный химический анализ, общее содержание фтора превосходит содержание OH-групп ($F:OH = 54.4:45.6$) (Rastsvetaeva et al., 2008). Согласно данным Е. Соколовой с соавторами (Sokolova et al., 2021), в структуре минерала из Приазовья фтор полностью заселяет самостоятельную позицию.

Таким образом, перечисленные различия в химическом составе не позволяют относить сурхобит и минерал из Приазовья к перротиту. Что же касается изученного нами минерала из Октябрьского массива, то он по химическому составу близок к сурхобиту, отличаясь от последнего несколько более низкими содержаниями кальция, но резко отличается от голотипного перротита по содержаниям F, Mn, Fe, Ti и Nb (см. табл. 1). Учитывая близость (по сути, идентичность) кристаллографических характеристик всех трех образцов, чьи составы приведены в этой таблице, можно с высокой долей вероятности предположить, что здесь имеет место ряд твердых растворов (скорее всего, изоструктурных), в котором определенно реализуется сложная система сопряженных изоморфных замещений, в том числе гетеровалентных ($Ba \leftrightarrow K \leftrightarrow \square$, $Na \leftrightarrow Ca$, $Mn \leftrightarrow Fe$, $Ti \leftrightarrow Nb$, $OH \leftrightarrow F$ и, вероятно, $O \leftrightarrow OH$). Мы исходим из того, что понятие ряда твердых растворов включает один топологический тип кристаллической структуры у членов ряда (в отличие от изоморфного ряда, члены которого должны быть изоструктурными). Однако разные члены одного и того же ряда твердых растворов могут различаться пространственной группой (классический пример – плагиоклазы). В нашем случае все минералы ряда перротита, структура которых изучена, принадлежат к одному и тому же топологическому типу. Этот ряд Mn-Ti-гетерофиллосиликатов можно условно назвать рядом (серией) перротита. Сент-илерский перротит может рассматриваться как его крайний бескальциевый член, а формула сурхобита с составом компонентов в позициях $B^{B1}(Na_{0.30}Ca_{0.19}\square_{0.01})^{B2}(Na_{0.29}Ca_{0.20}\square_{0.01})$ может быть, в свете сегодняшних правил ММА, вполне корректно идеализирована до $Ba_2K_2(Na_2Ca_2)Mn_{16}Ti_8(Si_2O_7)_8O_8(OH)_8F_4$. Образец из Приазовья, в котором кальций заметно меньше, чем в сурхобите, демонстрирует такие соотношения B -катионов в разных позициях: $B^{B1}(Na_{0.70}Ca_{0.30})^{B2}(Na_{0.70}Ca_{0.30})^{B3}(Na_{0.90}Ca_{0.10})_2$. Существенное (более чем вдвое) преобладание Na над Ca в каждой из позиций B делает неоднозначной возможность применения к нему формальных критериев, позволяющих записывать в качестве видообразующих оба компонента, совместно входящие в одну позицию, если они разновалентные (Bosi et al., 2019a, b). Это обстоятельство, связанное с очевидным несовершенством

действующих сегодня правил минералогической номенклатуры в отношении твердых растворов с гетеровалентными изоморфными замещениями, вкупе с отсутствием структурных данных для голотипного перротита, порождают неоднозначность в трактовке видовой принадлежности нашего гетерофиллосиликата из Октябрьского массива. Этот вопрос может быть определенно решен в будущем, когда (1) появится понимание того, что же с точки зрения кристаллохимии представляет собой голотипный перротит, и (2) будет разработана номенклатура подгруппы цзиньшацзянита (называем ее так условно, по минералу, открытому первым) в группе бафертисита, марганцево-титановую часть каковой подгруппы и составляет ряд перротита. Пока этого не произошло, для нашего образца мы считаем наиболее корректным название “Ca-содержащий минерал ряда перротита”.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИТИПИИ В ГЕТЕРОФИЛЛОСИЛИКАТАХ

Политипия в слюдах (филлосиликатах, основу структуры которых образуют *TOT*-модули, где *T* – внешний тетраэдрический слой, а *O* – центральный октаэдрический слой) – очень распространенное явление, которое было детально описано в рамках формализма OD-теории (Dornberger-Schiff et al., 1982; Durovic, 1984; Nespolo, Durovic, 2002). В частности, было показано, что наиболее распространены *1M*, *2M₁* и *3T*-политипы, различающиеся поворотом соседних *TOT*-модулей на $2n \times 60^\circ$ ($n = 0$ в случае *1M*-политипа; $n = 1$ и 2 для *2M₁*-политипа; $n = 1$ и 2 для *3T*-политипа) (Ferraris, Ivaldi, 2002; Chukanov et al., 2019).

При этом для гетерофиллосиликатов с *HOH*-модулями, также отмечается большое число политипов (Christiansen et al., 1999; Ferraris et al., 2008), в частности, в минералах группы лампрофиллита (Moore, 1971; Johnsen, 1996; Krivovichev et al., 2003; Sokolova, Hawthorne, 2008), розенбушита (Christiansen et al., 2003), а также в бафертисите (Li et al., 2011), иннелите (Sokolova et al., 2011) и цзиньшацзяните (Jin et al., 2018). В 2015 г. был проведен тополого-симметричный анализ гетерофиллосиликатов структурного семейства бафертисита в рамках единой OD-теории (Ferraris et al., 2008; Аксенов и др., 2023), который показал возможные типы укладки *HOH*-модулей в зависимости от размножающих элементов симметрии, вследствие чего возможно как закономерное двойникование, так и образование упорядоченных и неупорядоченных политипов (Белоконева и др., 2015).

Для минералов группы лампрофиллита (Rastsvetaeva et al., 2016; Aksenov et al., 2021) был предложен следующий OD-группоид, который описывает все семейство политипов, относящихся

к категории IV политипов с $M = 2$ числом OD-слоев (Ferraris et al., 2008):

$$P(1)2/m1 \begin{smallmatrix} \square \\ [0,s] \end{smallmatrix} P(2/n)2_1/m2_1/m, \quad (1)$$

где s принимает значения от -0.085 до -0.10 ; первый OD-слой с симметрией $P(1)2/m1$ соответствует *НОН*-модулю, а второй слой с симметрией $P(2/n)2_1/m2_1/m$ соответствует межпакетному пространству.

В случае бафертисита, перротита, цзиньшацзянита, бобшеннонита, сурхобита, а также йошимураита (Sokolova, Cámará, 2017) симметрия *НОН*-модуля описывается группой $P12_1/m(1)$, а симметрия межпакетного пространства описывается симметрией $P2/m2_1/m(2/m)$ (Белоконева и др., 2015). В этой связи OD-группоид можно записать в виде;

$$P12/m(1) \begin{smallmatrix} \square \\ [r,s] \end{smallmatrix} P2/n2_1/m(2_1/m). \quad (2)$$

На политипную природу укладки слоев и появления дополнительных пиков в дифракционных картинах (Li et al., 2011; Sokolova et al., 2011; Jin et al., 2018) указывает формирование упорядоченных гибридных структур минералов, таких как, например, камараит (Cámará et al., 2009), в котором чередуются модули двух типов: перротитового и бафертиситового.

Расширяя подход, предложенный ранее в рамках тополого-симметричного анализа минералов надгруппы сейдозерита (Белоконева и др., 2015), можно предложить рассматривать их представителей как состоящих из $M = 3$ числа OD-слоев (категория IV), по аналогии с боратами группы витчита (Volkov et al., 2024) или пироборатами двухвалентных металлов (Аксенов и др., 2025). В таком случае все разнообразие политипов будет определяться локальными операциями симметрии, которые будут активны в *О*-слое *НОН*-модуля и межпакетном пространстве.

ВЫВОДЫ

На основе полученных в настоящей работе данных для Са-содержащего члена ряда перротита из Октябрьского массива в Приазовье можно заключить, что структурная модель, полученная в пр. гр. *C2*, позволяет лучше выявить существующие различия в заселенности позиций и длинах связей катион-анион в *НОН*-модулях по сравнению с моделью, уточненной в рамках пр. гр. *C2/m*. Полученные кристаллохимические формулы и, как следствие, идеализированные формулы на их основе, отличаются структурной детализацией из-за различного числа симметрически неэквивалентных

позиций. Тем не менее, однозначных критериев в выборе базиса элементарной ячейки и пространственной группы пока установить невозможно из-за сложности химического состава и строения особенностей двойникования и одновременного присутствия нескольких политипов в одном (изучаемом) кристалле.

Рассмотрение полученных структурных данных в ключе действующих сегодня правил минералогической номенклатуры показывает, что в изученном минерале из Приазовья и особенно – в родственном ему сурхобите кальций можно рассматривать в том числе как компонент, играющий видообразующую роль. Несмотря на то, что структура голотипного (бескальциевого и высокониобиевого) перротита не изучена, имеющиеся данные о химическом составе минерала, изученного в настоящей работе позволяют рассматривать его как самостоятельный минеральный вид, принципиально отличающийся от перротита видообразующей ролью фтора и кальция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аксенов С.М., Банару Д.А., Банару А.М., Антонов А.А., Кабанова Н.А., Кузнецов А.Н., Белоконева Е.Л., Ямнова Н.А., Дейнеко Д.В., Червонная Н.А., Чуканов Н.В., Блатов В.А. (2025) Структурное семейство курчатовита $\text{CaMg}[\text{B}_2\text{O}_5]$: особенности строения, сложность политипов, DFT-анализ и сравнительная кристаллохимия пироборатов двухвалентных катионов. *Журнал структурной химии*, **66**(2), 140948.
- 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 $\{\text{A}_4\text{B}(\text{T}_2\text{O}_7)_2\} \{\text{C}_2\text{D}_2\text{O}_8\}_m$ ($m = 1, 2$). *Литосфера*, **24**(2), 264-283.
- 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), 117102.
- Белоконева Е.Л., Топникова А.П., Аксенов С.М. (2015) Тополого-симметричный закон строения природных титаносиликатных слюд и родственных им гетерофиллосиликатов на основе расширенной OD-теории, предсказание структур. *Кристаллография*, **60**(1), 5-20.
- Еськова Е.М., Дусматов В.Д., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Воронков А.А. (2003) Сурхобит $(\text{Ca}, \text{Na})(\text{Ba}, \text{K})(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})_4\text{Ti}_2(\text{Si}_4\text{O}_{14})\text{O}_2(\text{F}, \text{OH}, \text{O})_3$ – новый минерал (Алайский хребет, Таджикистан). *Записки ВМО*, **132**(2), 60-67.
- 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
- Лыкова И.С., Пеков И.В., Кононкова Н.Н., Шпаченко А.К. (2010) Цзиньшацзянит и бафертисит из щелочного комплекса Гремяха-Вырмес (Кольский полуостров). *Записки РМО*, **139**(2), 73-79.
- Паниковровский Т.Л., Яковенчук В.Н., Кривовичев С.В. (2023) Рентгенодифракционный метод оценки температуры кристаллизации везувиана. *Записки РМО*, **152**(2), 94-109.
- Пеков И.В., Беловицкая Ю.В., Карташов П.М., Чуканов Н.В., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К. (1999) Новые данные о перротите (Приазовье). *Записки ВМО*, **128**(3), 112-120.
- Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Розенберг К.А. (2008) Кристаллическая структура цзиньшацзянита из массива Норра Черр (Швеция). *Кристаллография*, **53**(4), 593-596.
- Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Верин И.А. (2003) Кристаллическая структура сурхобита – нового представителя семейства титаносиликатных слюд. *Кристаллография*, **48**(3), 428-433.
- Чуканов Н.В., Моисеев М.М., Пеков И.В., Лазебник К.А., Расцветаева Р.К., Заякина Н.В., Феррарис Дж., Ивальди Г. (2004) Набалампрофиллит $\text{Ba}(\text{Na},\text{Ba})\{\text{Na}_3\text{Ti}[\text{Ti}_2\text{O}_2\text{Si}_4\text{O}_{14}](\text{OH},\text{F})_2\}$ – новый слоистый титаносиликат группы лампрофиллита из щелочно-ультраосновных массивов Инагли и Ковдор, Россия. *Записки ВМО*, **133**(1), 59-72.
- Юшкин Н.П., Шафрановский И.И., Янулов К.П. (1987) Законы симметрии в минералогии. Л.: Наука, 335 с.
- Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В. (1998) Кристаллическая структура перротита из Приазовья. *Кристаллография*, **43**(3), 439-448.
- Aksenov S.M., Ryanskaya A.D., Shchapova Y.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 Crystallogr. B*, **77**(2), 287-298.
- Bosi F., Biagioni C., Oberti R. (2019a) On the chemical identification and classification of minerals. *Minerals*, **9**, 591.
- Bosi F., Hatert F., Hålenius U., Pasero M., Miyawaki R., Mills S. (2019b) On the application of the IMA–CNMNC dominant-valency rule to complex mineral compositions. *Mineral. Mag.*, **83**, 627-632.
- Bosi F., Skogby H., Hålenius U., Ciriotti M.E., Mills S.J. (2022) Lowering $R3m$ symmetry in Mg-Fe-tourmalines: The crystal structures of triclinic schorl and oxy-dravite, and the mineral *luinaite-(OH)* discredited. *Minerals*, **12**(4), 430.
- Cámara F., Sokolova E., Hawthorne F.C. (2016) From structure topology to chemical composition. XXII. Titanium silicates: Revision of the crystal structure of jinshajiangite, $\text{NaBaFe}^{2+}_4\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{F}$, a Group-II TS-block mineral. *Canad. Mineral.*, **54**, 1187-1204.
- Cámara F., Sokolova E., Nieto F. (2009) Cámaraite, $\text{Ba}_3\text{NaTi}_4(\text{Fe}^{2+},\text{Mn})_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_4(\text{OH},\text{F})_7$. II. The crystal structure and crystal chemistry of a new group-II Ti-disilicate mineral. *Mineral. Mag.*, **73**, 855-870.
- Chao G.Y. (1991) Perraultite, a new hydrous Na-K-Ba-Mn-Ti-Nb silicate species from Mont Saint-Hilaire, Quebec. *Canad. Mineral.*, **29**, 355-358.
- Christiansen C.C., Johnsen O., Makovicky E. (2003) Crystal chemistry of the rosenbuschite group. *Canad. Mineral.*, **41**, 1203-1224.
- Christiansen C.C., Makovicky E., Johnsen O. (1999) Homology and typism in heterophyllosilicates: An alternative approach. *Neues Jahrb. Mineral., Abh.*, **175**, 153-189.
- Chukanov N.V., Aksenov S.M., Kasatkin A.V., Škoda R., Nestola F., Nodari L., Ryanskaya A.D., Rastsvetaeva R.K. (2019) 3T polytype of an iron-rich oxyphlogopite from the Bartoy volcanic field, Transbaikalia: Mössbauer, infrared, Raman spectroscopy, and crystal structure. *Phys. Chem. Miner.*, **46**(10), 899-908.
- Dornberger-Schiff K., Backhaus K., Durovič S. (1982) Polytypism of Micas: OD-Interpretation, Stacking Symbols, Symmetry Relations. *Clays and Clay Minerals*, **30**(5), 364-374.
- Ferraris G., Ivaldi G. (2002) Structural features of micas. *Rev. Mineral. Geochem.*, **46**(1), 117-153.
- 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.
- Holtstam D. (1997) Jinshajiangite from the Norra Kärr alkaline intrusion, Jönköping, Sweden. *GFF*, **120**(4), 373-374.
- Hong W., Fu P. (1981) Jinshajiangite, a new Ba-Mn-Fe-Ti-bearing silicate mineral. *Acta Mineralog. Sin.*, **1**(1), 16-23. (in Chinese with English abstract)
- Jin S., Xu H., Lee S., Fu P. (2018) Jinshajiangite: Structure, twinning and pseudosymmetry. *Acta Cryst. B*, **74**, 525-536.
- Johnsen O. (1996) TEM observations and X-ray powder data on lamprophyllite polytypes from Gardiner Complex, East Greenland. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 407-417.
- Krivovichev S.V. (2020) Feldspar polymorphs: Diversity, complexity, stability. *Zapiski RMO*, **149**(4), 16-66.
- Krivovichev S.V., Armbruster T., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. (2003) Crystal structures of lamprophyllite-2M and lamprophyllite-2O from the Lovozero alkaline massif, Kola peninsula, Russia. *Eur. J. Mineral.*, **15**, 711-718.
- Li G., Xiong M., Shi N., Ma Z. (2011) A New Three-Dimensional Superstructure in Bafertisite. *Acta Geol. Sin.*, **85**(5), 1028-1035.
- Moore P. (1971) Ericssonite and orthoericssonite. Two new members of the lamprophyllite group from Långban, Sweden. *Lithos*, **4**, 137-145.
- Mottana A., Murata T., Wu Z.Y. (1997) The local structure of Ca-Na pyroxenes. I. XANES study at the Na K-edge. *Phys. Chem. Mineral.*, **24**, 500-509.
- Nespolo M., Ferraris G., Souvignier B. (2014) Effects of merohedric twinning on the diffraction pattern. *Acta Crystallogr. A*, **70**(2), 106-125.
- Panikovskii T.L., Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V. (2023) X-ray Diffraction Method for Estimating Temperature of Vesuvianite Crystallization. *Zapiski RMO*, **152**(2), 94-109.
- 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**(5), 915-930.
- Rastsvetaeva R.K., Eskova E.M., Dusmatov V.D., Chukanov N.V., Schneider F. (2008) Surkhobite: revalidation and redefinition with the new formula, $(\text{Ba,K})_2\text{CaNa}(\text{Mn,Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})_8\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_4(\text{F,OH,O})_6$. *Eur. J. Mineral.*, **20**, 289-295.
- Rozenberg K.A., Rastsvetaeva R.K., Verin I.A. (2003) Crystal structure of surkhobite – new mineral from the family of titanosilicate mica. *Crystallogr. Rep.*, **48**, 384-389.
- Sokolova E., Hawthorne F.C. (2008) From structure topology to chemical composition. IV. Titanium silicates: The orthorhombic polytype of nabalamprophyllite from Lovozero massif, Kola Peninsula, Russia. *Can. Mineral.*, **46**, 1469-1477.
- 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**, 1457-1484.
- Sokolova E., Cámara F., Abdu Y.A., Hawthorne F.C., Horváth L., Pfenninger-Horváth E. (2015) Bobshannonite, $\text{Na}_2\text{KBa}(\text{Mn,Na})_8(\text{Nb,Ti})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{O,F})_2$, a new TS-block mineral from Mont Saint-Hilaire, Québec, Canada: Description and crystal structure. *Mineral. Mag.*, **79**(7), 1791-1811.
- Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C. (2011) From structure topology to chemical composition. XI. Titanium silicates: crystal structures of innelite-1T and innelite-2M from the Inagli massif, Yakutia, Russia, and the crystal chemistry of innelite. *Mineral. Mag.*, **75**(4), 2495-2518.
- Sokolova E., Day M.C., Hawthorne F.C., Agakhanov A.A., Cámara F., Uvarova Yu.A., Della Ventura G. (2021) From Structure Topology to Chemical Composition. XXIX. Revision of the Crystal Structure of Perraultite, $\text{NaBaMn}_4\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{F}$, a Seidozerite-Supergroup TS-Block Mineral from the Oktyabr'skii Massif, Ukraine, and Discreditation of Surkhobite. *Canad. Mineral.*, **59**(2), 365-379.
- Sokolova E., Hawthorne F.C., Cámara F., Della Ventura G., Uvarova Yu.A. (2019) From structure topology to chemical composition. XXVII. Revision of the crystal chemistry of the perraultite-type minerals of the seidozerite supergroup: Jinshajiangite, surkhobite, and bobshannonite. *Canad. Mineral.*, **58**(1), 19-43.
- Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C., Abdu Y. (2009) From structure topology to chemical composition. VII. Titanium silicates: The crystal structure and crystal chemistry of jinshajiangite. *Eur. J. Mineral.*, **21**(4), 871-883.
- Stachowicz M., Welch M.D., Bagiński B., Kartashov P.M., Macdonald R., Woźniak K. (2019) Cation Ordering, Valence States, and Symmetry Breaking in the Crystal-Chemically Complex Mineral Chevkinite-(Ce): Recrystallization, Transformation, and Metamict States in Chevkinite. *Amer. Mineral.*, **104**(10), 1481-1486.
- Volkov S.N., Aksenov S.M., Charkin D.O., Banaru A.M., Banaru D.A., Vaitieva Yu.A., Krzhizhanovskaya M.G., Yamnova N.A., Kireev V.E., Gosteva A.N., Tsvetov N.S., Savchenko Y.E., Bubnova R.S. (2024) Preparation of novel silver borates by soft hydrothermal synthesis in sealed tubes: New representatives of larderelite and veatchite families. *Solid State Sci.*, **148**, 107414.
- Yang H., Hirschmann M.M. (1995) Crystal structure of $P2_1/m$ ferromagnesian amphibole and the role of cation ordering and composition in the $P2_1/m$ - $C2/m$ transition in cummingtonite. *Amer. Mineral.*, **80**, 916-922.

REFERENCES

- Aksenov S.M., Banaru D.A., Banaru A.M., Antonov A.A., Kabanova N.A., Kuznetsov A.N., Belokoneva E.L., Yamnova N.A., Deyneko D.V., Chervonaya N.A., Chukanov N.V., Blatov V.A. (2025) Kurchatovite, $\text{CaMg}[\text{B}_2\text{O}_5]$, structural family: Structural features, complexity of polytypes, DFT analysis and comparative crystal chemistry of pyroborates of divalent cations. *J. Struct. Chem.*, **66**(2), 140948.
- 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., Ryanskaya A.D., Shchapova Y.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 Crystallogr. B*, **77**(2), 287-298.
- 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., Topnikova A.P., Aksenov S.M. (2015) Topology-Symmetry Law of Structure of Natural Titanosilicate Micaceous and Related Heterophyllosilicates Based on the Extended OD Theory: Structure Prediction. *Cryst. Rep.*, **60**(1), 1-15.
- Bosi F., Biagioni C., Oberti R. (2019a) On the chemical identification and classification of minerals. *Minerals*, **9**, 591.
- Bosi F., Hatert F., Hålenius U., Pasero M., Miyawaki R., Mills S. (2019b) On the application of the IMA-CNMNC dominant-valency rule to complex mineral compositions. *Mineral. Mag.*, **83**, 627-632.
- Bosi F., Skogby H., Hålenius U., Ciriotti M.E., Mills S.J. (2022) Lowering $R3m$ symmetry in Mg-Fe-tourmalines: The crystal structures of triclinic schorl and oxy-dravite, and the mineral *luinaite*-(OH) discredited. *Minerals*, **12**(4), 430.
- Cámara F., Sokolova E., Hawthorne F.C. (2016) From structure topology to chemical composition. XXII. Titanium silicates: Revision of the crystal structure of jinshajiangite, $\text{NaBaFe}^{2+}_4\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2(\text{OH})_2\text{F}$, a Group-II TS-block mineral. *Canad. Mineral.*, **54**, 1187-1204.
- Cámara F., Sokolova E., Nieto F. (2009) Cámaraite, $\text{Ba}_3\text{NaTi}_4(\text{Fe}^{2+},\text{Mn})_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}_4(\text{OH,F})_7$. II. The crystal structure and crystal chemistry of a new group-II Ti-disilicate mineral. *Mineral. Mag.*, **73**, 855-870.
- Chao G.Y. (1991) Perraultite, a new hydrous Na-K-Ba-Mn-Ti-Nb silicate species from Mont Saint-Hilaire, Quebec. *Canad. Mineral.*, **29**, 355-358.
- Christiansen C.C., Johnsen O., Makovicky E. (2003) Crystal chemistry of the rosenbuschitegroup. *Canad. Mineral.*, **41**, 1203-1224.

- Christiansen C.C., Makovicky E., Johnsen O. (1999) Homology and typism in heterophyllosilicates: An alternative approach. *Neues Jahrb. Mineral., Abh.*, **175**, 153-189.
- Chukanov N.V., Aksenov S.M., Kasatkin A.V., Škoda R., Nestola F., Nodari L., Ryanskaya A.D., Rastsvetaeva R.K. (2019) 3T polytype of an iron-rich oxyphlogopite from the Bartoy volcanic field, Transbaikalia: Mössbauer, infrared, Raman spectroscopy, and crystal structure. *Phys. Chem. Miner.*, **46**(10), 899-908.
- Chukanov N.V., Moiseev M.M., Pekov I.V., Lazebnik K.A., Rastsvetaeva R.K., Zayakina N.V., Ferraris G., Ivaldi G. (2004) Nabalamprophyllite Ba (Na, Ba) $\{Na_3Ti[Ti_2O_2Si_4O_{14}(OH,F)_2]\}$, a new layered lamprophyllite-group mineral from the alkaline-ultrabasic massifs Inagli and Kovdor, Russia. *Zapiski VMO*, **133**(1), 59-72.
- Dornberger-Schiff K., Backhaus K., Durovic S. (1982) Polytypism of Micas: OD-Interpretation, Stacking Symbols, Symmetry Relations. *Clays and Clay Minerals*, **30**(5), 364-374.
- Eskova E.M., Dusmatov V.D., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Voronkov A.A. (2003) Surkhobite (Ca,Na) $(Ba,K)(Fe^{3+},Mn)_4Ti_2(Si_4O_{14})O_2(F,OH,O)_3$. The new mineral (The Alai Ridge, Tadjikistan). *Zapiski VMO*, **132**(2), 60-67. (In Russ.)
- Ferraris G., Ivaldi G. (2002) Structural features of micas. *Rev. Mineral. Geochem.*, **46**(1), 117-153.
- 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.
- Holtstam D. (1997) Jinshajiangite from the Norra Kärr alkaline intrusion, Jönköping, Sweden. *GFF*, **120**(4), 373-374.
- Hong W., Fu P. (1981) Jinshajiangite, a new Ba-Mn-Fe-Ti-bearing silicate mineral. *Acta Mineral. Sin.*, **1**(1), 16-23. (In Chinese with English abstract)
- 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 $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 212-220. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-212-220>
- Jin S., Xu H., Lee S., Fu P. (2018) Jinshajiangite: Structure, twinning and pseudosymmetry. *Acta Cryst. B*, **74**, 525-336.
- Johnsen O. (1996) TEM observations and X-ray powder data on lamprophyllite polytypes from Gardiner Complex, East Greenland. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.*, 407-417.
- Krivovichev S.V. (2020) Feldspar polymorphs: diversity, complexity, stability. *Zapiski RMO*, **149**(4), 16-66.
- Krivovichev S.V., Armbruster T., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. (2003) Crystal structures of lamprophyllite-2M and lamprophyllite-2O from the Lovozero alkaline massif, Kola peninsula, Russia. *Eur. J. Mineral.*, **15**, 711-718.
- Li G., Xiong M., Shi N., Ma Z. (2011) A New Three-Dimensional Superstructure in Bafertisite. *Acta Geol. Sin.*, **85**(5), 1028-1035.
- Lykova I.S., Pekov I.V., Kononkova N.N., Shpachenko A.K. (2010) Jinshajiangite and bafertisite from the Greymykh-Vyrmes alkaline complex, Kola peninsula. *Geol. Ore Dep.*, **52**(8), 837-842 (translated from *Zapiski RMO*, **139**(2), 73-79).
- Moore P. (1971) Ericssonite and orthoericssonite. Two new members of the lamprophyllite group from Långban, Sweden. *Lithos*, **4**, 137-145.
- Mottana A., Murata T., Wu Z.Y. (1997) The local structure of Ca-Na pyroxenes. I. XANES study at the Na K-edge. *Phys. Chem. Mineral.*, **24**, 500-509.
- Nespolo M., Ferraris G., Souvignier B. (2014) Effects of merohedric twinning on the diffraction pattern. *Acta Crystallogr. A*, **70**(2), 106-125.
- Pekov I.V., Belovitskaya Yu.V., Kartashov P.M., Chukanov N.V., Yamnova N.A., & Egorov-Tismenko Yu.K. (1999) The new data on perraultite (The Azov sea region). *Zapiski VMO*, **128**(3), 112-120. (In Russ.)
- 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**(5), 915-930.
- Rastsvetaeva R.K., Rozenberg K.A., Chukanov N.V. (2008) Crystal structure of jinshajiangite from the Norra Kärr complex (Sweden). *Crystallogr. Rep.*, **53**(4), 553-556.
- Rastsvetaeva R.K., Eskova E.M., Dusmatov V.D., Chukanov N.V., Schneider F. (2008) Surkhobite: revalidation and redefinition with the new formula, $(Ba,K)_2CaNa(Mn,Fe^{2+},Fe^{3+})_8Ti_4(Si_2O_7)_4O_4(F,OH,O)_6$. *Eur. J. Mineral.*, **20**, 289-295.
- 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**, 1457-1484.
- Sokolova E., Cámara F., Abdu Y. A., Hawthorne F. C., Horváth L., Pfenninger-Horváth E. (2015) Bobshannonite, $Na_2KBa(Mn,Na)_8(Nb,Ti)_4(Si_2O_7)_4O_4(OH)_4(O,F)_2$, a new TS-block mineral from Mont Saint-Hilaire, Québec, Canada: Description and crystal structure. *Mineral. Mag.*, **79**(7), 1791-1811.
- Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C. (2011) From structure topology to chemical composition. XI. Titanium silicates: Crystal structures of innelite-1T and innelite-2M from the Inagli massif, Yakutia, Russia, and the crystal chemistry of innelite. *Mineral. Mag.*, **75**(4), 2495-2518.
- Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C., Abdu Y. (2009) From structure topology to chemical composition. VII. Titanium silicates: The crystal structure and crystal chemistry of jinshajiangite. *Eur. J. Mineral.*, **21**(4), 871-883.
- Sokolova E., Day M.C., Hawthorne F.C., Agakhanov A.A., Cámara F., Uvarova Yu.A., Della Ventura G. (2021) From Structure Topology to Chemical Composition. XXIX. Revision of the Crystal Structure of Perraultite, $NaBaMn_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F$, a Seidozerite-Supergroup TS-Block Mineral from the Oktyabr'skii Massif, Ukraine, and Discreditation of Surkhobite. *Canad. Mineral.*, **59**(2), 365-379.
- Sokolova E., Hawthorne F.C. (2008) From structure topology to chemical composition. IV. Titanium silicates: The orthorhombic polytype of nabalamprophyllite from Lovozero massif, Kola Peninsula, Russia. *Can. Mineral.*, **46**,

- 1469-1477.
- Sokolova E., Hawthorne F.C., Cámara F., Della Ventura G., Uvarova Yu.A. (2019) From structure topology to chemical composition. XXVII. Revision of the crystal chemistry of the perraultite-type minerals of the seidozerite supergroup: Jinshajiangite, surkhobite, and bobshannonite. *Canad. Mineral.*, **58**(1), 19-43.
- Stachowicz M., Welch M.D., Bagiński B., Kartashov P.M., Macdonald R., Woźniak K. (2019) Cation Ordering, Valence States, and Symmetry Breaking in the Crystal-Chemically Complex Mineral Chevkinite-(Ce): Recrystallization, Transformation, and Metamict States in Chevkinite. *Amer. Mineral.*, **104**(10), 1481-1486.
- Volkov S.N., Aksenov S.M., Charkin D.O., Banaru A.M., Banaru D.A., Vaitieva Yu.A., Krzhizhanovskaya M.G., Yamnova N.A., Kireev V.E., Gosteva A.N., Tsvetov N.S. Savchenko Y.E., Bubnova R.S. (2024) Preparation of novel silver borates by soft hydrothermal synthesis in sealed tubes: New representatives of larderelite and veatchite families. *Solid State Sci.*, **148**, 107414.
- Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Pekov I.V. (1998) Crystal structure of perraultite from the Coastal Region of the Sea of Azov. *Crystallogr. Rep.*, **41**, 401-410.
- Yang H., Hirschmann M.M. (1995) Crystal structure of $P2_1/m$ ferromagnesian amphibole and the role of cation ordering and composition in the $P2_1/m$ - $C2/m$ transition in cummingtonite. *Amer. Mineral.*, **80**, 916-922.
- Yushkin N.P., Shafranovsky I.I., Yanulov K.P. (1987) The laws of symmetry in mineralogy. Leningrad, Nauka, 335 p. (In Russ.)