

Франкаменит в чароитовых породах Мурунского массива: сравнительная характеристика зеленой и сиренево-серой разновидности

Е. В. Канева¹, Т. А. Радомская¹, Э. Ю. Докучиц², Р. Ю. Шендрик¹

¹Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А, e-mail: kev604@mail.ru

²Китайский университет геонаук, 430074, г. Ухань, Дорога Лумо, 388, Кунтай

Поступила в редакцию 30.12.2024 г., принята к печати 01.04.2025 г.

Объект исследования. В чароитовых породах Мурунского массива обнаружены две разновидности франкаменита: зеленая и сиренево-серая. **Цель исследования.** Целью данного исследования является сравнительный анализ образцов франкаменита сиренево-серого и зеленого цвета. **Материалы и методы.** Минеральный состав чароитовых пород с франкаменитом изучался оптическим петрографическим методом с использованием поляризационного микроскопа, химический состав – на электронно-зондовом микроанализаторе. Кристаллическая структура франкаменита исследовалась с помощью монокристалльного автоматического дифрактометра, а спектры поглощения и фотолуминесценции получены на спектрофотометре и спектрофлуориметре соответственно. **Результаты.** Исследованы морфогенетические особенности образцов пород, содержащих франкаменит, его парагенетические ассоциации и взаимосвязи с ассоциирующими минералами. По химическому составу содержания Na_2O и CaO в образцах практически идентичны ранее изученным мурунским образцам, в то время как уровень K_2O для сиренево-серого и зеленого франкаменита выше, чем в анализах других авторов. Также была изучена кристаллическая структура зеленого франкаменита, проведено его сравнение с сиренево-серым образцом, интерпретированы спектры поглощения и фотолуминесценции. **Выводы.** Обе разновидности минерала отличаются по ассоциациям сопутствующих минералов: зеленый франкаменит обычно ассоциирует с чароитом, эгирином, микроклином и кварцем, в то время как сиренево-серый – с чароитом, амфиболом, кварцем, стисинитом и апатитом. Посредством исследования методами ЭПР, оптического поглощения и фотолуминесценции установлено, что зеленая окраска франкаменита связана с переходами с переносом заряда Fe/Ti и $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$.

Ключевые слова: франкаменит, Мурунский щелочной массив, петрография, кристаллохимия, спектроскопия

Источник финансирования

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0005

Frankamenite in charoite rocks of the Murun massif: comparative characterization of green and lilac-gray varieties

Ekaterina V. Kaneva¹, Tatiana A. Radomskaia¹, Emilia Yu. Dokuchits², Roman Yu. Shendrik¹

¹A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, 1A Favorsky st., Irkutsk 664033, Russia, e-mail: kev604@mail.ru

²China University of Geosciences, 388 Lumo Road, Wuhan 430074, P.R. China

Received 30.12.2024, accepted 01.04.2025

Research subject. Two varieties of frankamenite, green and lilac-gray, were discovered in the charoite rocks of the Murun massif. **Aim.** The aim of this study is a comparative analysis of lilac-gray and green frankamenite samples. **Materials and Methods.** The mineral composition of frankamenite-containing charoite rocks was studied by optical petrographic method using polarization microscope, the chemical composition was studied on electron probe microanalyzer. Crystal structure of frankamenite was studied using single crystal automatic diffractometer, and absorption and photoluminescence spectra were obtained on spectrophotometer and spectrofluorometer respectively. **Results.** The morphogenetic features of rock samples containing frankamenite, its paragenetic associations and relationships with associated minerals were studied. In terms of chemical composition, the Na_2O and CaO contents in the samples are almost identical to the previously studied Murun samples, while the K_2O level for lilac-gray and green frankamenite is higher than in the analyses of other authors.

Для цитирования: Канева Е.В., Радомская Т.А., Докучиц Э.Ю., Шендрик Р.Ю. (2025) Франкаменит в чароитовых породах Мурунского массива: сравнительная характеристика зеленой и сиренево-серой разновидности. *Литосфера*, **25**(2), 238–250. <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-238-250>. EDN: XADALM

For citation: Kaneva E.V., Radomskaia T.A., Dokuchits E.Yu., Shendrik R.Yu. (2025) Frankamenite in charoite rocks of the Murun massif: comparative characterization of green and lilac-gray varieties. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 238–250. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-238-250>. EDN: XADALM

© Е.В. Канева, Т.А. Радомская, Э.Ю. Докучиц, Р.Ю. Шендрик, 2025

The crystal structure of green frankamenite was also studied, compared with the lilac-gray sample, and absorption and photoluminescence spectra were analyzed. *Conclusions.* Both varieties of the mineral differ in their associations of minerals: green frankamenite is usually associated with charoite, aegirine, microcline and quartz, while lilac-gray frankamenite is associated with charoite, amphibole, quartz, steacyite and apatite. Using EPR, optical absorption and photoluminescence methods, it was established that the green color of frankamenite is associated with Fe/Ti and $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ charge transfer transitions.

Keywords: *frankamenite, Murun alkaline massif, petrography, crystal chemistry, spectroscopy*

Funding information

The study was performed by the governmental assignment in terms of Project No. 0284-2021-0005

ВВЕДЕНИЕ

Силикаты с трубчатым типом анион-радикала представляют собой уникальный класс минералов, структура которых образована кремнекислородными тетраэдрами, полимеризованными бесконечно в одном направлении и расположенными между стенками реберно-поделенных октаэдров. В данном исследовании рассматривается редкий минерал франкаменит, $\text{K}_3\text{Na}_3\text{Ca}_5(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})(\text{F},\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, встречающийся в щелочных породах Мурунского массива и относящийся к группе трубчатых силикатов. Хотя щелочные породы не являются наиболее распространенными среди магматических, они имеют свои уникальные геохимические и минералогические характеристики. Изучение кристаллической структуры минералов щелочных комплексов остается важной задачей для минералогии, поскольку многие редкие щелочные силикаты со сложными кристаллическими структурами еще не были достаточно подробно охарактеризованы и требуют более глубокого изучения. Структурные и типохимические характеристики этих сложных силикатов могут также служить индикаторами для генетической минералогии различных геологических сред.

Франкаменит является уникальным щелочным силикатом, на сегодняшний день встречающимся только на Мурунском массиве (Хомяков и др., 2009). Значение параметра сложности $I_{G,\text{total}}$ (примерно 340 бит/яч., Krivovichev, 2013), относит франкаменит к минералам с кристаллической структурой средней сложности. Согласно иерархии силикатных минералов (Day, Hawthorne, 2020), он представляет собой трубчатый силикат с одномерной тетраэдрической полимеризацией. Трубки $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]^{12-}$ состоят из двух связанных лент шестичленных кремнекислородных колец и соединены с гофрированными слоями Ca^{2+} и Na^{+} -октаэдров, а внутренние каналы содержат ионы K^{+} и молекулы H_2O . Аналогичные трубки встречаются в структуре канасита (Рождественская и др., 1988) и фторканасита (Хомяков и др., 2009), так как франкаменит является их триклинной полиморфной модификацией.

Канасит содержит в своей структуре четыре позиции (ОН)⁻, в то время как фторканасит включает две позиции F, одну (ОН)⁻ и смешанную (F,ОН)-позицию, связывающиеся с Na^{+} - и Ca^{2+} -октаэдрами. Кристаллическая структура канасита, открытого в Хибинах в 1950-х гг., детально изучалась (Дорфман и др., 1959; Чирагов и др., 1969) и успешно уточнена в 1988 г. И.В. Рождественской с коллегами (1988), которые также отметили различия в составе канасита из Хибинского и Мурунского массивов (Евдокимов, Регир, 1994).

В 1992 г. Л.В. Никишова и коллеги (1992) уточнили кристаллическую структуру минерала из чароититов Якутии, назвав его триклинным канаситом. Установленная для образца пространственная группа *P1* объяснила трудности, возникшие при исследовании структуры в рамках пространственной группы *C2/m* (Рождественская и др., 1988), при этом кристаллическая структура и межатомные расстояния оказались схожими с моноклинным канаситом из Хибинского массива.

В 1994 г. Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА (CNMNC IMA) триклинный канасит был признан новым минералом (Никишова и др., 1996) и назван франкаменитом в честь кристаллографа профессора В.А. Франк-Каменецкого. Изначально и чароит считался сиреневым канаситом, но после исследования был выделен как новый минеральный вид (Рогова и др., 1978; Конев и др., 1996). В 1996 г. были опубликованы результаты уточнения структуры франкаменита (Rozhdestvenskaya et al., 1996).

В 2003 г. Р.К. Расцветаева и соавторы (2003) описали канасит из Хибинского массива с высоким содержанием фтора, структура которого отличалась пространственной группой (*Cm* вместо *C2/m*) и заполнением октаэдрических позиций. В 2007 г. он был признан новым минералом фторканаситом (Хомяков и др., 2009).

Таким образом, фторканасит можно считать либо фтористым аналогом канасита, либо моноклинным аналогом франкаменита (Расцветаева и др., 2003). Дальнейших исследований минералов группы канасита за последние 15 лет практически не

проводилось, хотя оптические и колебательные свойства до сих пор недостаточно изучены.

В последние годы исследования кристаллохимических свойств сложных силикатов с цепочечными элементами в структурах приобрели значимость для разработки биоактивной стеклокерамики. Минералы с трубчатыми структурами обладают отличительными оптическими характеристиками, что открывает новые возможности для их использования в фотоэлектрических устройствах, оптических сенсорах, а также в солнечных батареях и светодиодах (например, Czaja, Lisiecki, 2019; Kaneva et al., 2020a). Франкаменит содержит катионы (М-позиции), которые можно легировать ионами переходных металлов и лантанидов, что делает его перспективным для производства ионообменников и люминофоров (Kaneva et al., 2023, Шендрик и др., 2023).

Сложные силикатные минеральные фазы представляют собой важные модельные объекты для изучения технологических свойств материалов, благодаря своей стабильности и устойчивости к различным физико-химическим воздействиям, что позволяет глубже понять механизмы их формирования и преобразования, а также способствует разработке новых технологий и оптимизации производственных процессов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В Мурунском массиве в чароитовых породах встречаются две разновидности франкаменита: зеленая и сиренево-серая. Образцы для исследования были предоставлены государственным минералогическим музеем им. А.В. Сидорова ИРНИТУ, минералогическим музеем горнопромышленного предприятия АО “Байкалкварсамоцветы” и М.А. Митичкиным.

Образцы франкаменита сиренево-серого и зеленого цвета были найдены в чароитовых породах на Маломурунском массиве, где минерал ассоциирует с чароитом, пектолитом, микроклином, эгирином, тинакситом, кварцем (Евдокимов, Регир, 1994). Франкаменит образует уплощенные, розетковидные или радиально-лучистые агрегаты и считается необычным коллекционным камнем (Hanus et al., 2020). В Мурунском массиве в чароитовых породах можно встретить несколько цветовых разновидностей франкаменита, включая серые, голубовато-сиреневые и зеленоватые оттенки (Конев и др., 1996). Зеленый франкаменит встречается в виде идиоморфных кристаллов на участке Магистральный, тогда как сиренево-серый образует дендритовые агрегаты на участках Старый и Восточный. В данной работе образцы обозначены как ССФ (сиреневато-серый франкаменит) и 3Ф (зеленый франкаменит).

Минеральный состав чароитовых пород, содержащих франкаменит, изучался оптическим петро-

графическим методом в проходящем свете в шлифах толщиной ~30–35 мкм с помощью поляризационного микроскопа Olympus BX-51 с 20-500-кратным диапазоном увеличения, с функциями проходящего и отраженного света, оснащенного фотоаппаратом Olympus. Исследовались морфогенетические особенности франкаменита, его парагенетические ассоциации, выявлялись взаимоотношения ассоциирующих с ним минералов. Один дубликат шлифа с сиренево-серым франкаменитом был прокрашен по специальной методике, позволяющей на качественном уровне определить присутствие ионов Ca^{2+} в карбонатах. Непокрытый покровным стеклом шлиф погружали на 1 минуту в 1%-й раствор ализаринового красного С в дистиллированной воде с добавлением 6 капель 50% HCl. Карбонаты, содержащие ионы Ca^{2+} окрашиваются в ярко-розовый цвет.

Химический состав был проанализирован с помощью электронно-зондового микроанализатора JEOL JXA-8230 (Япония). Условия работы для количественного WDS анализа включали ускоряющее напряжение 15 кВ, ток пучка 5 нА и размер пятна 20 мкм. Данные скорректированы с использованием процедуры коррекции ZAF (атомный номер, поглощение, флуоресценция). Содержание H_2O было рассчитано по разнице и затем учтено в процедуре коррекции ZAF. Время счета пиковой интенсивности составило 10 с для Ca, Mg, K, F, Si, Al, Fe, Na, Sr и Ba и 20 с для Ti и Mn. Время счета фона составило 1/2 времени счета пиков для высоко- и низкоэнергетических фонов. В качестве стандартов были использованы: диопсид (Ca, Mg), санидин (K), флюорит (F), оливин (Si), жадеит (Na), родонит (Mn), SrF_2 (Sr), пироп (Al, Fe) и барит (Ba).

Кристаллическая структура образцов франкаменита была изучена с использованием автоматического дифрактометра Bruker AXS D8 VENTURE с использованием монохроматизированного рентгеновского $\text{MoK}\alpha$ излучения. Условия работы составляли 50 кВ и 1 мА. Рабочее расстояние от детектора до кристалла составило 40 мм. Стратегия сбора данных была оптимизирована с помощью пакета APEX2 (Bruker AXS Inc) (Bruker, 2007a). Для записи всей сферы Эвальда ($\pm h, \pm k, \pm l$) до $\theta_{\text{max}} \sim 33^\circ$ была использована комбинация нескольких наборов вращений по ω и ϕ . Извлечение интенсивностей отражений и корректив LP-эффекта были выполнены с помощью пакета SAINT (Bruker, 2007b). Кристаллическая структура была уточнена в пространственной группе $P1$ с использованием программы CRYSTALS (Betteridge et al., 2003). В результате уточнения кристаллической структуры с использованием программы ROTAX (Corper, 2002) было выявлено двойникование с матрицей $[101, \bar{1}1, 0.5, 001]$, характерной для обоих образцов ССФ (Kaneva et al., 2023) и 3Ф. Из-за несовершенства кристалличности образцов результаты

нутые вдоль удлинения включения кварца и чароита (рис. 1б–д). В шлифе при скрещенных поляризаторах во франкамените отмечается полисинтетическое двойникование (см. рис. 1д). В чароитовой породе наряду с франкаменитом встречаются идиоморфные и гипидиоморфные зерна эгирина 0.3×1.0 мм (рис. 1е–и), образующие сростки в виде радиально-лучистых и линзовидных агрегатов. Также отмечаются довольно крупные линзовидные обособления микроклина размером 4×2 мм (см. рис. 1е–и), сростки зерен сульфидов, преимущественно галенита. Кварц присутствует в виде двух разновидностей (рис. 1к–л). Одна представлена отдельными вытянутыми зернами, размер которых не превышает 0.5×2.0 мм. Вторая разновидность кварца представляет собой мелкие изометричные и субизометричные зерна, образующие линзовидные агрегаты среди чароитовой массы. Чароит также образует две разновидности. Первая представлена длиннопризматическими недеформированными кристаллами чароита, вытянутыми вдоль удлинения кристалла франкаменита. Вторая разновидность чароита отмечается на удалении 0.5–1.0 см от франкаменита в виде деформированных лейст, ассоциирующих с изометричными зернистыми агрегатами микроклина (см. рис. 1а).

Дендритовые агрегаты сиренево-серого франкаменита достигают в длину 10–15 см и сложены вытянутыми досковидными зернами (рис. 2а, б). Отдельные зерна достигают в длину 1 см при ширине 3 мм. В чароитовых породах, содержащих сиренево-серый франкаменит, отмечаются кристаллы желтого стисита, линзовидные обособления щелочного амфибола и кварца (см. рис. 2а, б). В шлифах сиренево-серый франкаменит почти бесцветен и имеет еле уловимый серовато-желтоватый оттенок (рис. 2в, д). При скрещенных поляризаторах в зернах отмечается полисинтетическое двойникование (см. рис. 2д). Цвета интерференционной окраски франкаменита в шлифах толщиной 30 мкм – лавандаво-серые первого порядка (рис. 2г, е, к), в шлифах толщиной 35 мкм – желтые первого порядка (рис. 2з, м, о). Сиренево-серый франкаменит не образует отчетливых контактов с чароитом, а внутри зерен отмечаются множественные включения длиннопризматических кристаллов чароита, что указывает на близкую по времени кристаллизацию франкаменита и чароита (см. рис. 2в–е). В шлифах сиренево-серый франкаменит почти бесцветен и имеет еле уловимый серовато-желтоватый оттенок (см. рис. 2в, д). При скрещенных поляризаторах в зернах отмечается полисинтетическое двойникование (см. рис. 2д). Цвета интерференционной окраски франкаменита в шлифах толщиной 30 мкм – лавандаво-серые первого порядка (см. рис. 2 г, е, к), в шлифах толщиной 35 мкм – желтые первого порядка (см. рис. 2з, м, о). Франка-

менит ассоциирует с линзовидными агрегатами амфибола (см. рис. 2л, м) и единичными субизометричными зернами апатита (рис. 2ж). Зерна франкаменита разбиты двумя системами трещин. Ранняя заполнена кварцем, а поздняя – карбонатами (см. рис. 2г, к). В чароитовой породе прожилки кварца и карбоната прослеживаются вдоль сланцеватости и пльчатости чароитовых агрегатов. Причем в чароите они образуют довольно широкие раздувы шириной до 0.6 мм, в то время как во франкамените ширина кварцевых и карбонатных прожилков не превышает 0.02 мм. В центральной части жил, заполненных зернами кварца, встречаются вкрапления зерен карбоната (см. рис. 2и, к). Чароит в ассоциации с сиренево-серым франкаменитом представлен сланцевато-пльчатой морфологической разновидностью. В результате процессов выветривания франкаменит приобретает буроватый оттенок за счет присутствия гидроксидов железа вдоль границ зерен, плоскостей спайности и трещин (см. рис. 2 ж, л, н).

Химический состав и кристаллическая структура

Средний химический состав (определенный по восьми точкам) и атомные соотношения (по 12 (Si + Al) катионам) франкаменита представлены в табл. 1. Содержание Na_2O и CaO почти идентично содержанию в ранее изученных образцах из Мурунского месторождения (Dokuchits et al., 2022; Kaneva et al., 2023), в то время содержание K_2O для образцов ССФ (Kaneva et al., 2023) и ЗФ выше по сравнению с анализами Э.Ю. Докучиц (Dokuchits et al., 2022). Содержание F в указанной работе варьирует от 3.72 до 5.75 мас. %, а в образцах ССФ и ЗФ – от 4.30 до 4.76 мас. %.

Учитывая результаты электронно-зондового микроанализа и уточнения кристаллической структуры, предложены следующие кристаллохимические формулы для образцов сиренево-серого и зеленого франкаменита:

$\text{K}_{2.97}\text{Ba}_{0.01}\text{Na}_{2.74}\text{Ca}_{5.03}\text{Mn}_{0.08}\text{Sr}_{0.03}\text{Fe}_{0.01}[\text{Si}_{11.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{30}] (\text{F}_3(\text{OH})) \cdot 0.64\text{H}_2\text{O}$ для ССФ (Kaneva et al., 2023) и $\text{K}_{2.85}\text{Na}_{2.66}\text{Ca}_{4.94}\text{Sr}_{0.08}\text{Mn}_{0.05}\text{Fe}_{0.05}[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}] (\text{F}_{3.06}(\text{OH})_{0.94}) \cdot 0.83\text{H}_2\text{O}$ – для ЗФ.

Сводные данные о монокристаллах, параметрах уточнения структуры, избранные межатомные расстояния, а также данные о заселенности катионных позиций приведены в табл. 2. Проекция кристаллической структуры франкаменита вдоль оси *a* показана на рис. 3а.

Средние расстояния в Si-тетраэдрах находятся в пределах 1.60(2)–1.64(1) Å для образца ССФ (Kaneva et al., 2023) и 1.55(2)–1.71(1) Å для ЗФ (см. табл. 2). Установлено удовлетворительное соответствие между средним количеством электронов и средними межатомными расстояниями, по-

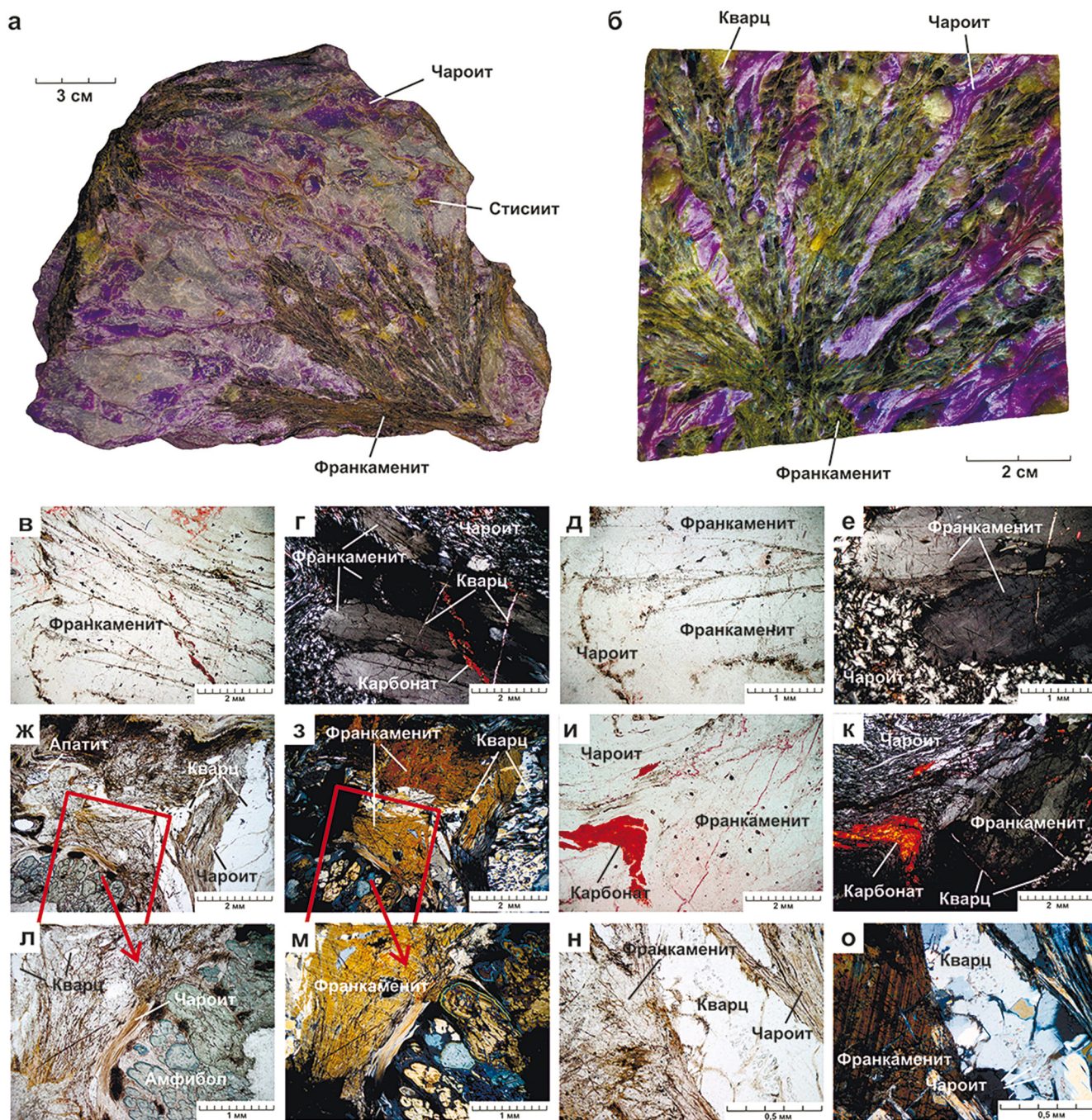


Рис. 2. Фотографии штучных образцов чароитовой породы с сирнево-серым франкаменитом (а, б).

Неполированный образец (а) является собственностью государственного минералогического музея им. А.В. Сидорова ИРНИТУ (номер по КП (ГИК): ММУ ОФ 10691, инвентарный номер 13/687). Полированный образец (б) принадлежит М.А. Митичкину. Микрофотографии шлифов в проходящем свете (в–о). Поляризаторы параллельны (в, д, ж, и, л, н), поляризаторы скрещены (г, е, з, к, м, о). Интерференционная окраска минералов на микрофотографиях (з, м, о) соответствует толщине шлифа ~35 мкм.

Fig. 2. Photographs of hand-cut specimens of charoite rock with lilac-gray frankamenite (а, б).

Unpolished specimen (а) is the property of the A.V. Sidorov State Mineralogical Museum of Irkutsk National Research Technical University (KP (GIK) number: MMU OF 10691, inventory number 13/687). Polished specimen (б) belongs to M.A. Mitichkin. Microphotographs of thin sections in transmitted light (в–о). Polarizers are parallel (в, д, ж, и, л, н), polarizers are crossed (г, е, з, к, м, о). Interference coloring of minerals in microphotographs (з, м, о) corresponds to a thin section thickness of ~35 µm.

Таблица 1. Средний химический состав (мас. %) исследованных образцов франкаменита**Table 1.** Average chemical composition (wt %) of the studied frankamenite samples

Оксиды	Мас. %	Диапазон	Ст. откл.	Мас. %	Диапазон	Ст. откл.	Атом	А.ф.е.	
	ЗФ (Данная работа)			ССФ (Kaneva et al., 2023)				ЗФ (Данная работа)	ССФ (Kaneva et al., 2023)
SiO ₂	55.99	54.95–56.21	0.53	55.78	54.81–57.19	0.35	Si	12	11.99
Al ₂ O ₃	Н.п.о.	–	–	0.04	0–0.29	0.05	Al	–	0.01
Na ₂ O	6.40	5.97–7.00	0.42	6.57	6.09–6.91	0.26	Na	2.66	2.74
MgO	0.08	0.04–0.12	0.03	0.01	0–0.03	0.01	Mg	0.03	–
K ₂ O	10.44	9.89–10.92	0.26	10.82	10.62–11.08	0.14	K	2.85	2.97
CaO	21.50	21.34–22.08	0.35	21.83	21.45–22.15	0.21	Ca	4.94	5.03
TiO ₂	0.01	0–0.04	0.01	Н.п.о.	–	–	Ti	–	–
MnO	0.25	0.20–0.37	0.05	0.42	0.34–0.48	0.04	Mn	0.05	0.08
FeO	0.27	0.25–0.33	0.04	0.07	0.03–0.12	0.04	Fe	0.05	0.01
SrO	0.63	0.49–0.79	0.09	0.28	0.17–0.39	0.06	Sr	0.08	0.03
BaO	0.04	0–0.06	0.03	0.10	0–0.26	0.09	Ba	–	0.01
F	4.51	4.15–4.76	0.24	4.41	4.30–4.61	0.16	F	3.06	3.00
Сумма	100.12			100.33					
O=F2	1.90			1.86					
H ₂ O	1.76			1.56					
Всего	99.98			100.03					

лученными по результатам электронно-зондового микроанализа и структурного уточнения. Расстояние между катионами и анионами и объем октаэдров M1 и M8 являются соответственно наибольшими и наименьшими для обоих образцов. В кристаллической структуре франкаменита различают два типа внутренних полостей. Канал I, вытянутый вдоль оси *c* (рис. 3б), ограничен восьмичленными тетраэдрическими кольцами, с расстояниями между атомами кислорода $\sim 7.4 \times 6.1$ Å; полость II, ограниченная восьмичленными кольцами простирается вдоль оси *a* (см. рис. 3а) и имеет поперечное сечение $\sim 4.8 \times 4.1$ Å (Kaneva et al., 2023). Эффективная ширина (есш) соответственно составляет $\sim 4.7 \times 3.4$ и 2.1×1.4 Å (Kaneva et al., 2023), что означает, что по критериям микропористости только канал I отвечает требованию минимальной ширины 3.2 Å. Полости в канале I достаточно крупные и могут содержать “гостевые” атомы (по размерам соответствующие К и крупнее) и молекулы воды подобно микропористым материалам. Как было указано в предыдущей работе (Kaneva et al., 2023), на ИК-спектре сиренево-серого франкаменита четко отмечаются колебания двух типов ОН-анионов, интенсивности полос которых различных образом уменьшаются при нагревании. Наблюдаемое различие в длинах связей <катион–анион> для полиэдров K1 и K2, K3 (см. табл. 2) указывает на более слабое взаимодействие между катионом K1 и атомами кислорода по сравнению с катионами K2 и K3, что объясняет наличие двух типов колебаний ОН-анионов на ИК-спектрах. Наличие большой апертуры канала I облегчает движение через

нее молекул воды и способствует дегидратации при низких температурах (Kaneva et al., 2020b; Bogdanov et al., 2021; Kaneva et al., 2023).

Природа окраски

На рис. 4 приведены спектры поглощения образцов ЗФ (кривая 1) и ССФ (Kaneva et al., 2023) (кривая 2). В образце ЗФ в спектре поглощения не выделяется никаких узких полос и наблюдается интенсивное плечо в коротковолновой области спектра, а также широкая полоса в области 600–800 нм. В образце ССФ наблюдаются полосы поглощения в области 405 нм и 420 нм и небольшое плечо в области 430 нм. При возбуждении в области интенсивного края поглощения образца ЗФ наблюдается полоса люминесценции с максимумом в области 680 нм. Кривая затухания люминесценции имеет экспоненциальную форму и постоянную затухания порядка 3 мс. Наблюдаемая люминесценция характерная для Fe³⁺ ионов в тетраэдрическом окружении.

На рис. 5 приведен спектр ЭПР образца ЗФ. В спектре ЭПР наблюдается интенсивный сигнал, связанный с Fe³⁺. Наблюдается широкий бесструктурный сигнал с g-фактором 2.2, связанный с Fe³⁺ в октаэдрическом окружении, а также менее интенсивный сигнал с g-фактором 4.2, связанный с Fe³⁺ в низкосимметричном, скорее всего в тетраэдрическом окружении (Pathak et al., 2014), а также ЭПР сигнал от Mn²⁺ центров в октаэдрах. При этом, концентрация железа в тетраэдрическом окружении незначительна и составляет менее 0.01 формуль-

Таблица 2. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры образцов франкаменита, геометрические параметры (межатомные расстояния (Å) в полиэдрах) и распределение катионов по полиэдрическим позициям, установленное с помощью уточнения кристаллической структуры и химического анализа

Table 2. Crystallographic data and parameters of the crystal structure refinement of frankamenite samples, geometric parameters (interatomic distances (Å) in polyhedra) and the distribution of cations over polyhedral positions established using refinement of the crystal structure and chemical analysis

Параметр	ЗФ (Данная работа)	ССФ (Kaneva et al., 2023)	Параметр	ЗФ (Данная работа)	ССФ (Kaneva et al., 2023)
Параметры элементарной ячейки			Параметры уточнения кристаллической структуры		
<i>a</i> (Å)	10.154(2)	10.093(1)	Отражений, используемых в уточнении (<i>I</i> > 3σ(<i>I</i>))	2408	7437
<i>b</i> (Å)	12.797(2)	12.695(1)			
<i>c</i> (Å)	7.278(2)	7.2347(8)			
α (°)	89.99(1)	89.954(4)	Число уточняемых параметров	544	515
β (°)	110.95(2)	111.043(4)			
γ (°)	110.26(1)	110.244(4)			
<i>V</i> (Å³)	820.2(3)	803.6(2)	<i>R</i> (%)	8.18	3.67
Соотношение элементов двойникования	0.62:0.38	0.50:0.50	<i>R</i> _w (%)	10.00	4.75
			<i>S</i>	0.9382	1.0653
			Δρ _{min} /Δρ _{max} (e/Å³)	−0.66/1.24	−0.48/0.61
			Межатомные расстояния <катион–анион> (Å) в тетраэдрах		
<Si1–O>	1.57(2)	1.61(2)	<Si7–O>	1.71(2)	1.63(1)
<Si2–O>	1.61(2)	1.61(1)	<Si8–O>	1.65(2)	1.64(1)
<Si3–O>	1.55(2)	1.64(1)	<Si9–O>	1.69(2)	1.60(1)
<Si4–O>	1.64(2)	1.63(1)	<Si10–O>	1.60(2)	1.62(1)
<Si5–O>	1.64(2)	1.60(2)	<Si11–O>	1.64(2)	1.63(1)
<Si6–O>	1.58(2)	1.62(1)	<Si12–O>	1.65(2)	1.63(1)
Распределение катионов по полиэдрическим позициям и межатомные расстояния <катион–анион> (Å) в К- и М-полиэдрах					
M1	Na _{0.66} Ca _{0.33}	Na _{0.85} Ca _{0.10} Sr _{0.03}	M7	Ca _{0.68} Na _{0.30}	Ca _{0.75} Na _{0.23}
<M1–(O,F) ₆ >	2.46(2)	2.44(2)	<M7–(O,F) ₆ >	2.39(2)	2.37(2)
M2	Ca _{0.85} Mn _{0.05} Fe _{0.05} Sr _{0.05}	Ca _{0.99}	M8	Ca _{0.69} Na _{0.23} Mg _{0.03}	Ca _{0.58} Na _{0.32} Mn _{0.08} Fe _{0.01}
<M2–O ₆ >	2.38(2)	2.37(2)	<M8–(O,F) ₆ >	2.37(2)	2.36(1)
M3	Ca _{0.57} Na _{0.37}	Ca _{0.56} Na _{0.43}	K1	K _{0.90}	K _{0.99}
<M3–(O,F) ₆ >	2.42(2)	2.39(2)	<K1–(O,O _w) ₉ >	3.13(3)	3.10(2)
M4	Ca _{0.68} Na _{0.30}	Ca _{0.76} Na _{0.23}	K2	K _{0.96} Sr _{0.03}	K _{0.99}
<M4–(O,F) ₆ >	2.39(2)	2.37(2)	<K2–(O,O _w) ₁₀ >	3.02(3)	2.98(2)
M5	Ca _{0.67} Na _{0.31}	Ca _{0.73} Na _{0.25}	K3	K _{0.99}	K _{0.99} Ba _{0.01}
<M5–(O,F) ₆ >	2.39(2)	2.36(2)	<K3–(O,O _w) ₁₀ >	3.01(3)	2.98(2)
M6	Na _{0.49} Ca _{0.47}	Ca _{0.56} Na _{0.43}			
<M6–(O,F) ₆ >	2.40(2)	2.39(2)			

ной единицы. В образце ССФ в спектре ЭПР практически не наблюдалось сигнала от Fe³⁺ (Kaneva et al., 2023).

По цветовой диаграмме (вставка к рис. 4), рассчитанной из спектров поглощения, видно, что зеленая окраска образца франкаменита вызвана интенсивным коротковолновым плечом и наличием широкой бесструктурной полосы поглощения в области 600–800 нм. Цветовые координаты ЗФ в системе CIE 1931 равны (0.35; 0.45) в отличие от

ССФ, координаты которого (0.37; 0.39). В работе (Kaneva et al., 2023) полосы поглощения в ССФ связаны с d–d переходами в d⁵ в ионах Mn²⁺. Положение полос поглощения Mn²⁺ и Fe³⁺ довольно близко между собой, и зачастую без дополнительных исследований, только по спектрам поглощения, сложно сказать к какому иону они относятся (Kaneva et al., 2024).

В образце ЗФ имеется некоторая концентрация Ti⁴⁺, таким образом возможны переходы с перено-

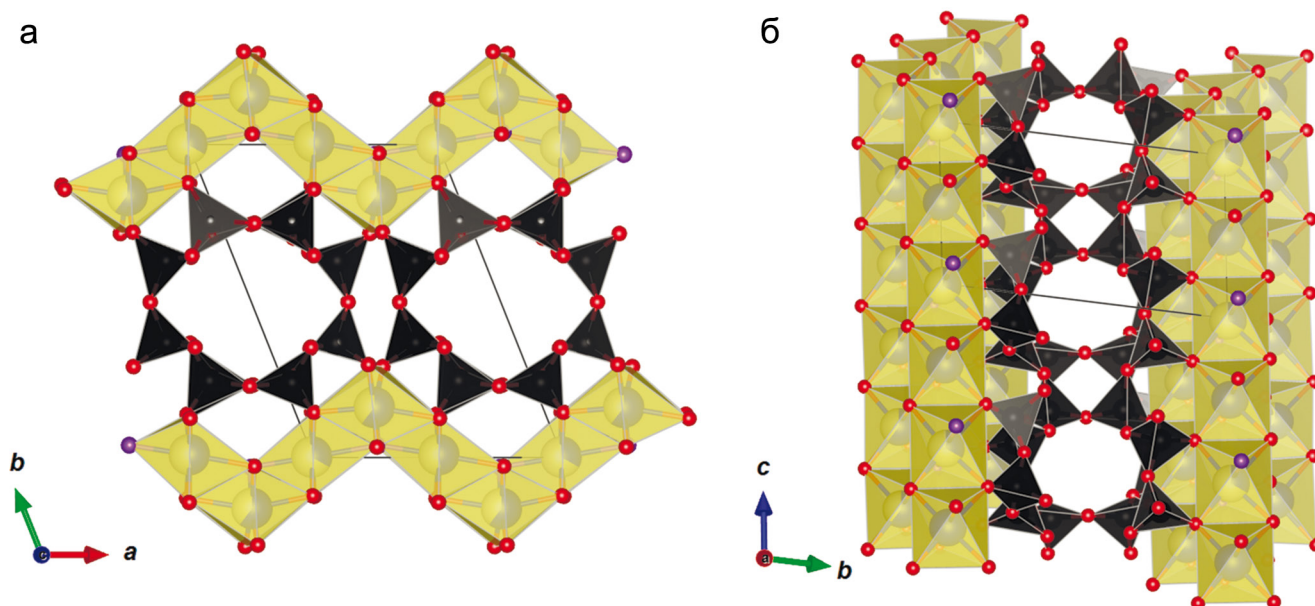


Рис. 3. Кристаллическая структура франкаменита в проекции вдоль оси a (а) и фрагмент кристаллической структуры в проекции вдоль оси c с аперттурами канала I (б).

Si-тетраэдры окрашены в черный цвет, Ca/Na-полиэдры – в желтый. Атомы кислорода, фтора и калия – красные, фиолетовые и зеленые сферы соответственно. Частично закрашенные белым цветом сферы указывают на вакантные положения. На рисунке (б) не показаны атомы K и H_2O .

Fig. 3. Crystal structure of frankamenite in projection along the a -axis (a) and the fragment of the crystal structure in projection along the c -axis with apertures of channel I (b).

Si-tetrahedra are colored black, Ca/Na-polyhedra are colored yellow. Oxygen, fluorine, and potassium atoms are red, violet, and green spheres, respectively. Partially white-colored spheres indicate vacant positions. The K and H_2O atoms are not shown in the figure (b).

сом заряда Fe/Ti, которые как раз имеют полосы поглощения в области 420 нм (Mattson, Rossman, 1988), также в области 340 нм может находиться интенсивная полоса поглощения, связанная с переходами с переносом заряда Mn/Ti. Широкая бесструктурная полоса может быть вызвана переходами в ионах Fe^{2+} и полосами с переносом заряда Fe^{2+}/Fe^{3+} , также эта полоса может быть вызвана переходами с переносом заряда Fe/Ti (Taran, 2019). Низкая интенсивность полосы поглощения свидетельствует о малой концентрации таких пар. Согласно работе (Taran, 2019) к появлению характерной окраски, связанной с полосами переноса заряда Fe/Ti приводит концентрация Ti менее 10^{-3} формульных единиц.

В обоих исследованных образцах франкаменита присутствует марганец, однако их окраска отличается. Более того, в образце ССФ наблюдается менее интенсивное плечо в коротковолновой области спектра и отсутствует широкая полосы в области 600–800 нм в отличие от образца ЗФ.

ЭПР сигнал и люминесценция в области 680 нм свидетельствуют о наличии Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении в ЗФ франкамените. Вместе с тем возможно наличие и Fe^{2+} . Таким образом зеленая окраска

ЗФ образца вызвана наличием полос с переносом заряда Fe^{2+}/Fe^{3+} в длинноволновой части спектра и полос Fe/Ti, Mn/Ti в коротковолновой области спектра. Тем не менее, сложно сделать однозначный вывод о природе зеленоватой окраски образца франкаменита ЗФ. По-видимому, на цвет сиренево-серого франкаменита влияют также включения игольчатых кристаллов чароита, придающих сиреневый оттенок минералу (Радомская и др., 2023а, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведены сравнительные морфогенетические исследования особенностей образцов пород и парагенетических ассоциаций франкаменита сиренево-серого и зеленого цвета из щелочных пород Мурунского массива.

Обе разновидности отличаются по ассоциации сопутствующих минералов. Для зеленого франкаменита характерна идиоморфная и гипидиоморфная форма кристаллов и ассоциация с длиннопризматическим и лейстовым чароитом, идиоморфными кристаллами эгирина, линзовидными агрегатами микроклина и зернами кварца. Сиренево-се-

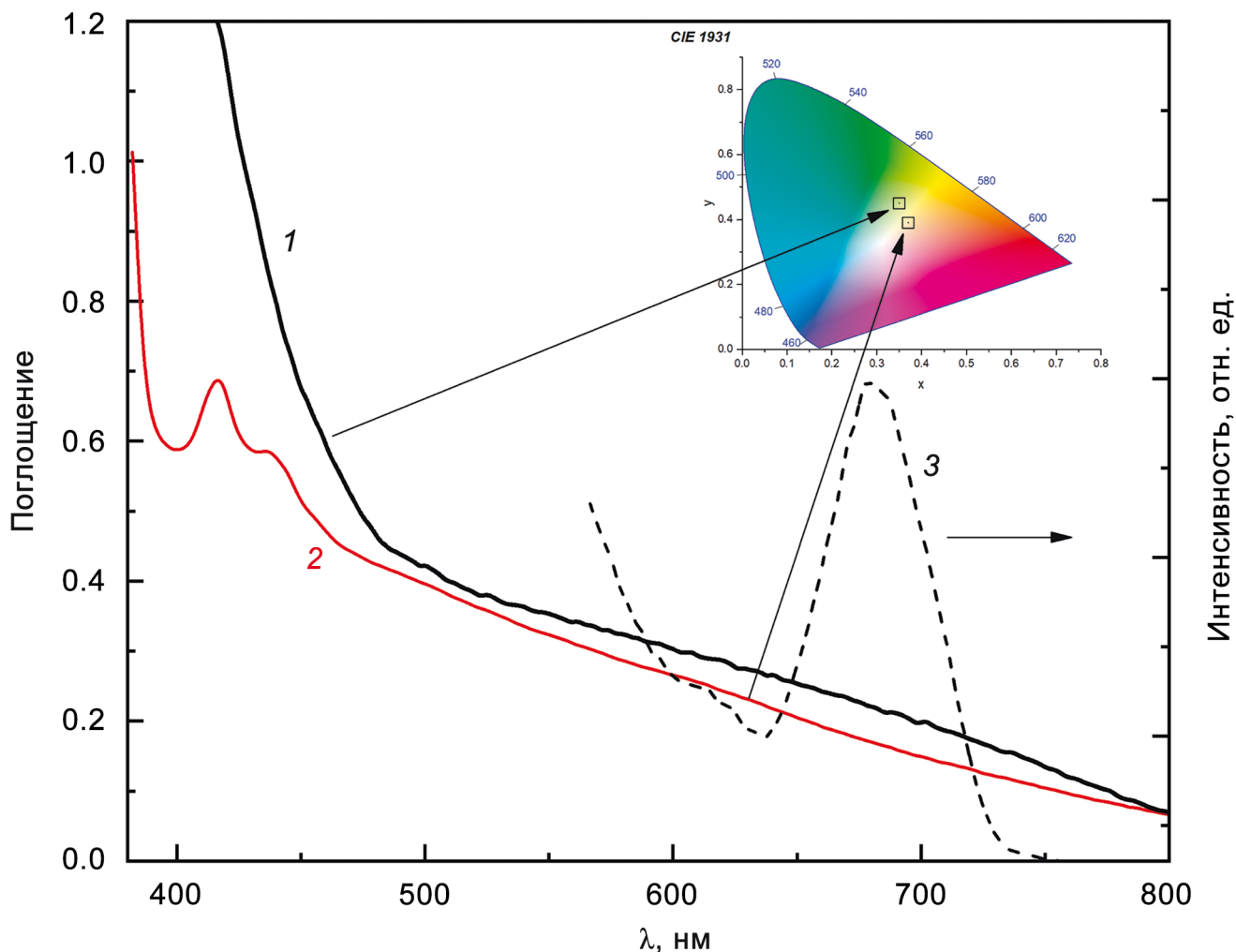


Рис. 4. Спектры поглощения ЗФ (кривая 1), ССФ (Kaneva et al., 2023) (кривая 2) и спектр люминесценции образца ЗФ при возбуждении 430 нм.

На вставке приведены цветовые координаты образцов франкаменита.

Fig. 4. Absorption spectra of green (curve 1), lilac-gray (Kaneva et al., 2023) (curve 2) frankamenite samples and the luminescence spectrum of the green sample under excitation at 430 nm.

The inset shows the color coordinates of the frankamenite samples.

рый дендритовидный франкаменит ассоциирует со сланцевато-плотчатом чароитом, линзовидными агрегатами амфибола и кварца, идиоморфными и гипидиоморфными зернами стисиита и апатита. Зерна сиренево-серого франкаменита были катаклазированы. Более поздние гидротермальные процессы привели к внедрению по трещинам катаклаза жильного кварца, а затем и карбоната в обоих образцах франкаменита.

Химические составы изученных образцов различаются, и усредненные кристаллохимические формулы выглядят следующим образом: $K_2_{.97}Ba_{0.01}Na_{2.74}Ca_{5.03}Mn_{0.08}Sr_{0.03}Fe_{0.01}[Si_{11.99}Al_{0.01}O_{30}](F_3(OH)) \cdot 0.64H_2O$ для сиренево-серых образцов (Kaneva et al., 2023) и $K_{2.85}Na_{2.66}Ca_{4.94}Sr_{0.08}Mn_{0.05}Fe_{0.05}[Si_{12}O_{30}](F_{3.06}(OH)_{0.94}) \cdot 0.83H_2O$ для зеленого франкаменита.

Размер полостей структуры франкаменита позволяет сделать вывод о том, что минерал способен включать дополнительные (гостевые) атомы и молекулы (аналогичные по размеру, например, атомам калия и молекулам воды), которые могут перемещаться внутри каналов при нагревании материала. Согласно кристаллохимическим данным, результатам ЭПР и анализу спектров фотолюминесценции, можно заключить, что зеленоватая окраска франкаменита, вероятно обусловлена переходами с переносом заряда Fe/Ti и Fe^{2+}/Fe^{3+} , однако требуются дальнейшие исследования для прояснения природы зеленой окраски франкаменита.

Размер полостей структуры франкаменита позволяет сделать вывод о том, что минерал способен включать дополнительные (гостевые) атомы и молекулы (аналогичные по размеру, например, атомам калия и молекулам воды), которые могут перемещаться внутри каналов при нагревании материала. Согласно кристаллохимическим данным, результатам ЭПР и анализу спектров фотолюминесценции, можно заключить, что зеленоватая окраска франкаменита, вероятно обусловлена переходами с переносом заряда Fe/Ti и Fe^{2+}/Fe^{3+} , однако требуются дальнейшие исследования для прояснения природы зеленой окраски франкаменита.

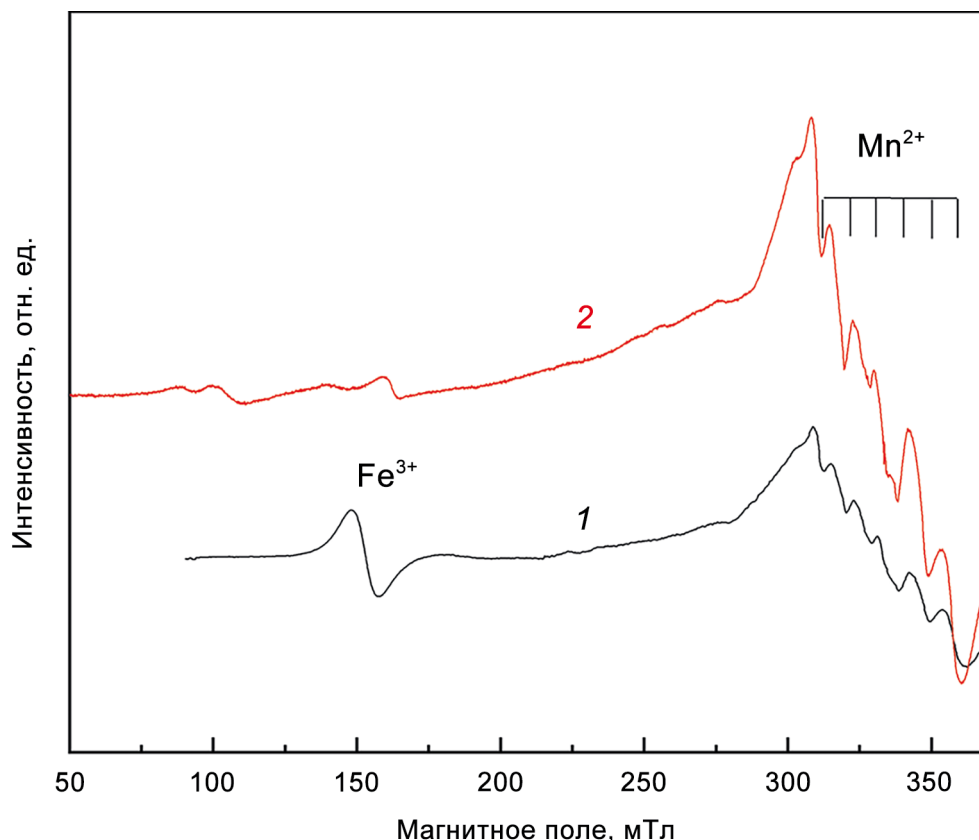


Рис. 5. ЭПР спектр образца 3Ф (1) в сравнении с образцом ССФ (Kaneva et al., 2023) (2).

Fig. 5. EPR spectrum of green (1) and lilac-gray (Kaneva et al., 2023) (2) frankamenites.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дорфман М.Д., Рогачев Д.Л., Горощенко З.И., Успенская Е.И. (1959) Канасит, новый минерал. *Тр. Минералог. музея АН СССР*, **9**, 158-166.
- Евдокимов М.Д., Регир Е.П. (1994) Канасит в чароититах Мурунского щелочного комплекса (месторождение "Сиреневый камень"). *ЗВМО*, **123**(1), 104-118.
- Конев А.А., Воробьев Е.И., Лазебник К.А. (1996) Минералогия Мурунского щелочного массива. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 221 с.
- Никишова Л.В., Лазебник К.А., Рождественская И.В., Емельянова Н.Н., Лазебник Ю.Д. (1992) Триклинный канасит из чароититов Якутии. *Минералог. журн.*, **14**(1), 71-77.
- Никишова Л.В., Лазебник К.А., Рождественская И.В., Емельянова Н.Н., Лазебник Ю.Д. (1996) Франкаменит $K_3Na_3Ca_5(Si_{12}O_{30})F_3(OH) \cdot nH_2O$ – новый минерал. Триклинный аналог канасита из чароититов. *ЗВМО*, **125**(2), 106-108.
- Радомская Т., Канева Е., Докучиц Э., Шендрик Р., Митичкин М. (2023a) Франкаменит в чароитовых породах Мурунского массива (Алданский щит). *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России*. Мат-лы XIII Всерос. науч.-практ. конф. Якутск, 216-222.
- Радомская Т.А., Канева Е.В., Докучиц Э.Ю., Шендрик Р.Ю., Митичкин М.А. (2023b) Сравнительная характеристика зеленого и серого франкаменита в чароитовых породах Мурунского массива (Алдан). *Щелочной и кимберлитовый магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов и алмазов*. Сб. ст. Междунар. науч. конф. Апатиты, 341-344.
- Расцветаева Р.К., Розенберг К.А., Хомяков А.П., Рождественская И.В. (2003) Кристаллическая структура F-канасита. *ДАН*, **391**(1-3), 177-180.
- Рогова В.П., Рогов Ю.Г., Дриц В.А., Кузнецова Н.Н. (1978) Чароит – новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень. *ЗВМО*, **107**(1), 94-99.
- Рождественская И.В., Никишова Л.В., Баннова И.И., Лазебник Ю.Д. (1988) Канасит: уточнение и особенности кристаллической структуры, структурный типоморфизм. *Минералог. журн.*, **10**(4), 31-44.
- Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Кривоконова Г.К., Расцветаева Р.К., Розенберг К.А., Рождественская И.В. (2009) Фторканасит, $K_3Na_3Ca_5Si_{12}O_{30}(F,OH)_4 \cdot H_2O$ – новый минерал из Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) и новые данные о канасите. *ЗВМО*, **138**(2), 52-66.
- Чирагов М.И., Мамедов Х.С., Белов Н.В. (1969) О кристаллической структуре канасита $Ca_5Na_4K_2[Si_{12}O_{30}]$

(OH,F)₄, ДАН СССР, **185**(3), 672-674.

- Шендрик Р.Ю., Канева Е.В., Панкрушина Е.А., Белозерова О.Ю., Радомская Т.А. (2023) Многометодный подход к исследованию сложных минералов на примере франкаменита. *Минералы: строение, свойства, методы исследования*. Мат-лы XIII Всерос. молодеж. науч. конф. Екатеринбург, 320.
- Betteridge P.W., Carruthers J.R., Cooper R.I., Prout K., Watkin D.J. (2003) Crystals version 12: Software for guided crystal structure analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 1487.
- Bogdanov A., Kaneva E., Shendrik R. (2021) New insights into the crystal chemistry of elpidite, Na₂Zr[Si₆O₁₅]·3H₂O and (Na_{1+y}Ca_x□_{1-x-y})_{Σ=2}Zr[Si₆O₁₅]·(3-x)H₂O, and *ab initio* modeling of IR spectra. *Materials*, **14**, 2160.
- Bruker APEX2, version 2.0-2; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 2007.
- Bruker SAINT, version 6.0; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 2007.
- Copper R.I., Gould R.O., Parsons S., Watkin D.J. (2002) The derivation of non-merohedral twin laws during refinement by analysis of poorly fitting intensity data and the refinement of non-merohedrally twinned crystal structures in the program CRYSTALS. *J. Appl. Crystallogr.*, **35**, 168-174.
- Czaja M., Lisiecki R. (2019) Luminescence of agrellite specimen from the Kipawa River locality. *Minerals*, **9**, 752.
- Day M., Hawthorne F.C. (2020) A structure hierarchy for silicate minerals: Chain, ribbon, and tube silicates. *Mineral. Magaz.*, **84**(2), 165-244.
- Dokuchits E.Yu., Jiang S.-Y., Stepanov A.S., Zhukova I.A., Radomskaya T.A., Marfin A.E., Vishnevskiy A.V. (2022) Geochemistry of Ca-(K)-(Na) silicates from charoitites in the Sirenevyi Kamen gemstone deposit, Murun Complex, Eastern Siberia. *Ore Geol. Rev.*, **143**, 104787.
- Hanus R., Štubňa J., Jungmannová K. (2020) Frankamenite as an ornamental gem material. *J. Gemmol.*, **37**(2), 132-133.
- Kaneva E., Belozeroва O., Radomskaya T., Shendrik R. (2024) Crystal chemistry, Raman and FTIR spectroscopy, optical absorption, and luminescence study of Fe-dominant sogdianite. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, **239**(5-6), 183-197.
- Kaneva E., Bogdanov A., Shendrik R. (2020a) Structural and vibrational properties of agrellite. *Sci. Rep.*, **10**, 15569.
- Kaneva E., Shendrik R., Mesto E., Bogdanov A., Vladyskin N. (2020b) Spectroscopy and crystal chemical properties of NaCa₂[Si₄O₁₀]F natural agrellite with tubular structure. *Chem. Phys. Lett.*, **738**, 136868.
- Kaneva E., Shendrik R., Pankrushina E., Dokuchits E., Radomskaya T., Pechurin M., Ushakov A. (2023) Frankamenite: Relationship between the crystal-chemical and vibrational properties. *Minerals*, **13**, 1017.
- Krivovichev S. (2013) Structural complexity of minerals: Information storage and processing in the mineral world. *Mineral. Magaz.*, **77**(3), 275-326.
- Mattson S.M., Rossman G.R. (1988) Fe²⁺-Ti⁴⁺ charge transfer in stoichiometric Fe²⁺, Ti⁴⁺-minerals. *Phys. Chem. Miner.*, **16**(1), 78-82.
- Pathak N., Gupta S.K., Sanyal K., Kumar M., Kadam R.M., Natarajan V. (2014) Photoluminescence and EPR studies on Fe³⁺ doped ZnAl₂O₄: An evidence for local site swapping of Fe³⁺ and formation of inverse and normal phase. *Dalton Transactions*, **43**(24), 9313-9323.
- Rozhdestvenskaya I.V., Nikishova L.V., Lazebnik K.A. (1996) The crystal structure of frankamenite. *Mineral. Magaz.*, **60**, 897-905.
- Taran M.N. (2019) Electronic intervalence Fe²⁺+Ti⁴⁺→Fe³⁺+Ti³⁺ charge-transfer transition in ilmenite. *Phys. Chem. Miner.*, **46**, 839-843.

REFERENCES

- Betteridge P.W., Carruthers J.R., Cooper R.I., Prout K., Watkin D.J. (2003) Crystals version 12: Software for guided crystal structure analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 1487.
- Bogdanov A., Kaneva E., Shendrik R. (2021) New insights into the crystal chemistry of elpidite, Na₂Zr[Si₆O₁₅]·3H₂O and (Na_{1+y}Ca_x□_{1-x-y})_{Σ=2}Zr[Si₆O₁₅]·(3-x)H₂O, and *ab initio* modeling of IR spectra. *Materials*, **14**, 2160.
- Bruker APEX2, version 2.0-2; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 2007.
- Bruker SAINT, version 6.0; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 2007.
- Copper R.I., Gould R.O., Parsons S., Watkin D.J. (2002) The derivation of non-merohedral twin laws during refinement by analysis of poorly fitting intensity data and the refinement of non-merohedrally twinned crystal structures in the program CRYSTALS. *J. Appl. Crystallogr.*, **35**, 168-174.
- Czaja M., Lisiecki R. (2019) Luminescence of agrellite specimen from the Kipawa River locality. *Minerals*, **9**, 752.
- Day M., Hawthorne F.C. (2020) A structure hierarchy for silicate minerals: Chain, ribbon, and tube silicates. *Mineral. Magaz.*, **84**(2), 165-244.
- Dokuchits E.Yu., Jiang S.-Y., Stepanov A.S., Zhukova I.A., Radomskaya T.A., Marfin A.E., Vishnevskiy A.V. (2022) Geochemistry of Ca-(K)-(Na) silicates from charoitites in the Sirenevyi Kamen gemstone deposit, Murun Complex, Eastern Siberia. *Ore Geol. Rev.*, **143**, 104787.
- Dorfinan M.D., Rogachev D.L., Goroshchenko Z.I., Uspenskaya E.I. (1959) Kanasit, a new mineral. *Trudy Mineralogicheskogo muzeya AN SSSR*, **9**, 158-166.
- Evdokimov M.D., Regir E.P. (1994) Kanasit in charoitites of the Murun alkaline complex (deposit "Sireniy Kamen"). *ZVMO*, **123**(1), 104-118.
- Hanus R., Štubňa J., Jungmannová K. (2020) Frankamenite as an ornamental gem material. *J. Gemmol.*, **37**(2), 132-133.
- Homyakov A.P., Nechelyustov G.N., Krivokoneva G.K., Rascvetaeva R.K., Rozenberg K.A., Rozhdestvenskaya I.V. (2009) Ftorkanasit, K₃Na₃Ca₅Si₁₂O₃₀(F,OH)₄·H₂O – a new mineral from the Khibiny alkaline massif (Kola Peninsula, Russia) and new data on fluorocanasite. *ZRMO*, **138**(2), 52-66.
- Kaneva E., Belozeroва O., Radomskaya T., Shendrik R. (2024) Crystal chemistry, Raman and FTIR spectroscopy, optical absorption, and luminescence study of Fe-dominant sogdianite. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, **239**(5-6), 183-197.
- Kaneva E., Bogdanov A., Shendrik R. (2020a) Structural and vibrational properties of agrellite. *Sci. Rep.*, **10**, 15569.
- Kaneva E., Shendrik R., Mesto E., Bogdanov A., Vladyskin N. (2020b) Spectroscopy and crystal chemical properties of NaCa₂[Si₄O₁₀]F natural agrellite with tubular structure. *Chem. Phys. Lett.*, **738**, 136868.
- Kaneva E., Shendrik R., Pankrushina E., Dokuchits E., Ra-

- domskaya T., Pechurin M., Ushakov A. (2023) Frankamenite: Relationship between the crystal–chemical and vibrational properties. *Minerals*, **13**, 1017.
- Konev A.A., Vorob'ev E.I., Lazebnik K.A. (1996) Mineralogy of the Murun alkaline massif. Novosibirsk, Publishing house SB RAS, SRC OIGGM, 221 p.
- Krivovichev S. (2013) Structural complexity of minerals: Information storage and processing in the mineral world. *Mineral. Magaz.*, **77**(3), 275-326.
- Mattson S.M., Rossman G.R. (1988) Fe^{2+} – Ti^{4+} charge transfer in stoichiometric Fe^{2+} , Ti^{4+} –minerals. *Phys. Chem. Miner.*, **16**(1), 78-82.
- Nikishova L.V., Lazebnik K.A., Rozhdestvenskaya I.V., Emel'yanova N.N., Lazebnik Yu.D. (1992) Triclinic canasite from charoitites of Yakutia. *Mineralogicheskii zhurnal*, **14**(1), 71-77.
- Nikishova L.V., Lazebnik K.A., Rozhdestvenskaya I.V., Emel'yanova N.N., Lazebnik YU.D. (1996) Frankamenit $\text{K}_3\text{Na}_3\text{Ca}_5(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})\text{F}_3(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$ – new mineral. Triclinic analogue of canasit from charoitites. *ZVMO*, **125**(2), 106-108.
- Pathak N., Gupta S.K., Sanyal K., Kumar M., Kadam R.M., Natarajan V. (2014) Photoluminescence and EPR studies on Fe^{3+} doped ZnAl_2O_4 : An evidence for local site swapping of Fe^{3+} and formation of inverse and normal phase. *Dalton Transactions*, **43**(24), 9313-9323.
- Radomskaya T., Kaneva E., Dokuchic E., Shendrik R., Mitichkin M. (2023a) Frankamenite in charoite rocks of the Murun massif (Aldan shield). Geology and mineral resources of the North-East of Russia. Proc. XIII All-Russian scientific-practical conference. Yakutsk, 216-222.
- Radomskaya T.A., Kaneva E.V., Dokuchic E.YU., Shendrik R.Yu., Mitichkin M.A. (2023b) Comparative characteristics of green and gray frankamenite in charoite rocks of the Murun massif (Aldan). Alkaline and kimberlite magmatism of the Earth and related deposits of strategic metals and diamonds. Coll. Art. Int. Sci. Conf. Apatity, 341-344.
- Rastsvetaeva R.K., Rozenberg K.A., Homyakov A.P., Rozhdestvenskaya I.V. (2003) Crystal structure of F-canacite. *DAN*, **391** (1-3), 177-180.
- Rogova V.P., Rogov Yu.G., Dric V.A., Kuznecova N.N. (1978) Charoite – a new mineral and a new ornamental stone. *ZVMO*, **107** (1), 94-99.
- Rozhdestvenskaya I.V., Nikishova L.V., Bannova I.I., Lazebnik Yu.D. (1988) Kanasit: refinement and features of the crystal structure, structural typomorphism. *Mineralogicheskii zhurnal*, **10**(4), 31-44.
- Rozhdestvenskaya I.V., Nikishova L.V., Lazebnik K.A. (1996) The crystal structure of frankamenite. *Mineral. Magaz.*, **60**, 897-905.
- Taran M.N. (2019) Electronic intervalence $\text{Fe}^{2+} + \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ti}^{3+}$ charge-transfer transition in ilmenite. *Phys. Chem. Miner.*, **46**, 839-843.