

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт наук о Земле

ШАГОВА Анастасия Кирилловна

Выпускная квалификационная работа

***Спектроскопические особенности и высокотемпературная
кристаллохимия минералов надгруппы гадолинита и группы
стильномелана***

Уровень образования: магистратура

Направление: 05.04.01 «Геология»

Основная образовательная программа: ВМ.5833.2021 «Структурная минералогия и
материаловедение»

Научный руководитель:
доцент каф. минералогии СПбГУ,
к. г.-м. н., Олег Сергеевич Верещагин

Рецензент:
научный сотрудник ИХС РАН,
к.х.н., Валентина Анатольевна Юхно

Санкт-Петербург

2023

Аннотация

В ходе данной работы были изучены две группы минералов, обладающие слоистым мотивом структуры, с целью получения информации об их спектроскопических особенностях и высокотемпературном поведении.

Минералы группы стильпномелана присутствуют как второстепенные или породообразующие в слабометаморфизованных марганцевых осадочных породах. За счет схожести химического состава для их надежной идентификации требуется использовать комплекс методов, одним из которых может являться Рамановская спектроскопия. В ходе работы получены Рамановские спектры семи минеральных видов, для четырех из них впервые. Показано, что форма и положения пиков в интервалах $85-1200\text{ см}^{-1}$ и $3300-3800\text{ см}^{-1}$ позволяют надежно определить минеральные виды. Показано, что изучаемые минералы стабильны до температур $150-350\text{ }^{\circ}\text{C}$ в зависимости от минерального вида, что согласуется с предполагаемыми температурами метаморфизма, при которых образуются данные минералы. Помимо этого, получены оптические характеристики и спектроскопические данные для нового слоистого силиката из группы стильпномелана – каюповаита

Минералы надгруппы гадолинита широко распространены в качестве второстепенных и аксессуарных в гранитах, щелочных пегматитах и скарнах, и являются потенциальным источником редкоземельных элементов. Данная группа объединяет минералы различного химического состава: бериллосиликаты, боросиликаты, арсенаты, фосфаты. В ходе работы было показано, что фосфатные и арсенатные минералы надгруппы гадолинита имеют наибольшее термическое расширение и устойчивы в наименьшем диапазоне температур (до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$), в то время как бериллосиликатные минералы надгруппы гадолинита имеют меньшие коэффициенты термического расширения, но стабильны до более высоких температур ($900-1000\text{ }^{\circ}\text{C}$). Боросиликатные минералы надгруппы гадолинита претерпевают необратимый реконструктивный фазовый переход в диапазоне температур $700-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ и имеют промежуточные значения коэффициентов термического расширения между бериллосиликатами и фосфатами/арсенатами.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Аннотация.....	2
ВВЕДЕНИЕ.....	4
МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ	6
I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	9
I.1. Минералы группы стильпномелана	9
I.1.1. Геологические условия нахождения	10
I.1.2. Кристаллохимические особенности	16
I.1.2.1. Сравнительный анализ структур	16
I.1.2.2. Особенности химического состава.....	22
I.1.3. Оптические и физические свойства	25
I.1.4. Особенности Рамановской и инфракрасной спектроскопии	27
I.2. Минералы надгруппы гадолинита.....	30
I.2.1. Геологические условия нахождения	31
I.2.2. Кристаллохимические особенности	36
I.2.2.1. Общая характеристика структуры.....	36
I.2.2.2. Особенности химического состава.....	41
I.2.2.3. Термическое поведение и термическое расширение.....	44
I.2.3. Оптические и физические свойства	47
I.2.4. Особенности Рамановской и инфракрасной спектроскопии	49
II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	53
II.1. Объекты исследования.....	53
II.1.1 Минералы группы стильпномелана.....	53
II.1.2 Минералы надгруппы гадолинита	55
II.2. Методы исследования	56
II.2.1. Электронная микроскопия и микроанализ	56
II.2.2. Рентгеноструктурный анализ	57
II.2.3. Рамановская спектроскопия	57
III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	58
III.1. Минералы группы стильпномелана	58
III.1.1 Элементный состав минералов группы стильпномелана	58
I.2. Рамановская спектроскопия минералов группы стильпномелана	65
III.2. Минералы надгруппы гадолинита	78
III.2.1 Элементный состав минералов надгруппы гадолинита	78
III.2.2. Рентгеноструктурный анализ и термическое поведение структур минералов надгруппы гадолинита.....	83
III.2.3. Рамановская спектроскопия минералов надгруппы гадолинита	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	108
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ	110
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	111
Приложение 1. Список объектов исследования и примененных к ним методов изучения	119
Приложение 2. Термическое поведение структур минералов надгруппы гадолинита	120

ВВЕДЕНИЕ

Марганецсодержащие слоистые силикаты составляют большую группу, включающую 35 минеральных видов (Комиссия по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (CNNMC IMA)). Некоторые из них (стильпноелан, парсеттенсит, баннистерит и другие), широко распространены по всему миру и встречаются в слабометаморфизованных богатых марганцем породах (Eggleton and Chappell, 1978; Брусницын, 2015; Brusnitsyn et al., 2017), где они выступают как второстепенные или акцессорные минералы. Несмотря на то, что некоторые из этих минералов известны с конца XIX – начала XX века, их быстрая, локальная и точная диагностика остается затруднительной ввиду схожести химического состава и порошковых рентгенограмм. Рамановская спектроскопия зарекомендовала себя как современный, простой в исполнении и неразрушающий метод для идентификации слоистых силикатов. Анализ литературных данных показал, что спектры комбинационного рассеяния получены всего для трех минералов этой группы (Kuebler, 2013, Ruiz-Galende et al., 2019, база RRUFF).

Среди боро- и бериллосиликатов известно 112 минеральных видов (CNNMC IMA). Надгруппа гадолинита содержит 14 минералов, многие из которых известны с XIX века (Klaproth, 1802) и исторически важны для промышленности и развития технологий. Датолит является сырьем на бор, гадолинит-(Y) послужил материалом для открытия Y, а другие минералы данной группы могут с развитием технологий послужить источником редкоземельных элементов (лантаноидов и Y). Многие из этих минералов широко распространены в качестве второстепенных и акцессорных в гранитах, щелочных пегматитах и скарнах (Holtstam and Andersson, 2007, Волошин и др., 2002).

Обе группы минералов объединяет слоистый мотив структуры. Изучение высокотемпературного поведения слоистых материалов является возможностью лучше изучить их свойства и закладывает основу для их дальнейшего применения. Нехватка структурных данных и трудности в диагностике слоистых марганецсодержащих силикатов привел к тому, что их термическое поведение прежде не изучалось, в то время как многие минералы из группы гадолинита уже охарактеризованы (Tarney et al., 1973, Perchiazzi et al., 2004, Goryainov et al., 2015, Krzhizhanovskaya et al., 2018, Gorelova et al., 2021, Gorelova et al., 2020, Gorelova et al., 2023).

Объектами исследования послужили образцы марганецсодержащих слоистых силикатов (парсеттенсит, баннистерит, стильпноелан, каоповаит, миддендорфит и ганофиллит) из месторождений России (Южно-Файзулинское, Кызыл-Таш, Дальнегорское, Кукисвумчоррское), Казахстана (Ушкатын-III), Австралии (Брокен Хиллз) и Швеции (Харстиген), а также образцы минералов надгруппы гадолинита (минасжерайсит-(Y),

дрюгманит, гомилит, бергслагит, датолит) из месторождений России (Дальнегорское), Норвегии (Лангесундфьорд), Швеции (Лонгбан), Бразилии (Ягуарасу) и Бельгии (Ричелле).

Целью данной магистерской выпускной квалификационной работы является получение новых данных о спектроскопических особенностях и высокотемпературном поведении минералов надгруппы гадолинита и группы стильпномелана. Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- Систематизировать информацию о геологических условиях нахождения, физических свойствах и кристаллохимических особенностях минералов надгруппы гадолинита и группы стильпномелана;
- Изучить химический состав исследуемых образцов;
- Получить Рамановские спектры образцов при комнатной температуре;
- Изучить высокотемпературное поведение и стабильность минералов надгруппы гадолинита (датолит, гомилит, минасжерайсит-(Y), бергслагит) и минералов группы стильпномелана (каюповаит, баннистерит, парсеттенсит).
- Сопоставить полученные новые экспериментальные данные с ранее опубликованными и сделать выводы о характере температурных деформаций и влиянии химического состава на стабильность рассматриваемых групп минералов.

Работа выполнена на кафедрах кристаллографии и минералогии СПбГУ с использованием аналитических возможностей ресурсных центров СПбГУ («Рентгендифракционные методы исследования», «Геомодель», «Оптические и лазерные методы исследования», «Центр микроскопии и микроанализа»).

Автор выражает благодарность доценту кафедры минералогии СПбГУ, к.г.-м.н., О. С. Верещагину за научное руководство и поддержку, старшему преподавателю кафедры кристаллографии СПбГУ к.г.-м.н. Л. А. Гореловой за неоценимую помощь, профессору кафедры минералогии СПбГУ, д.г.-м.н., А. И. Брусницыну за предоставленные образцы и выполненный термогравиметрический анализ образцов, профессору кафедры минералогии МГУ, член.-кор. РАН, д.г.-м.н., И. В. Пекову и сотруднику минералогического музея им. А. Е. Ферсмана А. В. Касаткину за предоставленные образцы. Также автор благодарит сотрудников РЦ СПбГУ: к.ф.-м.н., В. Н. Бочарова, к.г.-м.н., О. Г. Бубнову, Н. С. Власенко, к.ф.-м.н., Д. В. Панькина за помощь в работе на оборудовании ресурсных центров, и весь коллектив кафедр кристаллографии и минералогии.

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

Ниже приведен список минералов, упоминаемых в данной работе, и сокращений, используемых в тексте и в иллюстрациях.

Таблица 1. Минералы, упоминаемые в данной работе

Минерал	Формула	Сокращение, если используется (Warr, 2021)
Аксинит-(Mn)	$\text{Ca}_4\text{Mn}^{2+}_2\text{Al}_4(\text{B}_2\text{Si}_8\text{O}_{30})(\text{OH})_2$	
Аллеганит	$\text{Mn}^{2+}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$	
Алланит	$(\text{Ca},\text{Ce})_2(\text{Al},\text{Fe}^{2+},\text{Fe}^{3+})_3(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)\text{O}(\text{OH})$	Aln
Альбит	$\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	
Амазонит	$\text{K}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$	
Амбглигонит	$\text{LiAl}(\text{PO}_4)$	
Анальцим	$\text{Na}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)\cdot\text{H}_2\text{O}$	
Англезит	PbSO_4	
Апофиллит	$(\text{K},\text{Na})\text{Ca}_4(\text{Si}_8\text{O}_{20})(\text{F},\text{OH})\cdot 8\text{H}_2\text{O}$	
Армбрустерит	$\text{K}_5\text{Na}_6\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{2+}_{14}(\text{Si}_9\text{O}_{22})_4(\text{OH})_{10}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Баннистерит	$(\text{Ca},\text{K},\text{Na})(\text{Mn}^{2+},\text{Fe}^{2+})_{10}(\text{Si},\text{Al})_{16}\text{O}_{38}(\text{OH})_8\cdot n\text{H}_2\text{O}$	Ban
Барит	$\text{Ba}(\text{SO}_4)$	Brт
Бастнезит-(Ce)	$\text{Ce}(\text{CO}_3)\text{F}$	
Бементит	$\text{Mn}_7\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_8$	
Берилл	$\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$	
Бериллонит	$\text{NaBe}(\text{PO}_4)$	
Браунит	$\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_6(\text{SiO}_4)_8$	
Вестманландит-(Ce)	$\text{Ce}_3\text{CaMg}_2\text{Al}_2\text{Si}_5\text{O}_{19}(\text{OH})_2\text{F}$	
Виллемит	Zn_2SiO_4	
Виноградовит	$\text{Na}_4\text{Ti}_4(\text{Si}_2\text{O}_6)_2[(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}]\text{O}_4(\text{H}_2\text{O},\text{Na},\text{K})_3$	
Волластонит	CaSiO_3	
Гагeit	$\text{Mn}_{21}(\text{Si}_4\text{O}_{12})_2\text{O}_3(\text{OH})_{20}$	
Гадолинит-(Ce)	$\text{Ce}_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{O}_2$	
Гадолинит-(Nd)	$\text{Nd}_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{O}_2$	
Гадолинит-(Y)	$\text{Y}_2\text{Fe}^{2+}\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{O}_2$	
Галенит	PbS	
Ганофиллит	$(\text{K},\text{Na})_x\text{Mn}^{2+}_6(\text{Si},\text{Al})_{10}(\text{O})_{24}\text{OH}_4\cdot n\text{H}_2\text{O}$ (x = 1-2; n = 7-11)	Gnp
Гаусманит	$\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}_2\text{O}$	
Геденбергит	$\text{CaFe}^{2+}\text{Si}_2\text{O}_6$	Hd
Гематит	Fe_2O_3	
Герсдорфит	NiAsS	
Гидроксилапатит	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	
Гизенгерит	$\text{Fe}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Гомилит	$\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{O}_2$	
Гроссуляр	$\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)$	
Данбурит	$\text{CaB}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	
Датолит	$\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$	
Долласейт-(Ce)	$\text{CaCe}(\text{Mg}_2\text{Al})(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{SiO}_4)\text{F}(\text{OH})$	
Зусманит	$\text{K}(\text{Fe},\text{Mg},\text{Mn})_{13}(\text{Si},\text{Al})_{18}\text{O}_{42}(\text{OH})_{14}$	
Кальцит	$\text{Ca}(\text{CO}_3)$	Cal
Канкринит	$(\text{Na},\text{Ca},\square)_8(\text{Al}_6\text{Si}_6)\text{O}_{24}(\text{CO}_3,\text{SO}_4)_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
Кариопилит	$(\text{Mn}^{2+})_3(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$	Cpl
Касситерит	SnO_2	
Каюповаит	$\text{Na}_2\text{Mn}_{10}[(\text{Si}_{14}\text{Al}_2)\text{O}_{38}(\text{OH})_8]\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Kayu
Кварц	SiO_2	Qz
Клинохлор	$(\text{Mg},\text{Mn})_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$	
Коркит	$\text{PbFe}_3(\text{PO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})_6$	
Кристобалит	SiO_2	
Ксенотим-(Y)	$\text{Y}(\text{PO}_4)$	

Минерал	Формула	Сокращение, если используется (Warr, 2021)
Кумбсит	$KMn^{2+}_{13}(Si,Al)_{18}O_{42}(OH)_{14}$	
(Mn)-куммингтонит	$\square Mg_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	
Лабунцовит-(Mn)	$Na_4K_4(Mn^{2+})_2TiO_8(Si_4O_{12})_4(OH)_4 \cdot 10-12 H_2O$	
Лампрофиллит	$(SrNa)Ti_2Na_3Ti(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2$	
Ленниленапеит	$K_7(Mg,Mn^{2+},Fe^{2+},Zn)_{48}(Si,Al)_{72}(O,OH)_{216} \cdot 16H_2O$	
Лопарит-(Ce)	$(Na,REE)_2Ti_2O_6$	
Магнетит	$FeFe_2O_4$	
Манганоберцелиит	$(NaCa_2)Mn^{2+}_2(AsO_4)_3$	
Манганонауказит	$Na_6Mn^{2+}Al_4Si_8O$	
Мелифанит	$Ca_4(Na,Ca)_4Be_4AlSi_7O_{24}(F,O)$	
Миддендорфит	$K_3Na_2Mn_5Si_{12}(O,OH)_{36} \cdot 2H_2O$	Mdd
Микроклин	$K(AlSi_3O_8)$	
Миларит	$K_2Ca_4Al_2Be_4Si_{24}O_{60} \cdot H_2O$	
Минасжерайсит-(Y)	$Y_2CaBe_2Si_2O_8O_2$	
Молибденит	MoS_2	
Мусковит	$KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	
Нарсарсукиит	$Na_2(Ti,Fe^{3+})Si_4(O,F)_{11}$	
Натролит	$Na_2(Si_3Al_2)O_{10} \cdot 2H_2O$	
Неленит	$Mn^{2+}_{16}As^{3+}_3(Si_{12}O_{30})O_{36}(OH)_{17}$	
Нефелин	$Na_3K(Al_4Si_4O_{16})$	
Окаямалиит	$Ca_2B_2SiO_7$	
Ортоклаз	$K(AlSi_3O_8)$	
Парсеттенсит	$(K,Na,Ca)_{7.5}(Mn,Mg)_{49}Si_{72}O_{168}(OH)_{50} \cdot nH_2O$	Psn
Пектолит	$NaCa_2(Si_3O_8)(OH)$	
Пеннантит	$Mn^{2+}_5Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_8$	
Пирит	FeS_2	
Пироморфит	$Pb_5(PO_4)_3Cl$	
Пиросмалиит	$Mn^{2+}_8Si_6O_{15}(OH,Cl)_{10}$	
Пирофанит	$MnTiO_3$	Pph
Пренит	$Ca_2Al(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	
Родонит	$CaMn_4(Si_5O_{15})$	Rdn
Родохрозит	$Mn(CO_3)$	Rds
Рихтерит	$Na(NaCa)Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$	
Свабит	$Ca_5(AsO_4)_3F$	
Сонолит	$Mn^{2+}_9(SiO_4)_4(OH)$	
Спессаргин	$Mn_3Al_2(SiO_4)$	Sps
Стильпноделан	$(K,Ca,Na)(Fe,Mg,Al)_8(Si,Al)_{12}(O,OH)_{36} \cdot nH_2O$	Stp
Сфалерит	ZnS	
Танеямалиит	$(Na,Ca)(Mn^{2+},Mg,Fe^{3+},Al)_{12}Si_{12}(O,OH)_{44}$	
Тамаит	$(Ca,K,Na)_xMn_6(Si,Al)_{10}O_{24}(OH)_4 \cdot nH_2O (x = 1-2; n = 7-11)$	
Тефроит	$Mn^{2+}_2(SiO_4)$	
Тилазит	$CaMg(AsO_4)F$	
Титанит	$CaTi(SiO_4)O$	
Топаз	Al_2SiO_4F	
Торит	$Th(SiO_4)$	
Тремолит	$\square Ca_2(Mg_{5.0-4.5}Fe^{2+}_{0.0-0.5})Si_8O_{22}(OH)_2$	
Фергюсонит-(Y)	$Y(NbO_4)$	
Флюорит	CaF_2	
Фосфосидерит	$Fe(PO_4) \cdot 2H_2O$	
Франклинит	$(Zn,Mn)Fe_2O_4$	
Франклинфилит	$(K,Na)_4(Mn^{2+},Zn,Mg)_{48}(Si,Al)_{72}(O,OH)_{216} \cdot 6H_2O$	
Фриделит	$Mn^{2+}_8Si_6O_{15}(OH,Cl)_{10}$	
Фтор-апатит	$Ca_5(PO_4)_3(F)$	
Фторбритолит-(Ce)	$(Ce,Ca)_5(SiO_4)_3F$	
Хинганит-(Ce)	$Ce_2\square Be_2Si_2O_8(OH)_2$	
Хинганит-(Y)	$Y_2\square Be_2Si_2O_8(OH)_2$	
Хинганит-(Yb)	$Yb_2\square Be_2Si_2O_8(OH)_2$	

Минерал	Формула	Сокращение, если используется (Warr, 2021)
Цельзиан	$BaAl_2Si_2O_8$	
Циркон	$ZrSiO_4$	
Шаллерит	$Mn^{2+}_{16}As^{3+}_3Si_{12}O_{36}(OH)_{17}$	
Широцулит	$KMn^{2+}_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$	
Эгглетонит	$(Na,K,Ca)_xMn_6(Si,Al)_{10}O_{24}(OH)_4 \cdot nH_2O$ ($x = 1-2$; $n = 7-11$)	
Эвксенит-(Y)	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	
Эгирин	$NaFe^{3+}Si_2O_6$	

Также в тексте употребляются следующие сокращения:

1. РЦ СПбГУ – ресурсный центр Санкт-Петербургского государственного университета;
2. изм. – измеренный;
3. выч. – вычисленный;
4. КТР – коэффициенты термического расширения;
5. ИК – инфракрасный.

I. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

I.1. Минералы группы стильпномелана

На данный момент известно (Комиссия по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (CNNMC IMA)) 35 Mn-содержащих слоистых силикатов, имеющих в структуре катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и Ba^{2+} . Внутри этой группы на основе сходства дифракционных картин и химического состава выделена изучаемая подгруппа (таблица 2). Согласно номенклатуре, предложенной в работе Hawthorne et al., 2018, изучаемые слоистые силикаты относятся к двуслойным слоистым силикатам со смешанными сетками.

Таблица 2. Кристаллохимические формулы изучаемых Mn-содержащих слоистых силикатов

№	Название	Формула	Ссылка
1	Армбрустерит	$\text{K}_5\text{Na}_6\text{Mn}^{3+}\text{Mn}^{2+}_{14}(\text{Si}_9\text{O}_{22})_4(\text{OH})_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Yakovenchuk et al., 2007
2	Баннистерит	$(\text{Ca}, \text{K}, \text{Na})(\text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+})_{10}((\text{Si}, \text{Al})_{16}\text{O}_{38})(\text{OH})_8 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Heaney and Post, 1992
3	Ганофиллит	$(\text{K}, \text{Na})_x\text{Mn}^{2+}_6((\text{Si}, \text{Al})_{10}\text{O}_{24})(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-2$; $n = 7-11$)	Eggletton and Guggenheim, 1986
4	Каюповаит	$\text{Na}_2\text{Mn}_{10}((\text{Si}_{14}\text{Al}_2)\text{O}_{38})(\text{OH})_8 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Vereshchagin et al., 2022
5	Ленниленапеит	$\text{K}_7(\text{Mg}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn})_{48}((\text{Si}, \text{Al})_{72}(\text{O}, \text{OH})_{216}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	Dunn et al., 1984
6	Миддендорфит	$\text{K}_3\text{Na}_2\text{Mn}_5(\text{Si}_{12}(\text{O}, \text{OH})_{36}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Пеков и др., 2006
7	Парсеттенсит	$(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{7.5}(\text{Mn}, \text{Mg})_{49}(\text{Si}_{72}\text{O}_{168})(\text{OH})_{50} \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Eggletton and Guggenheim, 1994
8	Стильпномелан	$(\text{K}, \text{Ca}, \text{Na})(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Al})_8((\text{Si}, \text{Al})_{12}(\text{O}, \text{OH})_{36}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Eggletton and Bailey, 1971
9	Тамаит	$(\text{Ca}, \text{K}, \text{Na})_x\text{Mn}_6((\text{Si}, \text{Al})_{10}\text{O}_{24})(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-2$; $n = 7-11$)	Matsubara et al., 2000
10	Франклинфилит	$(\text{K}, \text{Na})_4(\text{Mn}^{2+}, \text{Zn}, \text{Mg})_{48}((\text{Si}, \text{Al})_{72}(\text{O}, \text{OH})_{216}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Dunn et al., 1992
11	Эгглетонит	$(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_x\text{Mn}_6((\text{Si}, \text{Al})_{10}\text{O}_{24})(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($x = 1-2$; $n = 7-11$)	Peacor et al., 1984

1.1.1. Геологические условия нахождения

Рассматриваемые минералы являются второстепенными и аксессуарными минералами марганцевых пород, распространенными в России и в мире (рисунок 1). Преимущественно минералы приурочены к метаморфическим и скарновым породам; на Урале парсеттенсит чаще всего связан с вулканогенно-осадочными оксидно-карбонатно-силикатными породами; миддендорфит и армбрустерит были найдены в позднегидротермальных парагенезисах ультращелочных пегматитов.

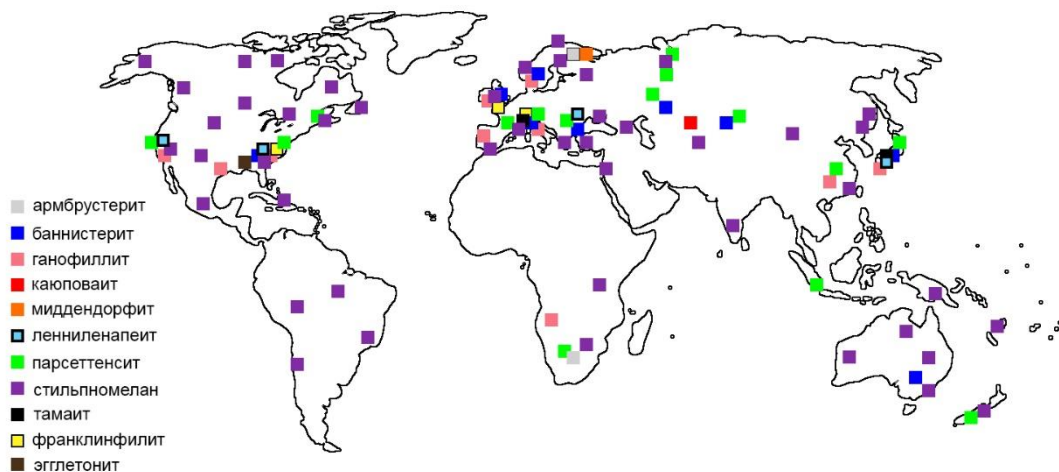


Рисунок 1. Распространенность изучаемой группы марганцевых слоистых силикатов.

На некоторых геологических объектах рассматриваемые минералы встречаются совместно. Например, на месторождении Франклин, Нью-Джерси, США (ганофиллит (Larsen, Shannon, 1924), франклинфилит (Dunn et al., 1992), баннистерит (Dunn et al., 1981) и ленниленапеит (Dunn et al., 1984)) и Отаго, Южный остров, Новая Зеландия (стильномелан (Brown, 1967) и парсеттенсит (Sameshima, Kawachi, 1991)). Также примечательны месторождения Южного Урала, где зачастую парсеттенсит является второстепенным или породообразующим минералом и может ассоциировать с баннистеритом (Биккуловское и Кожаевское месторождения (Brusnitsyn et al, 2017)). На Парнокском месторождении стильномелан и парсеттенсит установлены совместно (Брусницын, 2015).

Армбрустерит $K_5Na_6Mn^{3+}Mn^{2+}_{14}(Si_9O_{22})_4(OH)_{10} \cdot 4H_2O$ впервые установлен в тонкой (≤ 10 см в ширину и 2 м протяженностью) канкринит-эгирин-микроклиновой жиле в ийолит-уртитах, подстилающих апатитовую линзу на месторождении Кукисвумчорр, Хибинь (Кировский рудник, горизонт +252 м). Большая часть жилы сложена агрегатом эгирина и микроклина с лампрофиллитом, сфалеритом и галенитом. В осевой части находится канкринитовая зона, иногда заполненная кальцитом, также в этой зоне отмечаются натролит, пектолит, виноградит и молибденит. Армбрустерит кристаллизуется на микроклине, канкрините, пектолите. Этот минерал темно-красно-коричневый, формирует слабо ограниченные кристаллы (≤ 1 мм) или агрегаты сферолитов (≤ 8 мм в диаметре), состоящие из

таблитчатых кристаллов (Yakovenchuk et al., 2007). Также армбрустерит установлен в ядрах каверн брекчии Волхаакор на месторождении Брюс, Южная Африка (Moore and Clague, 2011).

Баннистерит $(Ca,K,Na)(Mn^{2+},Fe^{2+})_{10}(Si,Al)_{16}O_{38}(OH)_8 \cdot nH_2O$ обнаружен в метаморфических породах. Впервые он установлен на месторождении Франклин, Нью-Джерси, США (Dunn et al., 1981) в ассоциации с кальцитом, баритом, родонитом, сфалеритом, кварцем, Zn-амфиболом, бементитом, кариопилитом. Баннистерит образует широкие пластинки (до 6 см) темно-коричневого цвета. Другим местом находки баннистерита является Цинк Корпорейшен, Брокен Хиллз, Австралия. На этом месторождении он находится в ассоциации с кварцем, родонитом и апофиллитом в виде скоплений пластинчатых кристаллов в жиле (Plimer, 1977). В Японии баннистерит установлен на месторождении Ивайзава, префектура Сайтама в сростках с танеямалитом в ассоциации с кариопилитом, кварцем, гематитом, браунитом, родохрозитом, кальцитом, пиритом, альбитом и киноварью (Matsubara, 1981). В России баннистерит установлен на месторождениях Южного Урала: Кожаевском (Brusnitsyn, 2010), Биккуловском (Брусницын и др., 2009), Кызыл-Таш (Brusnitsyn, 2010), а также Бородулинском и Кургановском (Центральный Урал) (Брусницын, 1998, Сустанов и др., 1997). На Биккуловском месторождении баннистерит является аксессуарным минералом и встречается в составе марганцовистых туффигов с парсеттенситом, пумпеллитом и эпидотом (Брусницын и др., 2009). На Бородулинском месторождении баннистерит находится в ассоциации с родонитом, спессартином, кварцем, кальцитом, рутилом, пиритом и пирротинном, а также бементитом и неонокитом (Брусницын, 1998). На Кургановском месторождении баннистерит находится в ассоциации с родохрозитом и кварцем, он слагает отдельные небольшие (до 2-3 мм) прожилки, рассекающие родохрозитовые агрегаты. Минерал представлен таблитчатыми кристаллами, размером от 1-3 до 20-30 мм в длину при толщине до 3 мм (Сустанов и др., 1997).

Ганофиллит $(K,Na)_xMn^{2+}_6((Si,Al)_{10}O_{24})(OH)_4 \cdot nH_2O$ ($x = 1-2$; $n = 7-11$) установлен в основном в метаморфических породах. Среди месторождений можно отметить Харстиген, Пайсберг, Швеция (голотипная локация, Hamberg, 1890), Беналт и Нант, Карнарвоншир, Уэльс (Smith and Bannister, 1948), Франклин, Нью-Джерси, США (Larsen and Shannon, 1924), Санпо, префектура Эхиме и Матсуо, Ниро и Ананай, префектура Коши, Япония (Nakagawa et al., 2009) и Ир-Нимийское месторождение, Тугуро-Чумиканский район, Хабаровский край, Россия (Чухров, 1992). Чаще всего ганофиллит образует удлиненные игольчатые призматические или таблитчатые коричневые кристаллы размером 1-2 мм. На месторождении Харстиген ганофиллит находится в друзах вместе с кальцитом, баритом, гранатом, Mn-флогопитом, магнетитом, гематитом, родонитом, тефроитом и рихтеритом. На месторождениях Нант и Беналт он формирует тонкие секущие рудные тела прожилков в ассоциации с пеннантитом, кальцитом, бементитом. На месторождении Франклин в ассоциации присутствует родонит. На

Ир-Нимийском месторождении ганофиллит находится в виде пятнистых или прожилковых скоплений в ассоциации с баритом, гаусманитом и родохрозитом.

Каюповаит $\text{Na}_2\text{Mn}_{10}((\text{Si}_{14}\text{Al}_2)\text{O}_{38}(\text{OH})_8)\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ установлен только в одном месторождении – Ушкатын-III, Центральный Казахстан (Vereshchagin et al., 2022). На этом месторождении он образует пластинчатые агрегаты и находится в ассоциации с гематитом, браунитом, кварцем, родонитом и родохрозитом.

Ленниленапеит $\text{K}_7(\text{Mg}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Zn})_{48}(\text{Si}, \text{Al})_{72}(\text{O}, \text{OH})_{216}\cdot 16\text{H}_2\text{O}$ был впервые обнаружен в шахте Франклин, Нью-Джерси, США, где он встречается в виде небольших (до 5 мм) сростков копьевидных кристаллов в ассоциации с неленитом, Mn-куммингтонитом, франклинитом и виллемитом. Кристаллы ленниленапеита коричневые, иногда светло-зеленые (Dunn et al., 1984).

Миддендорфит $\text{K}_3\text{Na}_2\text{Mn}_5\text{Si}_{12}(\text{O}, \text{OH})_{36}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Пеков и др., 2006) установлен исключительно в пегматитовом теле «Илеритовое» в Кукисвумчоррском апатитовом месторождении (Хибинский массив, Россия). Миддендорфит – темно-оранжевый прозрачный минерал, встречающийся в виде ромбовидных или восьмиугольных пластинок и табличек. Агрегаты находятся на стенках каверн в ассоциации с флюоритом и натролитом или же вырастают в кальцит вместе с нарсарсукитом и лабунцовитом-(Mn).

Парсеттенсит $(\text{K}, \text{Na}, \text{Ca})_{7.5}(\text{Mn}, \text{Mg})_{49}\text{Si}_{72}\text{O}_{168}(\text{OH})_{50}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ установлен в основном в слабометаморфизованных марганцевых рудах: Валь д'Эрр, Граубюнден, Швейцария (голотипная локация, Eggleton and Guggenheim, 1994), Гамбатеца, Кьявари, Италия (Eggleton and Guggenheim, 1994), Отаго, Южный Остров, Новая Зеландия (Sameshima and Kawachi, 1991), Нода-Тамагава и Кумахата в Японии (Ozawa et al., 1986). На месторождении Отаго парсеттенсит также встречается в сростках с кварцем и родонитом. Эти сростки кристаллов имеют диаметр 0.1-0.3 мм и встречаются в ассоциации с кутногоритом, кальцитом, спессартином, апатитом, кариопилитом, кумбситом, родонитом, кварцем. В Казахстане он установлен на месторождении Ушкатын-III (Каюпова, 1974) в виде сплошных скоплений мелких чешуек розовато-красного цвета в прожилках других марганцевых минералов (в том числе бементита и родонита), но чистой мономинеральной фракции отобрано не было (Каюпова, 1974). В России парсеттенсит широко распространен на Урале: минерал установлен на месторождениях Южного Урала: Кызыл-Таш (Брусницын и др., 1999), Кожаевское (Семкова и др., 2002), Уразовское (Брусницын, 2013), Южное и Северное Файзулинское (Брусницын, 2009, Brusnitsyn, 2010), Биккуловское (Брусницын и др., 2009), Казган-Таш (Брусницын и Нестеров, 2006), Кусимовское (Брусницын, 2009), а также на Парнокском (Полярный Урал) (Шишкин и Герасимов, 1995). На месторождении Кызыл-Таш он встречается в ассоциации с родонитом, кварцем, кальцитом, кариопилитом, аксинитом-(Mn), Mn-мусковитом и гранатом в двух генерациях: ранний парсеттенсит образует

криптозернистые спутанно-волокнистые желтовато-коричневые агрегаты, в составе которых присутствуют также микроскопические изометричные зерна родонита, граната, кварца и кальцита. Такие агрегаты слоистые и линзовидные обособления в кварц-родонитовой породе, размерами 0.5-2.5 см по мощности при длине до 15-20 см. Вторая генерация парсеттенсита представлена сноповидными и радиально-лучистыми скоплениями тонкопластинчатых кристаллов. На месторождении Кожаевское парсеттенсит как второстепенный минерал встречается в родонитовых породах в ассоциации с баннистеритом, кумбситом, кварцем, гематитом, пирофанитом, манганаксинитом, родонитом, спессартином, родохрозитом и апатитом (Семкова и др., 2002, Брусницын, 2013). Схожая ассоциация на Уразовском месторождении, но на нем парсеттенсит приурочен к кальцит-кариопилит-родонитовой ассоциации: в ней дополнительно присутствуют эпидот и пьомонтит, кариопилит и барит, но отсутствуют баннистерит, кумбсит, спессартин, родохрозит и апатит (Брусницын, 2013). На Южно-Файзулинском месторождении парсеттенсит встречается как второстепенный минерал в родохрозит-пироксмангитовой, родохрозит-пироксмангит-кварцевой и пироксмангит-кариопилит-кварцевых ассоциациях окисдно-карбонатно-силикатных пород, также как аксессуарный в гематит-браунит-кварцевых породах (Брусницын, 2013). На Биккуловском месторождении в составе вулканогенно-осадочных марганцевых пород в ассоциации с парсеттенситом встречаются широцуллит, пумпеллиит-(Mn), марганцевый эпидот, кварц, андрадит, кальцит, кариопилит, йонгансенит, титанит, гематит и магнетит. Сrostки широцуллита и парсеттенсита формируют спутанно- или параллельно-волокнистые агрегаты размером до 2 мм в поперечнике (Брусницын и Нестеров, 2006). На месторождении Казган-Таш парсеттенсит является одним из наиболее характерных второстепенных минералов, наряду с якобситом, пироксмангитом, шамозитом, а также гематитом, тефроитом, андрадитом, эпидотом, родонитом, кариопилитом и кальцитом в качестве главных (Брусницын, 2013). На Кусимовском месторождении парсеттенсит установлен как второстепенный минерал в составе браунит-родонитовых линзовидных обособлений (Брусницын, 2013). На Парноксом месторождении парсеттенсит встречается со стильпномеланом, родонитом, тефроитом, бементитом и гагеитом (Шишкин и Герасимов, 1995).

Стильпномелан $(K,Ca,Na)(Fe,Mn,Mg,Al)_8(Si,Al)_{12}(O,OH)_{36} \cdot nH_2O$ – самый распространенный минерал из всех рассматриваемых. В основном, он встречается в низкотемпературных метаморфических (зеленосланцевая фация метаморфизма) и метасоматических породах. Чаще всего он представляет собой радиально-лучистые агрегаты или отдельные жилы, может являться породообразующим (Чухров, 1992). В ассоциации с ним, чаще всего, находятся кварц, хлорит, эпидот, марганцевые гранаты, альбит, амфиболы и мусковит, иногда биотит. Голотипной локацией является Долни Удолни, Злати Горы, Чехия (Hutton, 1938). Из месторождений в Северной Америке можно упомянуть Сен Жуан Батиста,

Калифорния (Hutton, 1956), Таконик Рэндж, западно-центральный Вермонт (Zen, 1960) и Кайюна, Миннесота (Blake, 1965) в США и Сен-Пьер-де-Брутон и Робертсонвилль в Канаде (Feininger, 1984). Также стильномелан встречается в западном и восточном Отаго, Новая Зеландия (Hutton, 1938, Brown, 1967), в северном Уэльсе (Hallimond, 1924), в Швейцарских Альпах (Niggli, 1956, Raumer, 1969) и на юго-востоке Северо-Шотландского нагорья (Mather and Atherton, 1965, Graham, 1976). На месторождении Мотоясу, Сикоку, Япония (Yui, 2002) стильномелан находится в ассоциации с халькопиритом и пиритом, также отмечено месторождение как зеленого, так и коричневого стильномелана на месторождении Фуджигатани в скарне в пятидесяти километрах от Хиросимы на юге острова Хонсю, Япония (Sato, 1975). На этом месторождении он встречается в виде хорошо ограненных сростков размером <0.5 см в ассоциации с кварцем, кальцитом и флюоритом. Также установлен в Карпатах (Румыния), где встречается с, помимо уже упомянутой основной ассоциации, сидеритом, анкеритом и магнетитом (Kräutner and Medesan, 1969). В России встречается на месторождениях Хейха, Сибирчатаяха, Силоваяха и в бассейне реки Сось (Пай-Хой) (Брусницын, 2010), на Парнокском месторождении (Полярный Урал) с парсеттенситом (Шишкин и Герасимов, 1995), а также на Николаевском месторождении Дальнегорской группы месторождений в Приморье (Rogulina and Sveshnikova, 2008). На Николаевском месторождении стильномелан развивается как вторичный минерал по геденбергиту в скарнах, в ассоциации также находятся кварц, кальцит, хлорит, серицит и гизенгерит (Rogulina and Sveshnikova, 2008).

Тамаит $(Ca, K, Na)_x Mn_6 (Si, Al)_{10} O_{24} (OH)_4 \cdot n H_2 O$ ($x = 1-2$; $n = 7-11$) установлен в Широмару, Окутама, Япония (Matsubara et al., 2000) в метаморфических породах. Этот минерал образует светло-коричневые таблитчатые кристаллы, слагающие прожилки до 1.5 см в толщину в ассоциации с цельзианом, Ва-ортоклазом, эгирином и грассуляром, медью и Стр-пьемонтитом.

Франклинфилит $(K, Na)_4 (Mn^{2+}, Zn, Mg)_{48} (Si, Al)_{72} (O, OH)_{216} \cdot 6 H_2 O$ был найден на месторождении Франклин, Нью-Джерси, США (Dunn et al., 1992). Минерал формирует радиально-лучистые, хорошо ограненные темно-коричневые кристаллы размером до 0.2 мм, секущие основную брекчированную массу. В ассоциации с ним находятся кальцит, фриделит, хлорит, эгирин, бементит, неленит, родонит.

Эгглетонит $(Na, K, Ca)_x Mn_6 (Si, Al)_{10} O_{24} (OH)_4 \cdot n H_2 O$ ($x = 1-2$; $n = 7-11$) установлен в небольших пегматитах и миароллах в нефелиновом сиените в Биг Рок Квори, Арканзас, США (Reacor et al., 1984). Эгглетонит образует игольчатые радиально-лучистые агрегаты вытянутых призматических темно-коричневых кристаллов размером до 1.5 мм в длину. Минеральная ассоциация – альбит, биотит, эгирин, титанит, магнетит, натролит, апофиллит, циркон, анальцим.

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки Mn-содержащих слоистых силикатов.

№	Название	Пр. гр.	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$	Z	Ссылка
1	Армбрустерит	$C2/m$	17.333	23.539	13.489	90	115.07	90	4985.4	2	Yakovenchuk et al., 2007
2	Баннистерит	$C2/c^*$	24.575	16.386	22.286	90	94.36	90	8948.2	8	Heaney and Post, 1992
3	Ганофиллит	$I2/a$	5.550	13.539	25.134	90	93.92	90	1884.2	1	Eggleton and Guggenheim, 1986
4	Каюповаит	$C2/c$	24.915	16.434	22.397	90	94.41	90	9143.7	8	Vereshchagin et al., 2022
5	Ленниленапеит	?	21.9	?						Dunn et al., 1984	
6	Миддендорфит	$P2_1/m$ или $P2_1$	12.55	5.72	26.86	90	114.04	90	1761	2	Пеков и др., 2006
7	Парсеттенсит	$C2/m$	39.1	22.84	17.95	90	135.6	90	11215.7	2	Eggleton and Guggenheim, 1994
8	Стильпноделан	$P1$	21.724	21.724	17.740	124.14	95.86	120	5074.0	6	Eggleton and Bailey, 1971
9	Тамаит	$P2_1/a$	16.64	27.11	25.35	90	98.74	90	11302.9	4	Matsubara et al., 2000
10	Франклинфилит	$P\bar{1}$ или $P1$	5.521	9.560	36.57	?				Dunn et al., 1992	
11	Эгглетонит	$A2/a$ или Aa	16.647	27.012	50.06	90	94.02	90	22455	8	Peacor et al., 1984

* Оригинальные параметры были конвертированы из установки $A2/a$ в $C2/c$

1.1.2. Кристаллохимические особенности

1.1.2.1. Сравнительный анализ структур

Параметры элементарной ячейки Mn-содержащих слоистых силикатов приведены в таблице 3. Структуры рассматриваемых минералов представлены чередованием слоев, образованных кремнекислородными тетраэдрами, и слоев, образованных катионами Mn^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , а также Na^+ (для миддендорфита и армбрустерита) в октаэдрической координации. В тетраэдрические позиции, помимо Si^{4+} , может входить Al^{3+} . При рассмотрении плоских сеток большинство тетраэдров ориентировано вершинами в положительном направлении по оси c , либо же «на наблюдателя», назовем их «нормальными» (U). Однако, часть тетраэдров ориентирована в противоположную сторону, назовем их «перевернутыми» (D).

На основе структуры и особенностей химического состава эти минералы можно разделить на четыре группы: группа ганофиллита (ганофиллит, тамаит, эгглетонит), группа стильпномелана (стильпномелан, парсеттенсит, баннистерит, ленниленапеит, франклинфилит), армбрустерит и миддендорфит (подробных данных по структуре нет, выделен на основе химических данных). Гуггенхейм и Эгглетон (Guggenheim and Eggleton, 1987) выделяют эти группы по преобладанию в структуре «островного» (группа стильпномелана) или «ленточного» (группа ганофиллита) мотива.

На данный момент структуры в базе ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) имеются для следующих пяти минералов: армбрустерита (Yakovenchuk et al., 2007), баннистерита (Heaney and Post, 1992), ганофиллита (Noe and Veblen, 1999), парсеттенсита (Eggleton and Guggenheim, 1994) и стильпномелана (Guggenheim and Eggleton, 1994). Все эти минералы относятся к двуслойным слоистым силикатам со смешанными сетками. В таблице 4 приведены сетки тетраэдров, лежащие в основе изучаемых структур, а также соотношения «нормальных» и «перевернутых» тетраэдров, согласно работе Хоторна (2018).

Таблица 4. Основные параметры сеток изучаемых слоистых силикатов (Hawthorne et al., 2018)

Минерал	Сетка в основе структуры	Соотношение u и d
Армбрустерит	$(5.6.7)_4(5.6.8)_4(5.7.8)_4(5.7^2)_4(6^2.7)_2$	$(U^5)_4(U^4D)_4(U^6)_4(U^5D^2)_4(U^4DU^2D)_2$
Баннистерит	$(5.6^2)_8(5.7^2)_4(5.6.7)_8(6^2.7)_{12}$	$(U^3D^2), (U^6), (U^2DU^2D), (U^3D^4), (U^5D^2)$
Ганофиллит	$(5.6^2)_6(5.6.7)_4(6^2.7)_{10}$	$(U^3D^2), (U^6), (U^2DU^2D), (U^6D^2)$
Парсеттенсит	$(4.5.12)_{24}(5.6^2)_{12}(6^3)_{12}(5.6.12)_{24}$	$(D^4), (U^3D^2), (U^6), (U^2D^2U^2D^2U^2D^2)$
Стильпномелан	$(5.6^2)_6(6^3)_6(5.6.8)_{24}$	$(U^3D^2), (U^6), (D^6), (U^2D^2U^2D^2)$

Плоская сетка стильпномелана (рисунок 2а) состоит из «островов» в виде правильных шестиугольников, сложенных семью правильными шестизвенными кольцами из «нормальных» тетраэдров. Эти 24 тетраэдра обеспечивают соединение между слоями октаэдров. «Острова» соединяются между собой шестью «перевернутыми» тетраэдрами в кольца. «Нормальные» и «перевернутые» тетраэдры образуют искаженные пятерные кольца (3 «нормальных», 2 перевернутых) (Eggleton, 1972).

Структура плоской сетки парсеттенсита (рисунок 2б) также построена на «островах» стильпномелана, но эти острова имеют другой характер сочленения (Eggleton and Guggenheim, 1994). Так, «перевернутые» тетраэдры в пятичленных кольцах не образуют шестерное кольцо, а соединяются попарно, образуя кольцо из четырех тетраэдров. При этом при соединении «островов» возникают кольца не восьмизвенные, а двенадцатизвенные.

Мотив структуры ганофиллита (рисунок 2в) повторяет мотив ленты пироксена (правильные шестизвенные кольца), но в структуре ганофиллита присутствуют сдвоенные «перевернутые» тетраэдры, благодаря которым сочленяются слои. С этими «перевернутыми» тетраэдрами «нормальные» образуют пятизвенные кольца, аналогичные кольцам стильпномелана (Noe and Veblen, 1999).

Баннистерит нельзя однозначно отнести ни к «островным», ни к «ленточным» типам структур, так как четыре «перевернутых» тетраэдра (рисунок 2г) не образуют полноценного шестизвенного кольца и не изолируют «острова». При этом «перевернутые тетраэдры» также не образуют и полноценных лент, как у ганофиллита (рисунок 2в) (Heaney and Post, 1992).

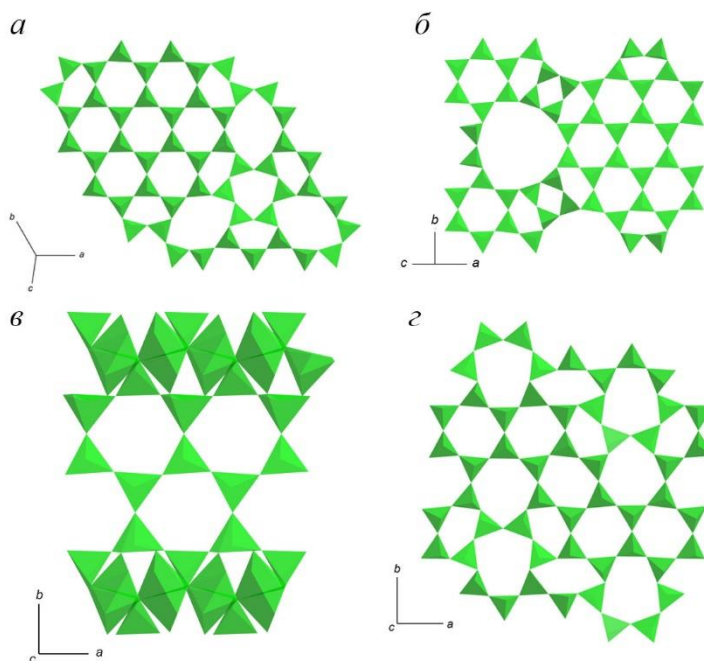


Рисунок 2. Плоские сетки из тетраэдров (SiO_4) в структурах слоистых марганцевых силикатов: а – стильпномелан (Guggenheim and Eggleton, 1994), б – парсеттенсит (Eggleton and Guggenheim, 1994), в – ганофиллит (Noe and Veblen, 1999), г – баннистерит (Heaney and Post, 1992).

Отдельно следует рассмотреть армбрустерит. Несмотря на схожесть рентгеновской картины, его плоскую сетку Яковенчук и соавторы (Yakovenchuk et al., 2007) считают наиболее похожей на сетку бементита ($\text{Mn}_7\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_8$) (рисунок 3). Бементит – это тоже марганцевый слоистый силикат, но он не является щелочным и имеет другую структуру, что четко видно по его порошковой дифракционной картине: в ней есть три крупных пика схожих интенсивностей (90, 100, 90 %), соответствующие межплоскостным расстояниям 7.25, 3.66,

3.58 Å, соответственно (Kato, 1963, Heinrich et al., 1994). Однако, именно эта сетка, в которой также присутствуют шестизвенные, восьмизвенные и пятизвенные кольца, наиболее близка сетке армбрустерита. В армбрустерите пятизвенные кольца, впрочем, образуются парами, в отличие от бементита. Важно отметить, что на элементарную ячейку для армбрустерита приходится всего одно шестизвенное кольцо, в отличие от описанных выше структур, где они составляют основу структуры.

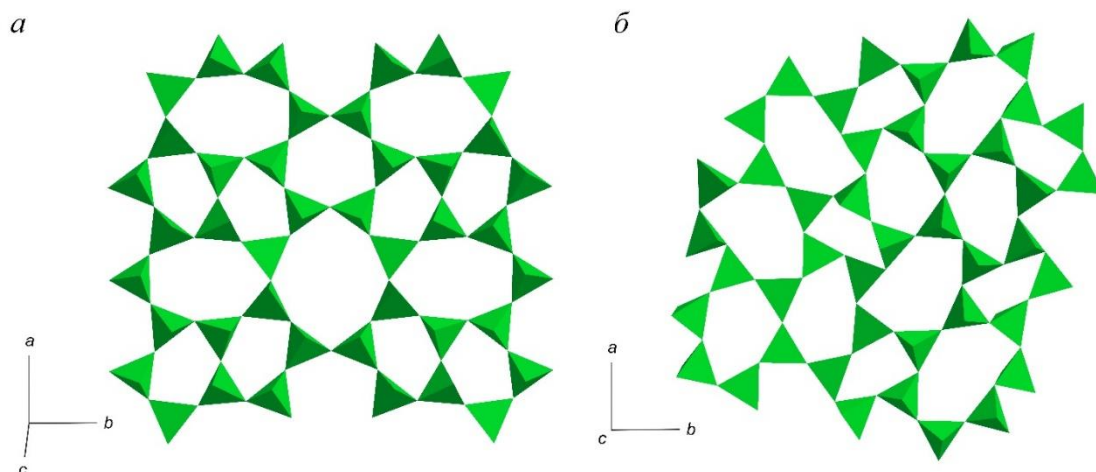


Рисунок 3. Плоские сетки из тетраэдров (SiO_4) в структурах слоистых марганцевых силикатов: *a* – армбрустерита (Yakovenchuk et al., 2007), *б* – бементита (Heinrich et al., 1994)

Если рассмотреть структуры в направлении, перпендикулярном оси *b* (рисунок 4), можно отметить, что у баннистерита, ганофиллита и армбрустерита слои октаэдров сильно гофрированы, тогда как у парсеттенсита и стильпноmelана они практически ровные. Количество пар «перевернутых» тетраэдров, соединяющих слои тетраэдров между собой, как уже было сказано выше, различно в элементарной ячейке: 2 пары у ганофиллита, 4 – у баннистерита, 6 – у стильпноmelана и армбрустерита, 12 – у парсеттенсита.

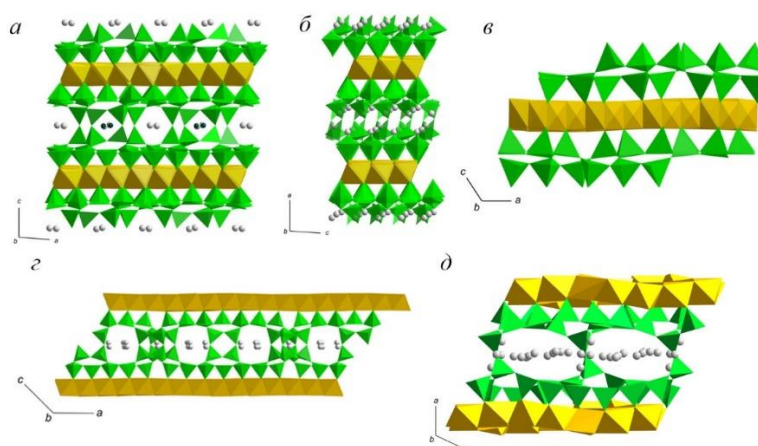


Рисунок 4. Проекция на плоскость осей *ac* элементарных ячеек: *a* – баннистерита (Heaney and Post, 1992), *б* – ганофиллита (Noe and Veblen, 1999), *в* – стильпноmelана (Guggenheim and Eggleton, 1994), *г* – парсеттенсита (Guggenheim and Eggleton, 1994), *д* – армбрустерита (Yakovenchuk et al., 2007). Серым показаны позиции K^+ , темно-синим – позиции Ca^{2+} . Зеленым показаны тетраэдры (SiO_4), желтым – октаэдры (MnO_6 и другие).

Межплоскостные расстояния, дающие на рентгенограмме наиболее интенсивный пик, являются непосредственно расстояния между слоями октаэдров (для стильномелана внутри ячейки только половинный параметр). Это 12.30 Å для баннистерита и армбрустерита, 12.50 Å для ганофиллита, 12.10 Å для стильномелана и 12.60 Å для парсеттенсита .

Что касается щелочных катионов, то их положение установлено для баннистерита (для которого выделены две принципиальные позиции – Ca^{2+} и K^+), ганофиллита, парсеттенсита и армбрустерита (только K^+). Все эти катионы имеют расщепленные позиции и находятся в межслоевых каналах, причем Ca^{2+} занимает меньшие пустоты, чем K^+ . В случае баннистерита K^+ имеет координационное число 10 и 12, а в парсеттенсите – 8 и 10. Ca^{2+} в баннистерите имеет координационное число 12. Для миддендорфита И.В. Пеков отмечает, что катионы Na^+ могут находиться не только в межслоевом пространстве, но и в октаэдрической координации. Это обусловлено высокой концентрацией щелочных катионов, возникающей в связи с его образованием в ультращелочных пегматитах (Пеков и др., 2006).

В таблице 5 приведены экспериментальные данные порошковых рентгенограмм, на рисунке 5 – рентгенограммы, рассчитанные в программе Mercury 2020.3 (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/>) на основе структурных данных. Ввиду схожести структур минералов этой группы и наличия чаще всего лишь одного интенсивного пика (d_{001}) и ~12 Å и серии очень слабых сателлитных пиков, диагностика внутри группы только по данным рентгенофазового анализа практически невозможна.

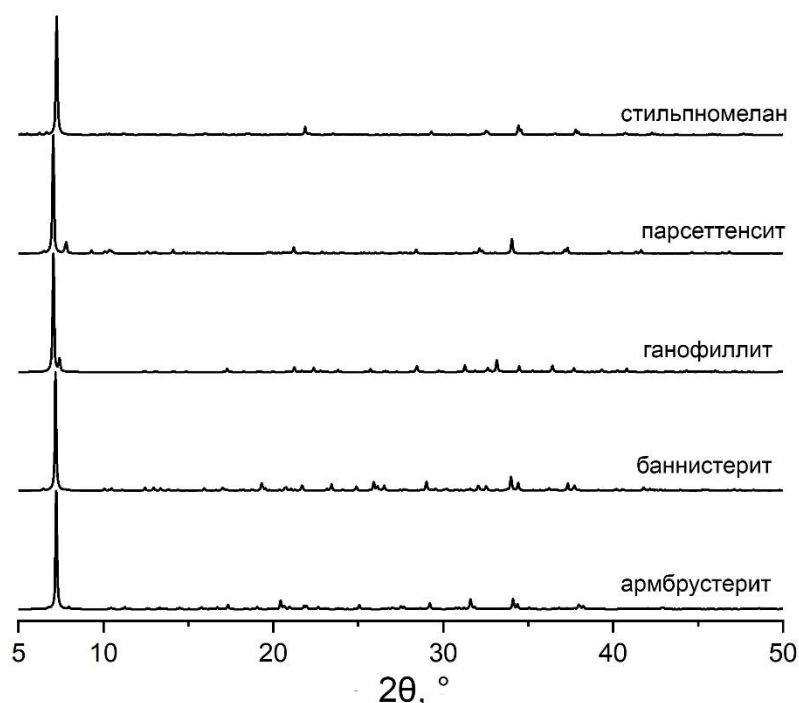


Рисунок 5. Теоретические порошковые рентгенограммы слоистых силикатов, построенные в программе Mercury по структурным данным (Yakovenchuk et al., 2007, Heaney and Post, 1992, Noe and Veblen, 1999, Guggenheim and Eggleton, 1994, Eggleton and Guggenheim, 1994).

Таблица 5. Главные линии порошковых рентгенограмм Mn-содержащих слоистых силикатов.

Примечание: vvs – очень сильный пик, s – сильный.

№	Минерал	Интенсивность, %	d, Å	Ссылка
1	Армбрустерит	100	12.28	Yakovenchuk et al., 2007
		10	4.10	
		10	3.56	
		18	3.26	
		13	3.12	
		54	3.08	
2	Баннистерит	100	12.33	Plimer, 1977
		15	4.10-4.09	
		20	3.44	
		15	2.64	
3	Ганофиллит	100	12.50	Smith and Frondel, 1968
		25	3.14	
		14	2.70	
4	Миддендорфит	100	12.28	Пеков и др., 2006
		81	4.31	
		62	3.56	
		90	2.84	
		88	2.63	
		76	2.36	
5	Ленниленапеит	100	12.11	Dunn et al., 1984
		20	4.07	
		20	3.04	
		30	2.73	
		40	2.58	
		30	2.36	
		30	1.59	
		30	1.58	
6	Парсеттенсит	100	12.6	Eggleton and Guggenheim, 1994
		25	4.51	
		25	4.20	
		25	3.70	
		35	2.79	
		50	2.64	
7	Стильпноделан	100	12.1	Eggleton, 1972
		8	4.03	
		7	3.03	
		10	2.57	
		7	2.35	
		5	2.11	
		6	1.58	
		5	1.57	
8	Тамаит	vvs	12.6	Matsubara et al., 2000
		s	3.13	
		s	2.84	
		s	2.60	
		s	2.46	
9	Франклинфилит	100	12.3	Dunn et al., 1992
		30	2.74	
		40	2.58	
		30	2.36	
		30	1.59	
		30	1.58	
10	Эгглетонит	100	12.4	Peacor et al, 1984
		15	3.45	
		30	3.13	
		15	2.85	
		25	2.69	
		20	2.60	

Таблица 6. Сопоставление химического состава различных Mn-содержащих слоистых силикатов (мас. %).

№	Название	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO+Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O	ZnO	P ₂ O ₅	CO ₂	H ₂ O	Ссылка
1	Армбрустерит	54.28-57.14	0.06-0.08	0.04-0.20	0.07-1.49	22.95-27.30	0.1-0.27	0.09-0.37	н.о.	3.85-5.26	4.32-7.92	0.21-0.29	н.о.	н.о.	4.07-4.26 ¹	Yakovenchuk et al., 2007; Moore and Clague, 1992
2	Баннистерит	44.4-47.4	н.о.	3.8-5.6	5.5-18.6	17.2-26.7	0.3-7.3	0.2-1.6	н.о.	0.1-0.5	0.9-1.2	<4.7	н.о.	н.о.	7.8-9.7 ¹	Dunn et al., 1981 Plimer, 1977 Smith and Frondel, 1968 Брусницын, 1998 Сустанов и др., 1997
3	Ганофиллит	39.4-40.9	<0.1	7.6-9.3	0.2-0.5	32.9-36.3	0.1-0.5	0.8-2.7	<0.6	0.1-1.4	0.6-3.2	<0.7	н.о.	н.о.	9.4-11.6 ¹	Kato, 1980 Dunn et al., 1983
4	Миддендорфит	43.9-51.7	н.о.	0.1-0.3	0.3-0.8	23.7-25.6	0.1-0.3	0.05-0.2	0	3.9-4.9	8.9-11.5	<0.3	0	н.о.	7.7 ²	Пеков и др., 2006
5	Ленниленапеит	45.4-47.9	н.о.	4.8-5.5	12.6-18.7	1.1-11.9	7.0-11.4	<0.6	0.9-1.3	0.2-0.4	2.8-3.1	4.9-7.8	н.о.	н.о.	8.5 ¹	Dunn et al., 1984
6	Парсеттенсит	40.8-46.0	<0.6	3.8-5.0	0.3-6.6	31.5-37.8	<3.0	<0.8	<1.0	<0.3	0.8-4.3	н.о.	н.о.	н.о.	9.3-12.8 ²	Брусницын и др., 1999 Eggleton and Guggenheim, 1994 Jakob, 1923 Sameshima and Kawachi, 1991 Ozawa et al., 1986
7	Стильпноделан	34.3-48.2	<0.5	1.1-33.7	26.2-40.8	0.3-12.6	1.1-9.1	<4.5	н.о.	<0.7	0.4-3.3	н.о.	<0.5	<0.2	6.6-8.9 ^{1,2}	Eggleton and Chappell, 1978 Blake, 1965 Kräutner and Medesan, 1969 Yui, 2002 Grout and Thiel, 1924 Hallimond, 1924 Gruner, 1937 Hutton, 1938 Nagy, 1954
8	Тамаит	41.2	н.о.	7.79	0.2	35.2	0.23	1.9	2.03	0.3	0.8	н.о.	н.о.	н.о.	11.1 ²	Matsubara et al., 2000
9	Франклинфилит	44.0	н.о.	3.6	7.8	22.3	6.4	0	н.о.	1.5	0.4	5.9	н.о.	н.о.	8.1 ¹	Dunn et al., 1992
10	Эгглетонит	41.5	н.о.	7.6	3.0	31.4	н.о.	1.5	н.о.	1.3	1.7	н.о.	н.о.	н.о.	11.4 ¹	Peacor et al., 1984

¹ Содержание воды определено экспериментально

² Содержание воды рассчитано

1.1.2.2. Особенности химического состава

Вариации химического состава в Mn-содержащих слоистых силикатах приведены в таблице 6.

На основе рассмотренных выше структур можно выделить несколько структурных позиций. Первая – тетраэдрическая, в которой могут находиться катионы Si^{4+} и Al^{3+} . Второй важной позицией является октаэдрическая. В нее могут входить Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и иногда Al^{3+} . Также в этой позиции может находиться Na^+ (в случае миддендорфита и армбрустерита) (Пеков и др., 2006, Yakovenchuk et al., 2007). Катионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , как и молекулы воды, находятся в межслоевых каналах, образованных кремнекислородными тетраэдрами.

Для баннистерита в октаэдрической позиции могут находиться Fe (определено без уточнения валентности, здесь и далее $\text{Fe}_{\text{общ}}$), Mg, Zn и Mn, причем их содержание зависит от рассматриваемого месторождения: Брокен Хиллз, Кургановское, Франклин (рисунок 6а). Если на месторождении Франклин для баннистерита характерны следующие содержания (мас. %): $\text{FeO}_{\text{общ}}$ 5.5-7.1, MgO 2.5-7.3, ZnO 3.0-4.6, MnO 21.6-26.7, то для месторождения Брокен Хиллз характерны значения 17.4-18.6, 0.3-0.5, <0.3 и 19.9-20.8 масс. % соответственно: здесь преобладает железистая составляющая, а не марганцево-магниевая. Содержания октаэдрических катионов на Кургановском месторождении близки к содержаниям на Брокен Хиллз и составляют 14.0-14.7, 0.6-1.1, 0.0 и 22.6-23.5 масс. %, соответственно. Также для баннистерита присутствуют изоморфные замещения в позиции щелочных катионов: например, между натрием и кальцием (рисунок 6б).

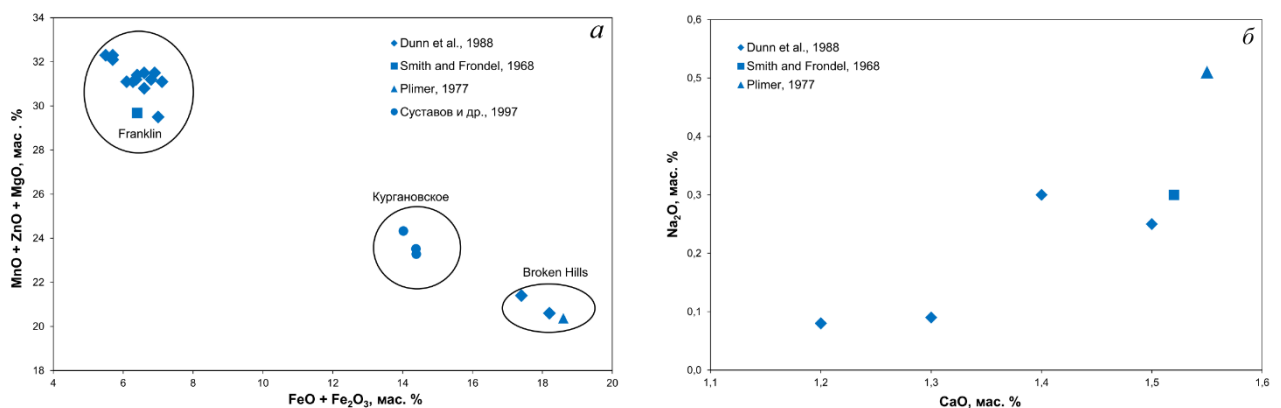


Рисунок 6. Соотношения содержаний оксидов в баннистерите, мас. %: а – $\text{FeO}_{\text{общ}}$ и суммы MgO, MnO и ZnO, б – CaO и Na_2O .

У ганofilлита присутствует зависимость между содержанием MgO и $\text{FeO}_{\text{общ}}$ (рисунок 7а). Также для него характерно различие в количестве щелочей на разных месторождениях: месторождения Уэльса (Dunn et al., 1983, Kato, 1980) характеризуется (рисунок 7б) более низким содержанием K_2O и Na_2O (0.6 и 0.1 масс. %), чем у голотипного ганofilлита с месторождения Харстиген, Швеция (2.4-3.2 и 0.8-1.3 масс. %).

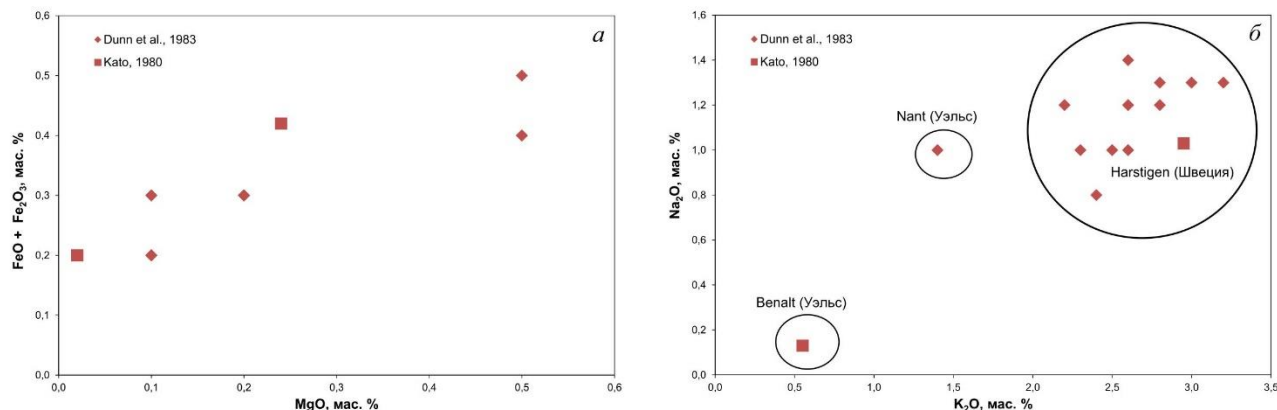


Рисунок 7. Соотношения содержаний оксидов в ганофиллите, масс. %: а – MgO и FeO_{общ}, б – K₂O и Na₂O.

Для миддендорфита характерны высокие содержания щелочных элементов (8.9-11.5 масс. % K₂O и 3.9-4.9 масс. % Na₂O), очень низкое содержание алюминия (0.1-0.3 масс. % Al₂O₃) и повышенное содержание кремния в сравнении с другими минералами (43.9-51.7 масс. % SiO₂).

Парсеттенсит имеет две разновидности – обычную, наблюдаемую на большинстве месторождений (Валь д`Эрр (Швейцария), Гамбатеза (Италия), Отаго (Новая Зеландия), Нода-Тамагава и Кумахата (Япония)), и бариевую, наблюдаемую на месторождении Кызыл-Таш (Брусницын и др, 1999). В более распространенной разновидности барий не обнаружен, в то время как на месторождении Кызыл-Таш его содержание достигает 0.9-1.3 масс. %.

Эгглетон и Гуггенхайм (Eggleton and Guggenheim, 1978) выделяют Mg-Fe²⁺, Mg-Fe³⁺ и Mn-Fe-вариации стильпномелана по преобладанию тех или иных катионов в октаэдрической позиции. Важно отметить, что содержание Mn в стильпномелане существенно понижено по отношению к другим минералам группы.

В случае баннистерита, парсеттенсита и ганофиллита алюминий входит в тетраэдрические позиции, за счет чего образуется корреляция между содержаниями SiO₂ и Al₂O₃. Для стильпномелана она не проявлена, так как в данном минерале Al может входить и в октаэдрическую позицию.

Для всех минералов, кроме армбрустерита и миддендорфита, присутствует линейная зависимость между содержанием железа, магния и цинка и содержанием марганца. На рисунке 8 показано, как изменяется содержание MnO в соотношении с другими элементами. Отсутствие зависимости для армбрустерита и миддендорфита может быть связано с вхождением Na⁺ в октаэдрические позиции.

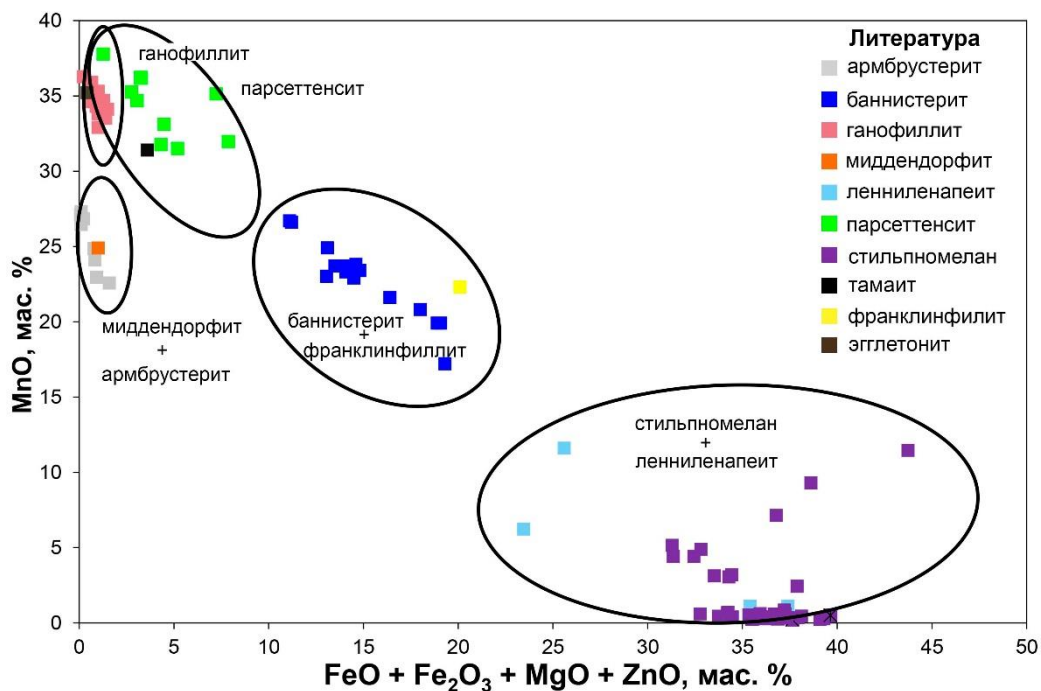


Рисунок 8. Содержание Mn в зависимости от суммы Fe, Mg и Zn. Использованная литература: Брусницын, 1998, 1999; Пеков и др., 2006; Суставов и др., 1997; Blake, 1965; Dunn et al., 1981, 1983, 1984, 1992; Eggleton and Chappell, 1978; Eggleton and Guggenheim, 1994; Grout and Thiel, 1924; Gruner, 1937; Hallimond, 1924; Hutton, 1938; Jakob, 1923; Kato, 1980; Kräutner and Medesan, 1969; Matsubara et al., 2000; Moore and Clague, 1992; Nagy, 1954; Ozawa et al., 1986; Peacor et al., 1984; Plimer, 1977; Sameshima and Kawachi, 1991; Smith and Frondel, 1968; Yakovenchuk et al., 2007; Yui, 2002.

Таким образом, рассматриваемые в этой работе минералы имеют схожий химический состав: около 35-54 масс. % SiO₂, не более 10 масс. % Al₂O₃, содержание MnO варьирует от 0.3 масс. % у стильпномелана до 37.8 масс. % у парсеттенсита. Также для всех минералов характерно небольшое количество щелочных и щелочноземельных элементов: CaO (максимальное значение – 2.7 масс. % у ганофиллита), K₂O (самый K-минерал – миддендорфит, до 11.5 масс. %) и Na₂O (3.9-4.9 масс. % у миддендорфита, 3.85-5.26 масс. % у армбрустерита, 1.5 масс. % у эгглетонита, но в среднем – менее одного процента). Содержание железа различно: от 0.2 масс. % у тамаита до 40.8 масс. % у стильпномелана.

1.1.3. Оптические и физические свойства

Армбрустерит имеет твердость по Моосу 3.5. Плотность, измеренная в тяжелых жидкостях, составляет 2.78(2), вычисленная 2.579 г/см³. Оптически двуосный, отрицательный. Показатели преломления: $n_p = 1.532(2)$, $n_m = 1.560(2)$, $n_g = 1.564(2)$. Угол $2v$ от 10 до 20°. Плеохроизм: Np – светлый желто-коричневый, по Ng и Nm темный красно-коричневый (Yakovenchuk и др., 2007).

Баннистерит имеет твердость по Моосу 4. Плотность 2.60-2.92 г/см³ (Чухров, 1992). Оптически двуосный, отрицательный. Показатели преломления: $n_p = 1.544(3)$, $n_m = 1.586(1)$, $n_g = 1.588(1)$. Угол $2v < 15^\circ$. Плеохроизм: Np – почти бесцветный, Nm – светло-желтый, Ng – светло-желтый (Smith and Frondel, 1968).

Ганофиллит имеет твердость по Моосу 4.5 (Hamberg, 1890). Плотность 2.84 г/см³ у ганофиллита из Харстиген (Hamberg, 1890) и 2.83-2.97 г/см³ в Ир-Нимийском месторождении (Чухров, 19992). Минерал оптически двуосный, отрицательный. Показатели преломления: $n_p = 1.572(1)$, $n_m = 1.610(1)$, $n_g = 1.613(2)$. $2v = 23(5)^\circ$ (Hamberg, 1890, Smith and Frondel, 1968). Плеохроизм: Np – темно-коричневый до желтого, Nm – светло-коричневый до бесцветного, Ng – светло-коричневый до бесцветного (Smith and Frondel, 1968).

Ленниленапеит имеет твердость по Моосу 3. Плотность, измеренная методом уравнивания зерен в тяжелых жидкостях, составляет 2.72 г/см³. Оптически двуосный, отрицательный. Показатели преломления: $n_p = 1.553(2)$, $n_m = n_g = 1.594(4)$. Плеохроизм: Np – светло-желтый до бесцветного, Ng – коричневый (Dunn et al., 1984).

Миддендорфит имеет твердость по Моосу 3-3.5. Плотность, измеренная методом уравнивания зерен в тяжелых жидкостях, составляет 2.60(2), вычисленная – 2.65 г/см³. Минерал оптически двуосный, отрицательный. Показатели преломления: $n_p = 1.534(3)$, $n_m = 1.562(2)$, $n_g = 1.563(2)$; $2v$ изм. = $10(5)^\circ$, $2v$ выч. = 21° . Дисперсия оптических осей не наблюдалась. Плеохроизм сильный: Np – желтоватый до бесцветного, Nm – коричневый, Ng – густо-коричневый (Пеков и др., 2006).

Парсеттенсит имеет плотность 2.59 г/см³. Оптически двуосный, отрицательный. Показатели преломления: $n_p = 1.546(3)$, $n_m = n_g = 1.576(1)$. Плеохроизм: Np – бледно-желтый, почти бесцветный, Ng – коричневый или желтый (Брусницын и др., 1999, Каюпова, 1974).

Стильпомелан имеет твердость по Моосу 3-4, плотность 2.6-3.0 г/см³. Оптически двуосный, отрицательный. Показатели преломления: $n_p = 1.538-1.650$, $n_m = n_g = 1.554-1.745$. Угол $2v < 40^\circ$. Плеохроизм: Np – зеленовато-коричневый, золотисто-зеленый, бледно-желтый, бесцветный, Ng и Nm – темно-коричневый, темно-зеленый, зеленый (Чухров, 1992).

Тамаит имеет твердость по Моосу 4. Измеренная методом баланса Бермана плотность 2.85(3), вычисленная 2.83 г/см³. Оптически двуосный, отрицательный. Угол $2v < 15^\circ$. Плеохроизм аналогичен плеохроизму мусковита (Matsubara и др., 2000).

Франклинилит имеет твердость по Моосу 4. Измеренная плотность лежит в пределах 2.6-2.8 г/см³, расчетная 2.65 г/см³. Оптически двуосный. Показатели преломления: $n_p = 1.545(5)$, $n_m = 1.583(3)$, $n_g = 1.583(3)$. $2v = 10(3)^\circ$. Плеохроизм: Np – светло-желтый, Nm – темно-коричневый, Ng – темно-коричневый (Dunn et al., 1992).

Эгглетонит имеет твердость по Моосу 3-4. Плотность, измеренная методом уравнивания зерен в тяжелых жидкостях, составляет 2.76 г/см³, вычисленная – также 2.76 г/см³. Оптически двуосный, отрицательный. Показатели преломления: $n_p = 1.566(2)$, $n_m = 1.606(2)$, $n_g = 1.606(2)$. $2v = 9(3)^\circ$. Плеохроизм: Np – светло-желтый до бесцветного, Nm – светло-коричневый, Ng – светло-коричневый (Reacor et al, 1984).

Таким образом, у всех минералов невысокая твердость (3-4 по Моосу), самым твердым является ганофиллит (4.5). Плотность колеблется в интервале 2.6-3.0 г/см³, самые легкие – минералы группы стильномелана (стильномелан, баннистерит, парсеттенсит), а самые тяжелые – некоторые разновидности группы стильномелана, армбрустерит и ганофиллит. Все рассматриваемые в работе минералы являются оптически двуосными и отрицательными. У всех минералов присутствует прямой плеохроизм ($Ng > Np$).

1.1.4. Особенности Рамановской и инфракрасной спектроскопии

К настоящему моменту практически отсутствуют данные о Рамановских спектрах рассматриваемой группы минералов. В рецензируемой научной литературе опубликованы только две работы, посвященные этой группе слоистых силикатов – парсеттенситу и стильпнозелану (Kuebler, 2013, Ruiz-Galende et al., 2019), а в открытой базе данных Рамановских спектров RRUFF (<http://rruff.info/>) есть информация о спектрах баннистерита и стильпнозелана (таблица 7).

Однако, приведенные данные должны рассматриваться с осторожностью, так как для точной диагностики и наименования минералов внутри данной группы следует учитывать данные химического состава и рентгенофазового анализа в совокупности. Так, на рисунке 9 показаны в сопоставлении спектры парсеттенсита, стильпнозелана и баннистерита. Можно отметить, что опубликованный спектр парсеттенсита существенно отличается от спектров баннистерита и стильпнозелана, характеризующихся одним интенсивным пиком в области $550-700\text{ см}^{-1}$. Было показано, что данный пик связан со связями Si–O–Si, тогда как пик $900-930\text{ см}^{-1}$ связан с Si–O (Kuebler, 2013).

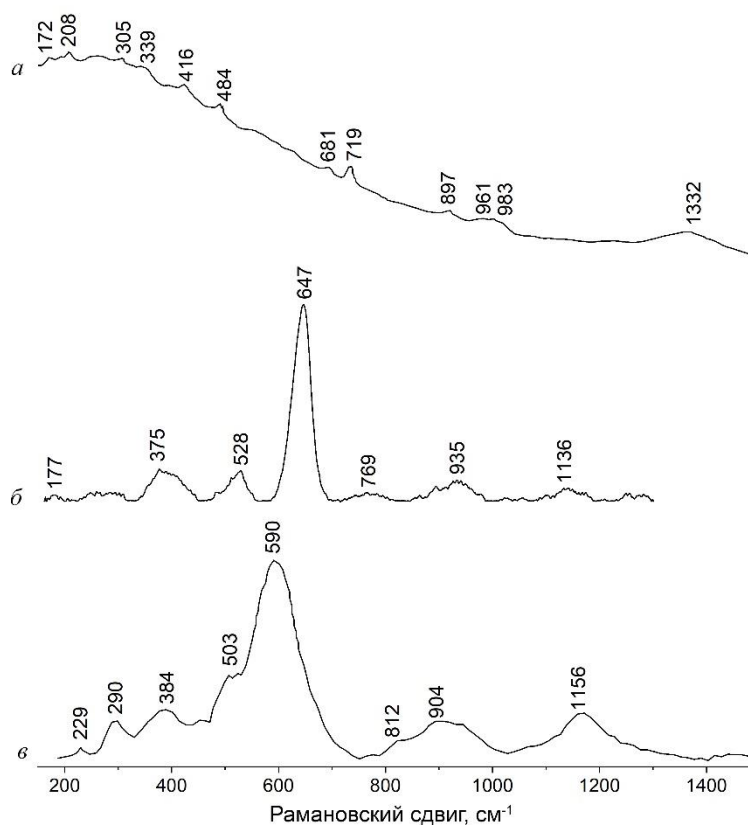


Рисунок 9. Рамановские спектры *a* – парсеттенсита (Ruiz-Galende et al., 2019), *b* – баннистерита (RRUFF: R060817) и *v* – стильпнозелана (Kuebler, 2013).

Таблица 7. Положения наиболее интенсивных пиков Рамановской спектроскопии (литературные данные). Букой I обозначена относительная интенсивность, буквой L – положение полосы. По интенсивности пики делятся на vw – очень слабые, w – слабые, m – средние, s – сильные, vs – очень сильные; также применяется bb – широкий пик. Данные из базы RRUFF заверены их авторами рентгенографически.

Парсеттенсит		Стильпномелан														Баннистерит	
Ruiz-Galende et al., 2019		Kuebler, 2013										База RRUFF				База RRUFF	
		AW #79-10-6		AW #1121		Laytonville		Nassau		MIL03346		R060334		R070696		R060817	
L, см ⁻¹	I	L, см ⁻¹	I, %	L, см ⁻¹	I, %	L, см ⁻¹	I, %	L, см ⁻¹	I, %	L, см ⁻¹	I, %	L, см ⁻¹	I, %	L, см ⁻¹	I, %	L, см ⁻¹	I, %
172	vw	124	72	130	64											177	5
208	w	188	42	187	48									188	30	254	4
305	w	309	39	311	52	308	32	290	27	302	42	295	34	288	41	280	5
339	vw																
416	w					400	60	384	30	395	59	405	8			375	17
						467	93			438	63						
484	w	500	50	509	57			503	46	509	75						
						559	100									528	16
		602	100	597	100	599	90	590	100	586	100	594	100	588	100		
681	w					681	70			683	50					647	100
719	m											735	8			769	4
												783	3				
								812	17	816	39						
897	w							904	26	844	33	846	9				
961	vw	937	26	930	25	931	53			958	41					935	10
983	w											1050	7				
		1130	23	1185	32	1154	36	1156	30	1137	22	1165	12			1136	7
												1276	3				
1332	bb																

Инфракрасная спектроскопия слоистых силикатов изучена гораздо более полно: в литературе приведены данные для шести минералов – армбрустерита, баннистерита, ганофиллита, миддендорфита, парсеттенсита и стильпноmelана (рисунок 10, таблица 8).

Инфракрасные спектры (ИК-спектры) минералов группы различаются по двум областям: 500-1000 см⁻¹, что является отражением различного строения слоев, и 3000-3500 см⁻¹, где проявляются колебания молекул воды. Именно вторая область наиболее удобна в использовании для идентификации минеральных видов.

Таблица 8. Положение полос инфракрасной спектроскопии

Минерал	Наиболее интенсивные полосы, см ⁻¹	Ссылки
Армбрустерит	3625, 1072, 1015, 980, 930, 681, 500, 440	Chukanov and Chervonnyi, 2016
Баннистерит	3630, 3510, 3355, 1041, 1014, 460, 445	Пеков и др., 2006
	3660, 3610, 3470, 3405, 1620, 1420, 1050, 1015, 800, 647, 457	Суставов и др., 1997
Ганофиллит	3590, 3410, 1005, 436	Пеков и др., 2006
Миддендорфит	3700, 3635, 3540, 1014, 436	Пеков и др., 2006
Стильпноmelан	3550, 1637, 1038, 668, 458	Chukanov, 2014
Парсеттенсит	3610, 3480, 1025, 450	Пеков и др., 2006
	3610, 3455, 1623, 1030, 989, 654, 565, 460	Брусницын и др., 1999
	3620, 3345, 1620, 1128, 1026, 773, 652, 566, 455	

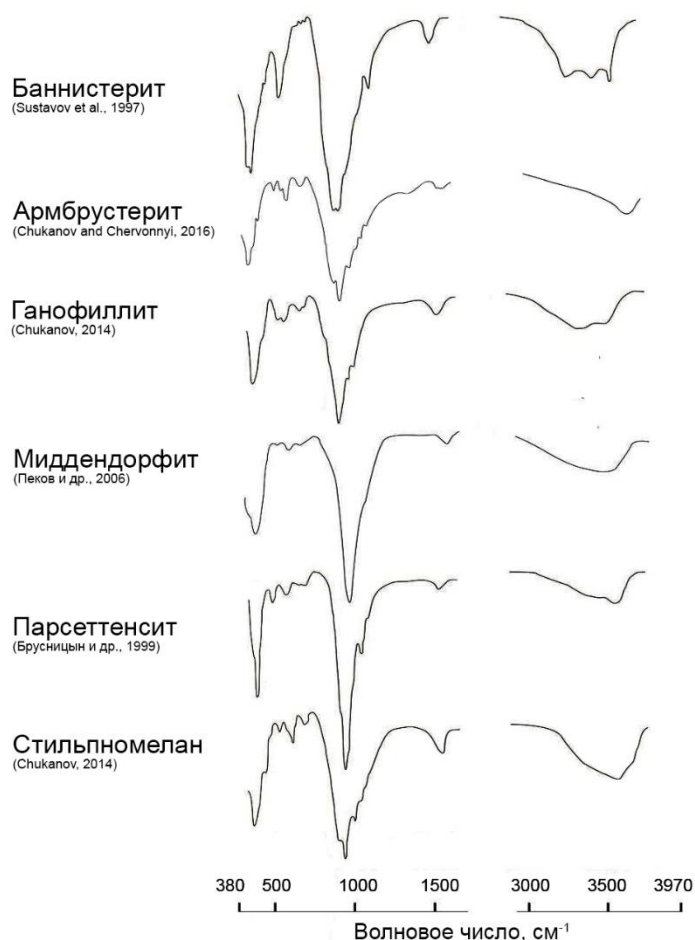


Рисунок 10. ИК-спектры армбрустерита (Chukanov and Chervonnyi, 2016), баннистерита (Sustavov et al., 1997), ганофиллита (Chukanov, 2014), миддендорфита, парсеттенсита (Брусницын и др., 1999), стильпноmelана (Chukanov, 2014).

I.2. Минералы надгруппы гадолинита

Согласно действующей номенклатуре, предложенной в работе Vařik et al., 2017, данная надгруппа делится на две группы: группу гадолинита и группу гердерита. Группа гадолинита представлена силикатами, а группа гердерита – фосфатами и арсенатами (таблица 9). По классификации Никеля-Штрунца (Nickel-Strunz, 2001), минералы группы гадолинита относятся к островным силикатам с VO_4/VeO_4 -тетраэдрами, а минералы группы гердерита – к фосфатам и арсенатам с дополнительными анионами, без H_2O .

Таблица 9. Кристаллохимические формулы минералов надгруппы гадолинита

Название	Формула						Ссылка
	A	M	Q	T	O	Ф	
ГРУППА ГАДОЛИНИТА							
Подгруппа датолита							
Датолит	Ca_2	\square	B_2	Si_2	O_8	$(\text{OH})_2$	Klaproth, 1806
Гомилит	Ca_2	Fe^{2+}	B_2	Si_2	O_8	O_2	Paijkull, 1876
Подгруппа гадолинита							
Гадолинит-(Y)	Y_2	Fe^{2+}	Be_2	Si_2	O_8	O_2	Klaproth, 1802
Гадолинит-(Ce)	Ce_2	Fe^{2+}	Be_2	Si_2	O_8	O_2	Segalstad and Larsen, 1978
Гадолинит-(Nd)	Nd_2	Fe^{2+}	Be_2	Si_2	O_8	O_2	Škoda et al., 2018
Хинганит-(Y)	Y_2	\square	Be_2	Si_2	O_8	$(\text{OH})_2$	Ding et al., 1984
Хинганит-(Ce)	Ce_2	\square	Be_2	Si_2	O_8	$(\text{OH})_2$	Miyawaki et al., 2007
Хинганит-(Yb)	Yb_2	\square	Be_2	Si_2	O_8	$(\text{OH})_2$	Волошин и др., 1983
Хинганит-(Nd)	Nd_2	\square	Be_2	Si_2	O_8	$(\text{OH})_2$	Kasatkin et al., 2020
Минасжерайсит-(Y)	Y_2	Ca	Be_2	Si_2	O_8	O_2	Foord et al., 1986
ГРУППА ГЕРДЕРИТА							
Подгруппа гердерита							
Гердерит	Ca_2	\square	Be_2	P_2	O_8	F_2	Haidinger, 1828
Гидроксилгердерит	Ca_2	\square	Be_2	P_2	O_8	$(\text{OH})_2$	Penfield, 1984
Бергслагит	Ca_2	\square	Be_2	As_2	O_8	$(\text{OH})_2$	Hansen et al., 1984
Подгруппа дрюгманита							
Дрюгманит	Pb_2	Fe^{3+}	\square_2	P_2	$\text{O}_7(\text{OH})$	$(\text{OH})_2$	Van Tassel et al., 1979

1.2.1. Геологические условия нахождения

Рассматриваемые минералы являются второстепенными и аксессуарными в гранитах, гранитных и щелочных пегматитах, а также скарнах и мраморах. Их образование связывают с поздними стадиями кристаллизации или метасоматическими преобразованиями пород, при этом минералы чаще всего заполняют небольшие полости в породе или нарастают на породообразующих минералах.

Распространенность внутри группы различна: некоторые установлены по всему земному шару и были открыты в начале XIX века (датолит, гадолинит-(Y), гердерит), другие встречаются всего в пределах одного-двух месторождений (минасжерайсит-(Y), бергслагит, дрюгманит). Минералы данной группы могут существовать независимо друг от друга в пределах одного месторождения – например, гадолинит-(Y) и хинганит-(Y) (Волошин и др., 2002), а могут образовывать зональные кристаллы (гадолинит-(Y) и гадолинит-(Ce) (Holtstam and Andersson, 2007)). Ввиду большого разнообразия изоморфных переходов внутри группы на месторождениях часто устанавливают не крайние члены изоморфных рядов, а минералы промежуточного состава.

Датолит $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$ является широко распространенным минералом и встречается по всему земному шару в более чем 500 месторождениях и рудопроявлениях. Голотипной локацией для датолита считается месторождение Нёдебро, Норвегия (Klaproth, 1806). Разновидность микрокристаллического датолита с избытком бора и замещением им кремния в тетраэдрической позиции носит название «бакерит» и на данный момент не считается отдельным минеральным видом (Vačík et al., 2017). Генезис датолита – гидротермальный, он развивается или в пустотах и полостях вулканических пород (Bellatreccia, 2006), или как более поздний минерал в ходе изменения контактово-метасоматических пород (преимущественно скарнов) (Kulikov and Boyarskaya, 1989). Характерная ассоциация для первого типа – цеолиты, пренит, кальцит, кварц, хлориты. Для второго типа в ассоциации участвуют как типичные минералы скарнов (гранаты, эпидоты, пироксены, кальцит, пренит), так и характерные только для данной B-содержащей ассоциации (аксинит, данбурит) (Чухров, 1972). На Дальнегорском месторождении скарнирование происходило в два этапа: первоначально под действием бессернистых магматических флюидов отлагались данбуритовые руды, которые были позже переотложены при участии щелочных растворов в форме датолита в процессе формирования скарновых полисоматических месторождений Дальнегорского района (Раткин и др., 2017).

Гомилит $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{O}_2$ характерен преимущественно для пегматитов и вулканических выбросов. Всего известно четыре локации, где встречается данный минерал, голотипной является остров Стокё, Лангесундфьорд, Норвегия (Paijkull, 1876), где гомилит образуется на поздних стадиях пегматитообразования и ассоциирует с апатитом, цирконом,

титанитом, биотитом, эгирином, полевыми шпатами, нефелином, анальцитомом и мелифанитом (Brøgger, 1890, Larsen, 2010).

Гадолинит-(Y) $Y_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_8O_2$ является вторым по распространенности минералом группы – в мире известно около 150 месторождений. Голотипная локация – Иттерби, Швеция (Klaproth, 1802). Он выступает акцессорным минералом в бериллиевых и редкоземельных гранитных пегматитах или образуется в результате поздних гидротермальных изменений по пегматитам (Волошин и др., 2002). В случае гранитных пегматитов ассоциацию составляют фергюсонит-(Y), эвксенит-(Y), топаз, цинвальдит, флюорит и берилл (Černý and Ercit, 2005). Характерная ассоциация для гадолинита-(Y), образованного в ходе метасоматических изменений пегматитов – амазонит, альбит, биотит, флюорит (Волошин и др., 2002). Гадолинит-(Y) может образовывать зональные кристаллы, в которых Y-разновидность замещается Ce- и Nd разновидностями гадолинита (Holtstam and Andersson, 2007), также ассоциирует с более поздним хинганитом-(Y) и хинганитом-(Yb) (Pezzotta et al., 1999, Волошин и др., 2002).

Гадолинит-(Ce) $Ce_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_8O_2$ характерен как акцессорный минерал сиенитовых пегматитов, но его находок значительно меньше – всего около 50 различных месторождений. Голотипная локация – Бьоркедален, Норвегия (Segalstad and Larsen, 1978). В ассоциации с гадолинитом-(Ce) находятся эгирин, пиррофанит, лопарит-(Ce), чевкинит, циркон, нефелин, биотит и микроклин (Segalstad and Larsen, 1978, Larsen, 2010).

Гадолинит-(Nd) $Nd_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_8O_2$ установлен всего в двух месторождениях в Швеции и приурочен к железистым скарнам, образовавшимся на контакте метавулканических пород и доломитовых мраморов (Škoda et al., 2016, Holtstam and Andersson, 2007). Голотипным является месторождение Мальмкарпа, Швеция, где гадолинит-(Nd) находится в ассоциации с фторбритолитом-(Ce), вестманландитом-(Ce), долласеитом-(Ce), бастнезитом-(Ce) и тремолитом (Škoda et al., 2016).

Хинганит-(Y) $Y_2\Box Be_2Si_2O_8(OH)_2$ установлен в гранитных пегматитах (Pezzotta et al., 1999), в метасоматитах, развивающихся по гранитным пегматитам и гранофирам (Majka et al., 2011, Demartin et al., 2001) и в жилах альпийского типа (Demartin et al., 1993) – всего известно около 50 месторождений. Голотипной локацией является Хэйлуцзян, Китай (Ding et al., 1984). Характерная ассоциация хинганита-(Y) – ксенотим-(Y), фтор-апатит, алланит-(Ce), берилл, хлориты, плагиоклаз, кварц (Majka et al., 2011).

Хинганит-(Ce) $Ce_2\Box Be_2Si_2O_8(OH)_2$ установлен в сиенитовых гнейсах (Chakrabarty et al., 2013) и гранитных пегматитах (Miyawaki, 2007), распространен не очень широко – около десятка месторождений. Голотипная локация – Тахара, префектура Гифу, Япония (Miyawaki, 2007). В ассоциации гранитных пегматитов хинганит-(Ce) находится вместе с кварцем, калиевым полевым шпатом, альбитом, цинвальдитом, касситеритом, хлоритом, флюоритом,

титанитом (Miyawaki, 2007). В сиенитовых гнейсах хинганит-(Ce) ассоциирует альбит, ортоклаз, нефелин, торит, магнетит и циркон (Chakrabarty et al., 2013).

Хинганит-(Yb) $Yb_2\Box Ve_2Si_2O_8(OH)_2$ образуется в ходе метасоматоза по амазонитовым пегматитам (Волошин и др., 2002), при этом известно всего два проявления хинганита-(Yb) в мире. Голотипная локация – г. Плоская, Мурманская область, Россия, где он развивается по плюмбомикролиту (совр. кеноплюмбомикролит) и находится в ассоциации с альбитом, кварцем и флюоритом (Волошин и др., 1983). Вторым месторождением является полевошпатовое месторождение Танген, Крагерё, Норвегия, где хинганит-(Yb) развивается по кварцу (Kristiansen, 1994).

Хинганит-(Nd) $Nd_2\Box Ve_2Si_2O_8(OH)_2$ зафиксирован и описан в двух локациях: на магнетитовом месторождении Бакух, Словакия и на горе Заги, Пакистан (Pršek et al., 2010, Kasatkin et al., 2020). На горе Заги хинганит-(Nd) зонально прорастает в хинганите-(Y) и находится в REE-содержащих жилах, пересекающих А-граниты, в ассоциации с эгирином, микроклином, цирконом и фергюсонитом-(Y) (Kasatkin et al., 2020). На месторождении Бакух хинганит-(Nd) находится в ассоциации с хинганитом-(Y), монацитом, альбитом, хлоритом и мусковитом (Pršek et al., 2010).

Минасжерайсит-(Y) $Y_2CaVe_2Si_2O_8O_2$ формируется на поздней стадии развития гранитных пегматитов и установлен в пределах четырех локаций. Голотипной является пегматит Ягуарасу, Минас-Жерайс, Бразилия, где минасжерайсит-(Y) нарастает на миларите, мусковите, кварце и альбите (Foord et al., 1986).

Гердерит $Ca_2\Box Ve_2P_2O_8F_2$ и **гидроксилгердерит** $Ca_2\Box Ve_2P_2O_8(OH)_2$ составляют непрерывный изоморфный ряд. Хотя всего зафиксировано около 50 находок гердерита, большинство из них, вероятнее всего, следует относить к гидроксилгердериту (Harlow and Hawthorne, 2008). Голотипной локацией считаются пегматиты Эренфридерсдорф (Ehrenfriedersdorf), Германия (Harlow and Hawthorne, 2008). Помимо этого, чистый, F-доминантный гердерит установлен в пегматитах массивов Минас-Жерайс, Бразилия (Filho et al., 2016) и Могок, Мьянма (Harlow and Hawthorne, 2008), а также в редкоземельных гранитах Ичунь, Китай (Huang et al., 2002). Ассоциация в пегматитах: топаз, флюорит, касситерит, полевые шпаты, кварц (Filho et al., 2016, Harlow and Hawthorne, 2008), в гранитах – кварц, полевые шпаты, топаз, лепидолит, амбглигонит, апатит, циркон, колумбит (Huang et al., 2002). Гидроксилгердерит распространен шире и также встречается в гранитных пегматитах в аналогичной ассоциации: полевые шпаты, кварц, берилл, фтор-apatит, бериллонит (Leavens et al., 1978, Šerná et al., 2002). Голотипная локация – пегматиты Майне, США (Palache et al., 1951).

Бергслагит $Ca_2\Box Ve_2As_2O_8(OH)_2$ – сравнительно редкий минерал, всего установлен в 10 различных месторождениях, преимущественно метаморфизованных Fe-Mn (Hansen et al.,

1984, Brugger and Gieré, 1999). Голотипная локация – месторождение Лонгбан, Швеция, где бегслагит установлен в гематитовом рудном теле в метаморфизованных Fe-Mn рудах в ассоциации с шефферитом (Mn-диопсид), тилазитом, манганберцелиитом и свабитом (Hansen et al., 1984).

Дрюгманит $Pb_2Fe^{3+}□_2P_2O_7(OH)(OH)_2$ также является очень редким (всего 5 месторождений) минералом и формируется при низких температурах в пустотах известняков в результате окисления рассеянных сульфидов (Van Tassel et al., 1979, Sacho et al., 2019). Голотипная локация – месторождение Ричелле, Бельгия, где в ассоциации с дрюгманитом находятся англезит, коркит, пироморфит и фосфосидерит (Van Tassel et al., 1979).

Таблица 10. Параметры элементарной ячейки минералов надгруппы гадолинита.

Название	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$	$V, \text{Å}^3$	Ссылка
Группа гадолинита						
Датолит	4.832	7.608	9.636	90.40	354.2	Foit et al., 1973
Гомилит	4.776	7.621	9.786	90.61	356.2	Miyawaki et al., 1985
Гадолинит-(Y)	4.768	7.565	10.000	90.31	360.7	Miyawaki et al., 1984
Гадолинит-(Ce)	4.820	7.580	10.010	90.28	347.1	Segalstad and Larsen, 1978
Гадолинит-(Nd)	4.822	7.699	10.136	90.23	376.2	Škoda et al., 2016
Хинганит-(Y)	4.744	7.571	9.811	90.26	352.4	Demartin et al., 2001
Хинганит-(Ce)	4.751	7.628	9.897	90.42	358.6	Miyawaki et al., 2007
Хинганит-(Yb)	4.740	7.607	9.898	90.45	356.9	Demartin et al., 2001
Хинганит-(Nd)	4.772	7.642	9.930	89.85	362.1	Kasatkin et al., 2020
Минасжерайсит-(Y)*	4.702	7.562	9.833	90.46	349.6	Foord et al., 1986
Группа гердерита						
Гердерит	4.763	7.677	9.745	90.67	356.3	Harlow and Hawthorne, 2008
Гидроксилгердерит	4.785	7.668	9.762	90.18	358.2	Harlow and Hawthorne, 2008
Бергслагит	4.882	7.809	10.127	90.16	386.1	Hansen et al., 1984
Дрюгманит	4.643	7.986	11.111	90.41	358.2	King and Sengier-Roberts, 1988

* – Пространственная группа всех минеральных видов – $P2_1/c$, углы α и γ равны 90° . Для минасжерайсита-(Y) также существует решение структуры в группе $P1$, со следующими параметрами: $a = 4.764 \text{ Å}$, $b = 7.705 \text{ Å}$, $c = 9.994 \text{ Å}$, $\alpha = 90.03^\circ$, $\beta = 90.22^\circ$, $\gamma = 90.04^\circ$, $V = 366.8 \text{ Å}^3$ (Cooper and Hawthorne, 2018).

1.2.2. Кристаллохимические особенности

1.2.2.1. Общая характеристика структуры

Параметры элементарной ячейки минералов группы гадолинита приведены в таблице 10. Согласно Бачику с соавторами (Ваčík et al., 2017), структуру изучаемых минералов можно рассматривать как состоящую из двух слоев, параллельных (100). Один слой сложен тетраэдрами (TO_4 и QO_4), а другой состоит из полиэдров $AO_6\phi_2$ и октаэдров $MO_4\phi_2$ (рисунок 11).

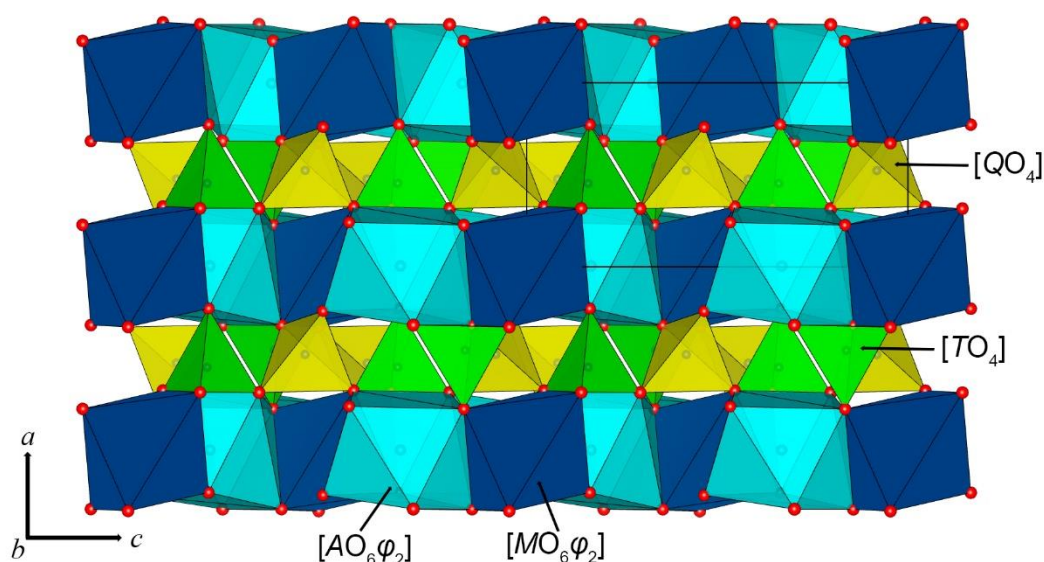


Рисунок 11. Проекция на плоскость осей ac элементарной ячейки гадолинита-(Y) (Cámara et al., 2008). Красными шарами показаны атомы кислорода.

Позиции Q и T образованы тетраэдрами, слагающими четырех- и восьмизвенные кольца. Каждый Q -тетраэдр соседствует с тремя T -тетраэдрами и наоборот. В позиции T могут находиться Si, P и As в силикатах, фосфатах и арсенатах, соответственно. Заряд варьирует от +4 до +5. В позиции Q обычно находятся В и/или Ве, для гадолинита в этой позиции также может находиться Li (до 1.0 коэффициентов в формуле (к.ф.)) (Cámara et al., 2008), а в структуре дрюгманита данная позиция представлена вакансией (King & Sengier-Roberts, 1988), соответственно, заряд позиции варьирует от 0 до +3.

Позиция A имеет координационное число 8 и представлена тетрагональными антипризмами. В этой позиции находятся катионы кальция (1.12 Å), иттрия (1.019 Å), церия (1.143 Å), свинца (1.29 Å) (Cámara et al., 2008, Ваčík et al., 2017, Shannon et al., 1976). Заряд в позиции варьирует от +2 до +3. Полиэдры $AO_6\phi_2$ образуют шестизвенные кольца и соединяются гранями с октаэдрами $MO_4\phi_2$ и образуют общий слой, зажатый между двумя слоями тетраэдров.

Позиция M – это искаженные октаэдры, ограниченные четырехчленными кольцами слоя тетраэдров. Каждый катион слоя M координирован с парами анионов O_2 , O_4 и ϕ_5 , при этом анионы O_2 и O_4 соединяют тетраэдры TO_4 и QO_4 в соседних тетраэдрических слоях. Если

эта позиция не заполнена, то на ее месте образуются каналы (Ва́йк et al., 2014). Позиция M обычно занята Fe^{2+} (гадолинит (Miyawaki et al., 1984), гомилит (Miyawaki et al., 1985), также в ней могут находиться другие двухвалентные катионы с близким ионным радиусом (Mg, Mn, Co, Ni, Cu и Zn) (Ito and Hafner, 1974). Также в данной позиции может находиться Fe^{3+} (Ito and Hafner, 1974, Cámara et al., 2008). Заряд позиции варьирует от 0 до +3.

В структуре присутствует 5 различных анионных позиций (рисунок 12), отвечающих 10 формульным единицам. Позиции O2, O3, O4 всегда заняты кислородом. Позиция O1 может быть связана с 1 атомом водорода (для дрюгманита, King and Sengier-Roberts, 1988). В позиции ϕ находится кислород (гадолиниты, гомилит, минасжерайсит), группа OH (датолит, хинганиты, гидроксилгердерит, бергслагит, дрюгманит) или фтор (гердерит). Заряд анионной части варьирует от -16 до -20.

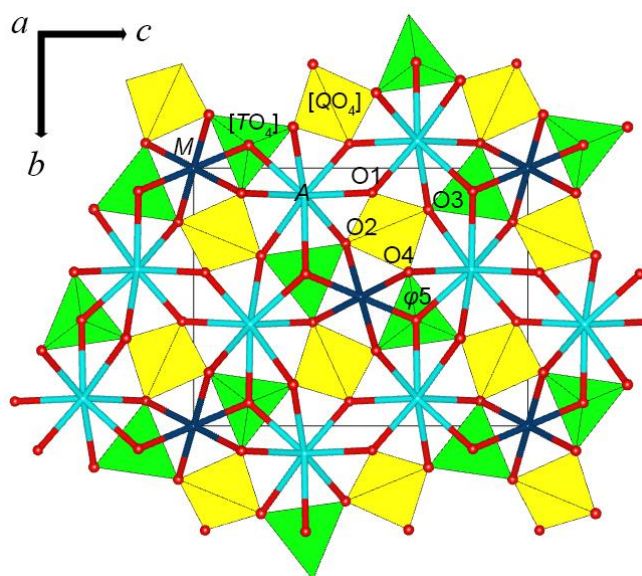


Рисунок 12. Проекция на плоскость осей bc элементарной ячейки гадолинита-(Y) (Cámara et al., 2008).

Таблица 11а. Сопоставление химического состава* минералов группы гадолинита (мас. %).

	1	2	3			4				5
			Y	Ce	Nd	Y	Ce	Yb	Nd	
SiO₂	36.70-37.08	31.58-31.88	21.00-27.79	21.87-23.68	21.59-22.43	27.71-28.72	25.47	22.11-23.31	23.52-23.57	24.50-26.37
P₂O₅			0.00-0.09	0.00-0.05	0.03-0.10					1.20-1.21
As₂O₅						0.00-0.13				
Al₂O₃	0.41-0.52	0.00-1.50	0.00-0.18	0.02-0.07						
TiO₂				0.13-0.26						0.00-0.20
FeO*	0.15-0.16	17.03-18.40	6.64-13.90	8.80-10.68	8.67-10.93	1.62-6.55	3.61	0.00-0.09	2.98-3.10	0.69-0.70
MnO	0.00-0.09	0.00-0.50	0.00-0.50	1.20-1.96					0.07-0.13	2.83-3.50
MgO	0.00-0.02	0.00-0.52	0.00-1.25	0.00-0.36	0.15-0.92	0.00-0.03				0.60-0.61
CaO	34.61	27.28-29.43	0.12-9.80	0.09-3.13	0.06-0.24	2.24-8.87	7.07	1.14-1.27	0.43-0.47	8.10-11.47
CuO										0.10-0.14
ZnO										0.30-0.35
Na₂O		0.00-1.09	0.00-0.05	0.10-0.12						<0.1
K₂O	0.00-0.01	0.00-0.41	0.00-0.04	0.51-0.57						
Li₂O			0.00-0.83							
BeO			5.85-9.76	8.83-9.55	8.99-9.34	6.64-11.96	10.60	10.90	8.70-10.77	7.80
B₂O₃	21.29-21.90	13.63-18.09	0.10-6.05	0.55	0.06-0.13	6.97			0.34-0.48	1.45-1.50
H₂O	5.45-5.78		0.00-1.91		0.55	1.98-3.63	2.88	3.74	2.72	
F	0.00-0.07		0.00-2.08							
Cl			0.00-0.03		0.01-0.05					

Примечания: 1 – датолит (Bellatreccia et al., 2006, Deer et al., 1963), 2 – гомилит (Miyawaki et al., 1985, Rajikull, 1876); 3 – гадолинит: Y (Cámara et al., 2008, Gorelova et al., 2021, Holtstam and Andersson, 2007, Paulmann et al., 2019), Ce (Holtstam and Andersson, 2007, Segalstad and Larsen, 1978), Nd (Holtstam and Andersson, 2007, Škoda et al., 2018); 4 – хинганит: Y (Gorelova et al., 2020, Miyawaki et al., 2007, Волошин и др., 2002), Ce (Miyawaki et al., 2007), Yb (Волошин и др., 1983), Nd (Kasatkin et al., 2020), 5 – минасжерайсит-(Y) (Foord et al., 1983).

*Содержания H₂O, BeO и B₂O₃ – расчетные. Содержания редких элементов приведены в таблице 4б

Таблица 11б. Сопоставление содержания редких элементов в химическом составе минералов группы гадолинита (мас. %).

	3			4				5
	Y	Ce	Nd	Y	Ce	Yb	Nd	
Bi₂O₃								14.70-28.50
Y₂O₃	9.39-36.21	2.41-14.82	3.60-8.71	26.70-31.38	0.72	8.56-8.70	8.49-9.09	11.30-16.38
La₂O₃	0.06-3.03	3.01-16.14	1.86-3.23	0.28-0.75	11.11		1.55-1.69	0.20-0.25
Ce₂O₃	0.51-12.81	15.55-24.54	10.32-15.34	0.51-1.58	28.32		12.06-13.53	0.00-0.20
Pr₂O₃	0.18-2.61	2.33-3.67	2.54-3.79	0.15-0.50	2.11		2.96-3.19	0.10-0.13
Nd₂O₃	1.12-14.67	4.35-18.72	17.58-22.04	0.93-2.48	4.70		16.60-17.13	0.20-0.50
Sm₂O₃	0.80-6.56	0.15-5.06	4.73-6.21	0.87-1.26	0.39		5.91-6.06	0.10-0.26
Eu₂O₃	0.00-0.13	0.07	0.16-0.28	0.00-0.07			1.06-1.10	
Gd₂O₃	1.28-7.67	0.92-4.86	3.44-5.46	0.20-0.56	0.08	0.11-0.22	4.95-5.42	0.20-0.32
Tb₂O₃	0.00-0.42	0.00-0.29	0.00-0.43	0.36-0.82		0.04-0.05	0.48-0.53	0.10-0.23
Dy₂O₃	1.27-3.80	0.12-1.01	0.50-1.52	2.15-3.88	0.05	2.47-3.30	2.49-2.52	1.26-1.30
Ho₂O₃	0.08-0.74	0.28-0.44	0.00-0.21	0.20-1.30		1.03-1.19	0.24-0.45	0.30-0.37
Er₂O₃	0.00-2.30	0.00-1.06	0.14-0.38	1.15-4.97		8.22-9.39	0.81-0.88	1.30-1.94
Tm₂O₃	0.02-0.21	0.08-1.17		0.20-2.50		2.38-3.10	0.08-0.13	0.60-0.75
Yb₂O₃	0.15-3.20	0.61-0.91		0.56-3.28 ¹		33.64-34.07	0.40-0.47	5.90-7.86
Lu₂O₃	0.00-1.53	0.05-0.13		0.00-5.00		3.94-4.50	0.03-0.07	1.50-1.71
ThO₂	0.00-7.49			0.00-2.79			0.07-0.17	
UO₂	0.00-1.43							

Примечания: 3 – гадолинит: Y (Cámara et al., 2008, Gorelova et al., 2021, Holtstam and Andersson, 2007, Paulmann et al., 2019), Ce (Holtstam and Andersson, 2007, Segalstad and Larsen, 1978), Nd (Holtstam and Andersson, 2007, Škoda et al., 2018); 5 – хинганит: Y (Gorelova et al., 2020, Miyawaki et al., 2007, Волошин и др., 2002), Ce (Miyawaki et al., 2007), Yb (Волошин и др., 1983), Nd (Kasatkin et al., 2020), 5 – минасжерайсит-(Y) (Foord et al., 1983).

¹ содержание Yb₂O₃ до 15.62 вес. % в ассоциации с хинганитом-(Yb) (Волошин и др., 2002).

Таблица 11в. Сопоставление химического состава* минералов группы гердерита (мас. %).

	10	11	12	13
SiO₂	0.05	0.01-0.25	0.00-6.94	
P₂O₅	43.16	42.93-44.12		20.37
As₂O₅			42.94-56.06	
Al₂O₃	0.02			1.61
FeO*	0.01	0.00-0.10		
Fe₂O₃				8.85
MnO		0.00-0.10		
CaO	34.45	34.49-35.37	26.68-28.57	
PbO				64.37
Na₂O	0.29	0.00-0.03		
BeO	15.30	15.24-15.66	12.20-13.00	
H₂O	1.39	1.39-4.24	4.39-6.00	3.87
F	8.70	1.16-5.71		

Примечания: 10 – гердерит (Harlow and Hawthorne, 2008), 11 – гидроксилгердерит (Harlow and Hawthorne, 2008, Leavens et al., 1978, Gorelova et al., 2023), 12 – бергслагит (Hansen et al., 1984, Brugger and Gieré, 1999, Raade et al., 2006), 13 – дрюгманит (Van Tassel et al., 1979).

Содержания H₂O, BeO и B₂O₃ – расчетные.

FeO* – суммарное содержание FeO и Fe₂O₃. Для дрюгманита железо определено как трехвалентное ввиду предположения авторов о возможном изоморфизме Fe–Al и минеральном окружении, содержащим только Fe³⁺ (Van Tassel et al., 1979).

I.2.2.2. Особенности химического состава

Вариации содержания химических элементов в составе минералов надгруппы гадолинита приведены в таблице 11.

В позиции *T* могут находиться Si, P и As, при этом позицию полностью заселяет один из элементов, а другие входят в виде изоморфной примеси в количестве 0.10-0.15 мас. %, M_2O_5 ($M = Si, P, As$) редко до 1.2 мас. % (как в случае минасжерайсита-(Y)). Содержания элементов сильно варьируют: содержание SiO_2 изменяется от 21-23 мас. % у гадолинитов до 37-38 мас. % у датолита, содержание P_2O_5 меняется от 20 мас. % у дрюгманита до 43 мас. % у гердерита и гидроксил-гердерита, а содержание As_2O_5 в бергслагите составляет 42-56 мас. %.

В позиции *Q* могут находиться Be, B и иногда – Li. Вхождение лития в структуру происходит по следующим схемам: $Fe^{2+} + Y^{3+} \rightarrow Li^+ + (Th+U)^{4+}$ и/или $Be^{2+} + Fe^{2+} \rightarrow Li^+ + Fe^{3+}$ (Cámara et al., 2008), его содержание не превышает 0.83 мас. % Li_2O . Бор является преобладающим катионом в этой позиции для группы датолита, его содержание лежит в пределах 14-22 мас. % B_2O_3 . В группе гадолинита преобладающим катионом является бериллий, содержание которого меняется от 8 до 15 мас. % BeO . В гадолините-(Y) содержания BeO и B_2O_3 могут быть близки (например, 6.9 и 5.6 мас. %, соответственно), но одновременно с этим установлено, что в гадолините-(Y) бор может и полностью отсутствовать – в таком случае содержание BeO достигает 9.76 мас. % (Gorelova et al., 2021). Для хинганита-(Y) до аналогичной работы Л.А. Гореловой с соавторами (Gorelova et al., 2020) содержание бора и бериллия не рассчитывались отдельно, поэтому в более старых работах содержание BeO достигает 11.96 мас. %. Помимо прямого определения содержания бора-бериллия из данных пламенной фотометрии или индукционно-связанной плазмы, существует методика определения соотношения $Be/(Be + B)$ через среднюю длину связи $\langle Q - O \rangle$, поскольку длина связи $\langle Q - \phi(O5) \rangle$ сокращается (рисунок 13) в случае замещения Be на B (Demartin et al. 2001). Содержание B, таким образом, определяется следующей формулой: $B = 1 - [(\langle Q - O \rangle_{02,3,4} - 1.475) / 0.173]$ (Demartin et al. 2001).

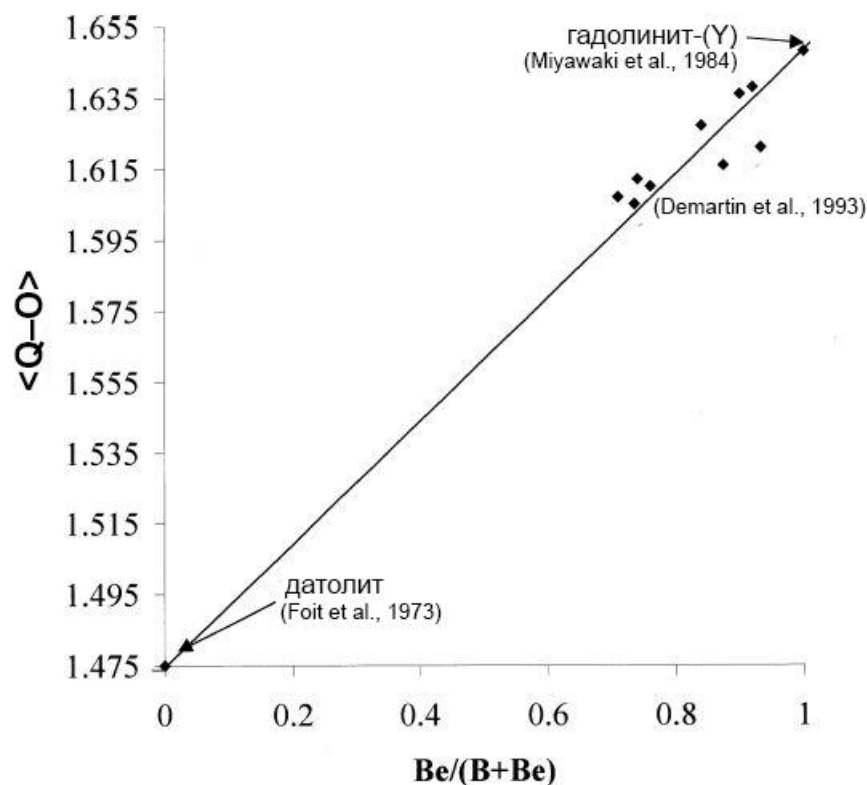


Рисунок 13. Эмпирическое соотношение между длиной связи $\langle Q-O \rangle$ и соотношением B-Be в минералах группы гадолинита (Demartin et al., 2001).

В позиции А находятся Ca, REE, а также Bi, Th и U. Только гадолиниты, хинганиты и минасжерайсит-(Y) содержат редкие земли, в этих минералах содержание редких земель преобладает над содержанием Ca. Максимальное содержание CaO в данной позиции – у датолита и гердерита (около 35 мас. %), содержание редких земель может достигать 47-54 мас. % в хинганите-(Ce) и хинганите-(Yb), соответственно, и 54-56 мас. % в гадолините-(Ce) и гадолините-(Nd), соответственно. Содержание Y_2O_3 не превышает 36.2 и 31.4 мас. % для гадолинита-(Y) и хинганита-(Y). Примечательно, что для гадолинита-(Ce) и гадолинита-(Nd) минимальное содержание Y_2O_3 лежит в пределах 2-3 мас. %, в то время как для хинганита-(Ce) содержание Y_2O_3 не превышает 1 мас. %, а для хинганита-(Yb) составляет около 8.6 мас. %. Единственным Bi-содержащим минералом в данной группе является минасжерайсит-(Y): в пределах кристалла меняется от 14.7 до 28.5 мас. % (Foord et al., 1983). Также в данной позиции могут находиться Th и U: их присутствие установлено для гадолинита-(Y) и хинганита-(Y) и не превышает 7.5 и 1.5 мас. % для гадолинита-(Y) и 2.5 мас. % ThO_2 для хинганита-(Y).

Позиция М может быть вакантна или заполнена Fe^{2+} , Mg, Mn, Al, Cu, Zn, Fe^{3+} , Pb и Ti^{4+} . Свинец занимает эту позицию только для дрюгманита – его содержание оценивается в 64 мас. %. Максимальное содержание Fe^{2+} достигает 18.4 мас. % в гомилите, также в гадолинитах и хинганитах содержания превышают 1 мас. %. Марганец может занимать данную позицию в случае минасжерайсита-(Y) и гадолинита-(Ce): в первом случае его содержание лежит в

пределах 2.8-3.5 мас. %, а во втором случае составляет 1.2-2.0 мас. %. Содержание других элементов не превышает одного процента.

Отдельный вопрос, требующий дальнейшего изучения, это распределение катионов по позициям *A* и *M* в структуре минасжерайсита-(Y). На данный момент существует два варианта. Первый из них, классический, использован Фoordом с соавторами (Foord et al., 1983): в позиции *A* находятся REE, Bi, а в позиции *M* находятся Ca, Ti, Fe, Mn, Mg, Cu, Zn. В рамках данной работы монокристалльная съемка структуры минасжерайсита-(Y) не была проведена, а параметры минерала были получены по порошковым данным. В последующей работе (Cooper and Hawthorne, 2017) были получены монокристалльные данные, но химический состав не определялся заново, а распределение катионов по позициям проходило на основе кристаллографических данных (длины связей, валентные усилия). В результате был предложен второй вариант, предполагающий следующее: в позиции *A* находятся Ca, REE, Bi, а позиция *M* может быть частично вакантна или содержать Ti, Fe, Mn, Mg, Cu, Zn.

В позиции φ , помимо кислорода, могут находиться OH-группы и F. Также некоторые анализы указывают на наличие в составе минерала до 0.05 мас. % Cl. Содержание H₂O в водосодержащих минералах в среднем лежит в пределах 2-4 мас. % и достигает 6 мас. % для датолита и бергслагита. Содержание F лежит в пределах 0-2 мас. % для гадолинита-(Y), 1.2-5.7 мас. % для гидроксилгердерита и достигает 8.7 мас. % в гердерите. Для классификации минералов используются две диаграммы, предложенные в работе Vařik et al., 2017 (рисунок 14).

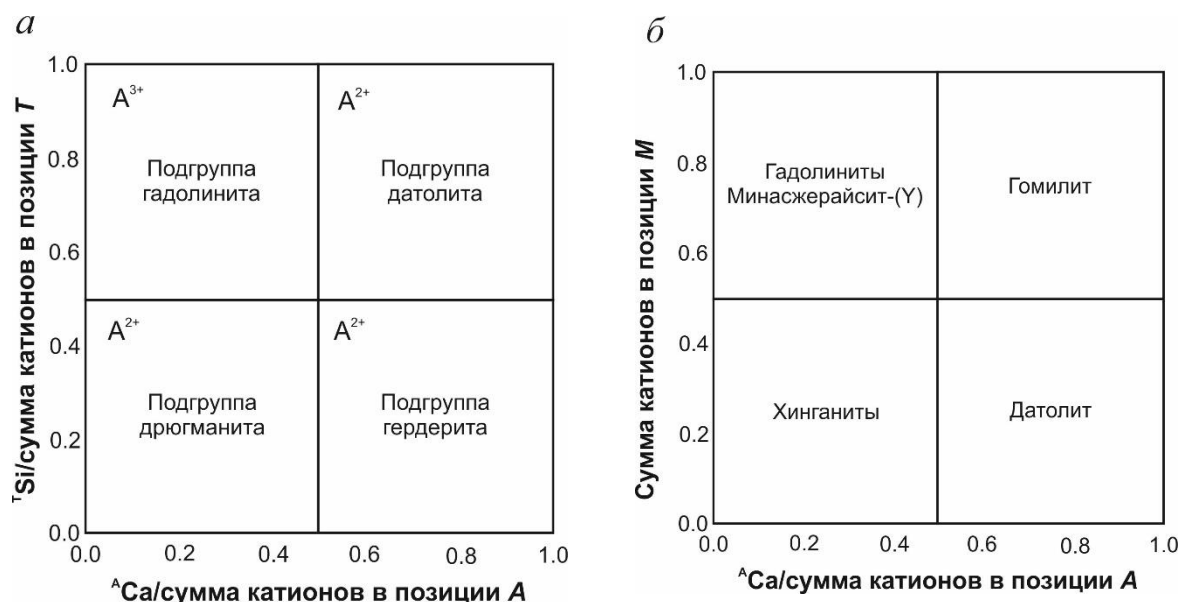


Рисунок 14. Классификационные диаграммы минералов надгруппы гадолинита (Vařik et al., 2017)

I.2.2.3. Термическое поведение и термическое расширение

На данный момент исследованы термические изменения датолита (в диапазонах $-173 - +7$) (Rinaldi et al., 2010) и $30 - +900$ °C (Krzhizhanovskaya et al., 2018)), гадолинита-(Y) (в диапазоне $-173 - +1100$ °C (Gorelova et al., 2021)), хинганита-(Y) (в диапазоне $-173 - +7$ °C (Gorelova et al., 2020)) и гидроксилгердерита (в диапазоне $-173 - +690$ °C (Gorelova et al., 2023)).

Низкотемпературные исследования датолита в интервале $(-173) - (+7)$ °C показали, что термическое расширение датолита в основном происходит по осям $[100]$ и $[010]$, в то время как по оси c изменения незначительны. Аномалий или фазовых переходов в данном температурном диапазоне не наблюдается. Расширение именно по оси a связано со слоистой структурой датолита: связи Ca–O наиболее подвержены сжатию и удлинению, в отличие от более неподвижного и прочного тетраэдрического слоя (Rinaldi et al., 2010).

При температуре $710-730$ °C моноклинный датолит $Ca_2B_2Si_2O_8(OH)_2$ дегидратирует и переходит в высокотемпературный окаямалит $Ca_2B_2SiO_7$, тетрагональный (Perchiazzi et al. 2004) или ромбический (Krzhizhanovskaya et al., 2018). Во втором случае предполагается, что при этом четырехзвенные и восьмизвенные кольца тетраэдров в датолите переходят (рисунок 15) в пятизвенные кольца тетраэдров в окаямалите (Krzhizhanovskaya et al., 2018).

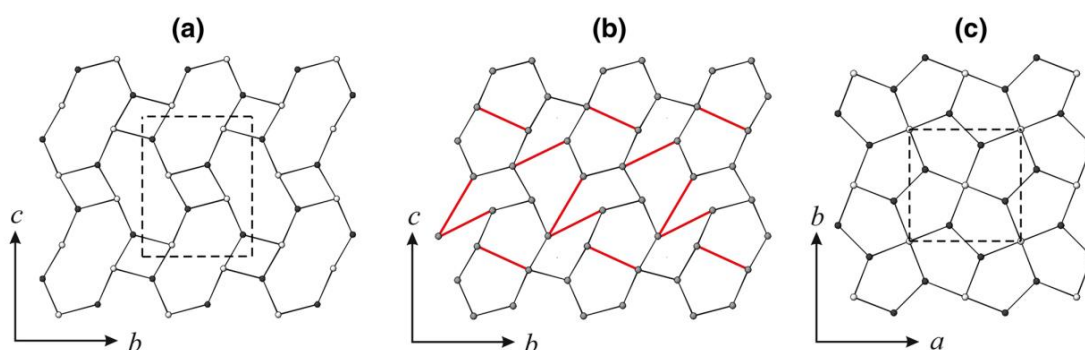


Рисунок 15. Изменение топологии от датолита (a) к окаямалиту (b) (Krzhizhanovskaya et al., 2018). Тетраэдры $[BO_4]$ и $[SiO_4]$ показаны черными и белыми точками, соответственно. Тетраэдры соединены за счет общего кислорода. Красным показаны новообразованные связи.

В таблице 12 приведены значения коэффициентов термального расширения (КТР) для датолита, окаямалита, гадолинита-(Y), хинганита-(Y), гидроксилгердерита. Термическое расширение датолита анизотропно. Для низких температур КТР понижены ввиду понижения амплитуды атомных тепловых колебаний (Krzhizhanovskaya et al., 2018).

Гадолинит-(Y) имеет линейный характер изменения параметров без полиморфных переходов во всем температурном диапазоне и разлагается при температуре 1050 °C. Термическое расширение гадолинита-(Y) также анизотропно, но, в отличие от датолита, почти

не меняется с ростом температуры, поскольку в случае гадолинита нет возможности для искажения структуры и как следствие – невозможен переход (Gorelova et al., 2021).

Хинганит-(Y) также имеет линейный характер изменения параметров без фазовых переходов. Максимальное и минимальное расширение наблюдалось, соответственно, по осям b и c , т. е. в плоскости слоя, это объясняется нелинейным изменением КТР. Термическое расширение изменяется с ростом температуры: При самых низких температурах кристаллическая структура хинганита-(Y) демонстрирует максимальное термическое расширение вдоль оси a (перпендикулярно плоскости слоя), тогда как расширение по осям b и c весьма мало или даже отрицательно. С ростом температуры α_a уменьшается, а α_b и α_c увеличиваются, становясь положительными при -143 и -23°C , соответственно. При комнатной температуре структура почти не меняется по осям a и c , но испытывает сильное расширение по оси b . Такое сильно анизотропное поведение объясняется сдвиговой деформацией в моноклинной плоскости: с увеличением угла β , структура сжимается по диагонали параллелограмма ac и вытягивается по диагонали тупого угла этого же параллелограмма (Gorelova et al., 2020).

Гидроксилгердерит имеет линейный характер изменения параметров и разлагается при температуре около 700°C . Объемное термическое расширение гидроксилгердерита составляет $\alpha_V = 38 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, что больше, чем термическое расширение силикатных минералов надгруппы гадолинита, для которых этот показатель составляет $9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (хинганит-(Y)) – $29 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ (датолит). Термическое расширение гидроксилгердерита мало меняется с температурой и максимально по направлению a (перпендикулярно слоям). Тем не менее, термическое расширение в плоскости bc также анизотропно, как и для других минералов надгруппы гадолинита (Gorelova et al., 2023).

Таблица 12. КТР ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) для главных осей тензора термического расширения и по кристаллическим осям в зависимости от температуры для минералов надгруппы гадолинита.

	T, $^\circ\text{C}$	α_{11}	α_{22}	α_{33}	$\mu (\alpha_{33} \wedge c)$	α_a	α_b	α_c	α_β	α_V	$\alpha_{\text{макс}}/\alpha_{\text{мин}}$
Датолит Krzhizhanovskaya et al., 2018	(-173) – (+7)	8	7	0	6	7	7	0	-2	15	
	(+30) – (+500)	13	12	4	25	11	12	6	-4	29	3.3
Окаямалит Krzhizhanovskaya et al., 2018	30-530	22	= α_{11}	11	-	= α_{11}	= α_{22}	= α_{33}	-	54	
	530-460	30	= α_{11}	14	-	= α_{11}	= α_{22}	= α_{33}	-	75	
Хинганит-(Y) Gorelova et al., 2020	(-173) – (+7)	5	6	-3	21	4	7	-2	3	9	-2
Гадолинит-(Y) Gorelova et al., 2021	+30 – (+1050)	9	11	7	37	9	11	8	-1	28	1.5
Гидроксилгердерит Gorelova et al., 2023	+30 – (+690)	15	14	6	21	14	14	7	-4	35	2.6

1.2.3. Оптические и физические свойства

В таблице 13 приведены основные физические свойства минералов изучаемых минералов.

Таблица 13. Физические свойства минералов надгруппы гадолинита

Минерал	Твердость	Цвет	Блеск	Плотность, г/см ³	Ссылка
Датолит	5-5.5	Бесцветный, белый	Стеклянный	2.9-3.0 (изм.)	Чухров, 1972
Гомилит	5-5.5	Черный	Стеклянный	3.34 (изм.) 3.36 (выч.)	Чухров, 1972
Гадолинит-(Y)	6.5-7	Черный, черно-зеленый, коричневый	Стеклянный	4.36-4.77 (изм.)	Dana, 1911
Гадолинит-(Ce)	6.5-7	Черный	Стеклянный	4.20 (изм.) 4.90 (выч.)	Segalstad and Larsen, 1978
Гадолинит-(Nd)	6.5-7	Оливково-зеленый	Стеклянный	4.86 (выч.)	Škoda et al., 2018
Хинганит-(Y)	5-5.5	Молочно-белый, светло-желтый, светло-зеленый, голубой.	Стеклянный	4.42-4.57 (изм.) 4.45 (выч.)	Ding et al., 1981
Хинганит-(Ce)	5-6	Желто-коричневый	Стеклянный	4.28 (выч.)	Miyawaki et al., 2007
Хинганит-(Yb)	6-7	Бесцветный	Стеклянный	4.83 (выч.)	Волошин и др., 1983
Минасжерайсит-(Y)	6-7	Лавандово-фиолетовый	Землистый	4.90 (выч.)	Foord et al., 1983
Гердерит	5-5.5	Светло-зеленый, светло-желтый	Стеклянный	2.99-3.01 (изм.)	Dana, 1911
Гидроксилгердерит	5-5.5	Светло-зеленый, светло-желтый, бесцветный, серый	Стеклянный	2.94-2.97 (изм.)	Palache et al., 1951
Бергслагит	5	Бесцветный, белый, серый, коричневый	Стеклянный	3.40 (выч.) 3.40 (изм.)	Hansen et al, 1984
Дрюгманит	<6	Светло-желтый, бесцветный	Алмазный	5.55 (выч.)	Van Tassel et al., 1978

Датолит в шлифе бесцветный. Оптически двуосный, отрицательный. Показатели преломления: $n_p = 1.625(4)$, $n_m = 1.652(3)$, $n_g = 1.671(5)$. Угол $2v$ от 72 до 75° (Чухров, 1972).

Гомилит в шлифе имеет плеохроизм: N_p – голубовато-зеленый, N_m – от темно-красного до буровато-серого, N_g – от серого до буро-желтого ($N_m > N_p > N_g$). Оптически двуосный, положительный. Показатели преломления: $n_p = 1.715(1)$, $n_m = 1.725(1)$, $n_g = 1.738(5)$. Угол $2v \sim 80^\circ$ (Чухров, 1972).

Гадолинит-(Y) в шлифе имеет плеохроизм от травянисто- до оливково-зеленого. Оптически двуосный, положительный, становится изотропным, если метамиктен. Показатели преломления: $n_p = 1.78(2)$, n_m – не определен, $n_g = 1.81(2)$. Угол $2v \sim 80-85^\circ$ (Чухров, 1972).

Гадолинит-(Ce) в шлифе оливково-зеленый, не плеохроирует. Изотропен в силу метамиктности. Показатель преломления: $n = 1.78$ (Segalstad and Larsen, 1978).

Гадолинит-(Nd) в шлифе слабо плеохроирует в зеленых оттенках. Оптически двуосный, положительный. Показатели преломления: $n_p = 1.78(1)$, $n_m = 1.80$ (выч.), $n_g = 1.81(1)$. Угол $2v = 62(3)^\circ$ (Škoda et al., 2018).

Хинганит-(Y) в шлифе бесцветный. Оптически двуосный, положительный. Показатели преломления: $n_p = 1.748(2)$, $n_m = 1.765(2)$, $n_g = 1.783(2)$. Угол $2v \sim 80^\circ$ (Ding et al., 1981).

Хинганит-(Ce) в шлифе бесцветный. Оптически двуосный, положительный. Показатели преломления: $n_p = 1.745(5)$, $n_m = 1.80$ (выч.), $n_g = 1.770(5)$. Угол $2v > 75^\circ$ (Miyawaki et al., 2007)

Хинганит-(Yb) в шлифе бесцветный. Оптически двуосный, положительный. Показатели преломления: $n_p = 1.725(1)$, $n_m = 1.738(1)$, $n_g = 1.760(1)$. Угол $2v \sim 65^\circ$ (Волошин и др., 1983).

Минасжерайсит-(Y) имеет плеохроизм: N_p – бесцветный, N_m – светло-желтый, N_g – фиолетовый ($N_g > N_m > N_p$). Оптически двуосный, положительный. Показатели преломления: $n_p = 1.740(4)$, $n_m = 1.754(4)$, $n_g = 1.786(4)$. Угол $2v = 68^\circ$ (Foord et al., 1983).

Гердерит и гидроксилгердерит в шлифах чаще всего бесцветные. Оптически двуосные, отрицательные. Показатели преломления зависят от содержания F и определяются следующими соотношениями: $n_p = 1.615 - 0.00059(\%Nd)$, $n_m = 1.634 - 0.00056(\%Nd)$, $n_g = 1.644 - 0.00055(\%Nd)$, где %Nd – мольные проценты гердерита в образце. Угол $2v$ варьирует в диапазоне $77-70^\circ$ (Leavens et al., 1978).

Бергслагит бесцветный. Оптически двуосный, отрицательный. Показатели преломления: $n_p = 1.659(1)$, $n_m = 1.679(2)$, $n_g = 1.692(2)$. Угол $2v$ (изм.) $\sim 70^\circ$ (Hansen et al, 1984).

Дрюгманит в шлифе бесцветный. Оптически двуосный, отрицательный. Показатель преломления средний, расчетный: $n = 1.88$. Угол $2v = 33(2)^\circ$ (Van Tassel et al., 1978).

1.2.4. Особенности Рамановской и инфракрасной спектроскопии

На данный момент в литературе приведены спектры для следующих минералов: датолита (Goryainov et al., 2015), гадолинита-(Y) (Gorelova et al., 2021), гадолинита-(Nd) (Škoda et al., 2018), хинганита-(Y) (Gorelova et al., 2020), хинганита-(Nd) и гидроксилгердерита (Frost et al., 2014, Gorelova et al., 2023). В базе RRUFF приведены спектры для датолита (R050033, R050136), гадолинита-(Y) (R060351, R080129), хинганита-(Y) (R120171), минасжерайсита-(Y) (R120134), гердерита (R100064), гидроксилгердерита (R050518, R050520, R060353, R07045), бергслагита (R060243). Таким образом, на данный момент полностью отсутствует информация по спектроскопической картине гомилита, гадолинита-(Ce), хинганита-(Yb) и дрюгманита. Следует отметить, что, несмотря на то, что в работе Фроста с соавторами (Frost et al., 2014) спектр гердерита и не приведен ввиду большой люминесценции, положение некоторых спектральных линий гердерита дается авторами, также они иллюстрируют смещение линий в зависимости от содержания «гердеритовой» составляющей. Исходя из этого, можно предположить, что спектр гердерита, приведенный на сайте RRUFF, на самом деле является спектром гидроксил-гердерита.

В таблице 14 приведены положения основных линий рамановских спектров минералов надгруппы гадолинита. Силикаты (датолит, гадолинит, хинганит, минасжерайсит-(Y)) характеризуются (рисунок 16) наличием колебаний плоской сетки решетки ($160-300\text{ см}^{-1}$), валентных колебаний октаэдров MO_6 и полиэдров AO_8 ($300-450\text{ см}^{-1}$), ассиметричных деформационных колебаний $O-Si-O$ и $O-B(Be)-O$ ($450-650\text{ см}^{-1}$), валентных колебаний $B(Be)-O$ и $Si-O$ ($650-950\text{ см}^{-1}$ и $950-1075\text{ см}^{-1}$), а также валентных колебаний $O-H$ ($3350-3550$) (Goryainov et al., 2015, Gorelova et al., 2020, Gorelova et al., 2021, Škoda et al. 2018, Kasatkin et al., 2020).

Для гердерита, начиная с 400 см^{-1} , начинают проявляться колебания (рисунок 17а), характерные для фосфатов. Так, в области $400-614\text{ см}^{-1}$ находятся деформационные колебания $O-P-O$, $H-P-O$ и $HO-P-OH$, в области $975-1150\text{ см}^{-1}$ – симметричные и ассиметричные валентные колебания $O-P-O$ и $H-P-O$ (Frost et al., 2014).

Интерпретация рамановского спектра бергслагита (рисунок 17б) не проводилась, но можно предположить, что линии $830-850-872$ и 1041 см^{-1} связаны именно с различными колебаниями в тетраэдре AsO_4^{3-} , на что также указывают данные по рамановским спектрам других арсенатов (Frost et al., 2013).

Таблица 14. Положения наиболее интенсивных пиков Рамановской спектроскопии (литературные данные)

Название минерала и ссылка	Положение линий
Датолит (Goryainov et al., 2015)	166, 177, 184, <u>218</u> , <u>292</u> , 331, 378, <u>391</u> , 458, 692 , 917, <u>983</u> , <u>1075</u> , <u>3497</u>
Гадолинит-(Y)* (Gorelova et al., 2021)	206, <u>274</u> , <u>298</u> , <u>315</u> , 349, 372, 400, 434, 571, 640, 914 , 996, 3462, 3477, 3543
Гадолинит-(Nd) (Škoda et al. 2018)	143, 203, 225, 265, <u>279</u> , <u>292</u> , <u>306</u> , <u>339</u> , <u>363</u> , <u>383</u> , <u>411</u> , <u>428</u> , 483, 501, 550, 615, 707, 897 , 970, 3525
Хинганит-(Y) (Gorelova et al., 2020)	<u>116</u> , <u>186</u> , <u>268</u> , 328 , <u>423</u> , <u>541</u> , <u>584</u> , <u>725</u> , <u>923</u> , <u>983</u> , 3383, 3541
Хинганит-(Nd) (Kasatkin et al., 2020)	141, <u>177</u> , <u>213</u> , <u>261</u> , <u>321</u> , <u>347</u> , <u>359</u> , <u>418</u> , <u>479</u> , <u>513</u> , <u>545</u> , <u>585</u> , 608, 681, 718, 900, 913, 967, 987
Минасжерайсит-(Y) (RRUFF: R120134)	<u>255</u> , <u>342</u> , <u>459</u> , 560 , <u>629</u> , 808, 916
Гердерит-гидроксилгердерит (Frost et al., 2014, Gorelova et al., 2023)	145, 168, <u>184</u> , 198, 231, 254, 270, 303-308, 325-328, 339-346, 352-355, 426, 447, 516, <u>528</u> , 563, 578, <u>586</u> , <u>597</u> , <u>616</u> , 634, 975¹-1006² , <u>1012</u> , <u>1085</u> , <u>1128</u> , <u>1138</u> , <u>3623²-3625¹</u> , <u>3570²</u>
Бергслагит (https://rruff.info/R060243)	194, 260, 340, 364, 386, 465, 500, 541, <u>830</u> , 850 , <u>872</u> , 953, 970, 1041

Примечание: Подчеркнуты линии с интенсивностью > 20 %, жирным выделена линия с максимальной интенсивностью. * – образец был прогрет до 1000°C, ¹ – гердерит, ² – гидроксилгердерит

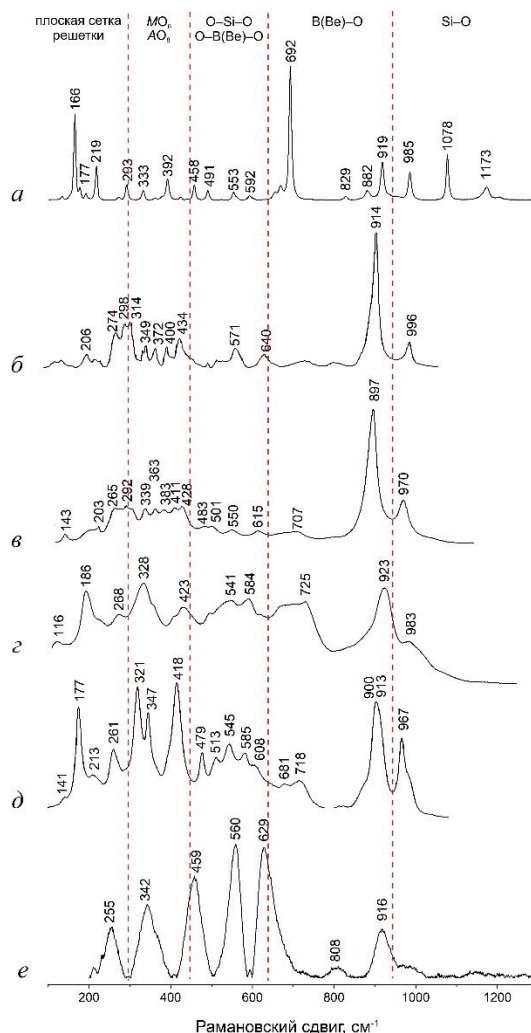


Рисунок 16. Рамановские спектры: *a* – датолита (RRUFF: R050033), *б* – гадолинита-(Y) (Gorelova et al., 2021), *в* – гадолинита-(Nd) (Škoda et al. 2018), *г* – хинганита-(Y) (Gorelova et al., 2020), *д* – хинганита-(Nd) (Kasatkin et al., 2020), *е* – минасжерайсита-(Y) (RRUFF: R120134).

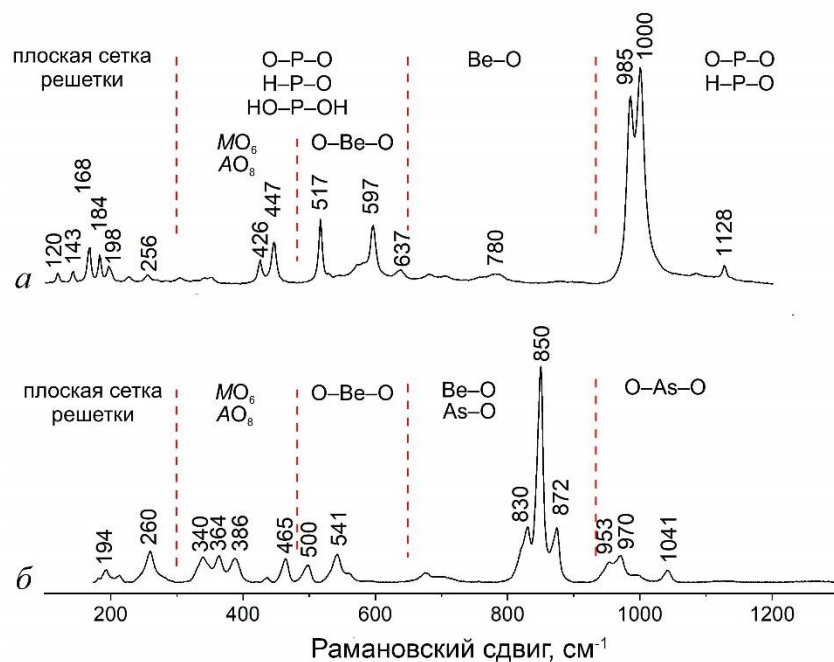


Рисунок 17. Рамановские спектры: *а* – гидроксилгергерита (Gorelova et al., 2023), *б* – бергслагита (RRUFF: R060243).

Инфракрасные спектры получены и приведены в литературе для гомилита (Ito and Hafner, 1974), гадолинита-(Y) (Ito and Hafner, 1974), хинганита-(Yb) (Волошин и др., 1983), гердерита и гидроксилгердерита (Frost et al., 2014). Дополнительно в базе RRUFF приведены ИК-спектры для датолита (R050033, R050136) и гидроксилгердерита (R050518, R050520). Для остальных минералов (дрюгманита, гадолинита-(Ce), гадолинита-(Nd), хинганита-(Y), хинганита-(Ce), минажерайсита-(Y), гердерита, бергслагита) информация отсутствует.

В таблице 15 и на рисунке 18 приведены положения спектральных линий инфракрасной спектроскопии. В интервале 400-500 см^{-1} находятся деформационные колебания связей O-Si-O и колебания REE-O. Валентные колебания Be (B)-O находятся в пределах 770-900 см^{-1} . Валентные колебания Si-O лежат в диапазоне 900-1100 см^{-1} . Для гердерита-гидроксилгердерита вместо колебаний Si-O присутствуют симметричные и ассиметричные валентные колебания P-O в интервале 1005-11150 см^{-1} . Область 3400-3600 см^{-1} отвечает валентным колебаниям воды (Волошин и др., 1983, Frost et al., 2014).

Таблица 15. Положения наиболее интенсивных пиков инфракрасной спектроскопии (литературные данные)

Название минерала и ссылка	Положение линий
Датолит (RRUFF: R050033)	416, 473, 493, 570, 686, 777, 844, 874, 914, 983, 1035, 1085, 1153, 3489
Гомилит (Ito and Hafner, 1974)	425, 500, 540, 658, 750, 800, 864, 920, 957, 1056, 1134, 3580
Гадолинит-(Y)* (Ito and Hafner, 1974)	435, 500, 605, 735, 777, 975, 3500
Хинганит-(Yb) (Волошин и др., 1983)	450, 482, 535, 632, 811, 910, 942, 1086, 1183, 1216, 3512
Гердерит (Frost et al., 2014)	1005, 1079, 1099, 1121, 1149
Гидроксилгердерит* (Frost et al., 2014, RRUFF: R050518)	416, 461, 484, 543, 566, 630, 692, 723, 775, 1012, 1110, 3566, 3605

Примечание: * – по RRUFF приведены положения линий до 770 см⁻¹.

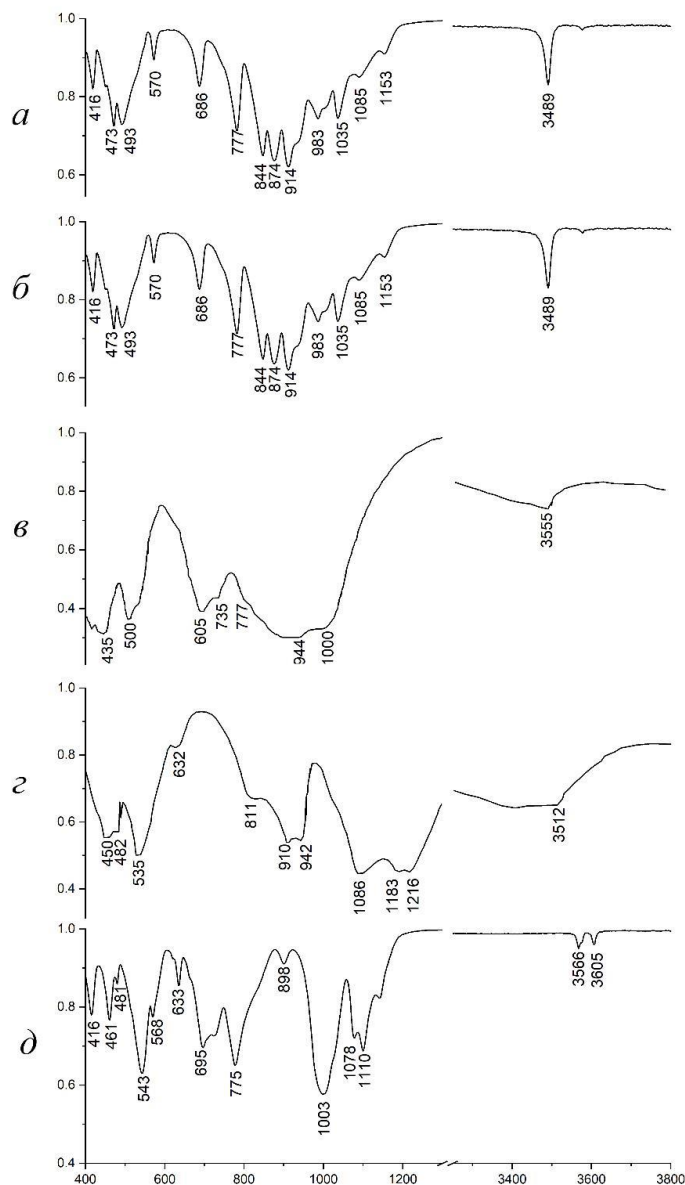


Рисунок 18. Инфракрасные спектры поглощения: *a* – датолита (RRUFF: R050033), *б* – гомилит (Ito and Hafner, 1974), *в* – гадолинит-(Y) (Ito and Hafner, 1974), *г* – хинганит-(Yb) (Волошин и др., 1983), *д* – гидроксилгердерит (RRUFF: R050518).

II. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

II.1. Объекты исследования

Полный список объектов исследования и примененных к ним методов исследования приведен в приложении 1.

II.1.1 Минералы группы стильпноmelана

В ходе данной работы было изучено 9 образцов слоистых марганецсодержащих силикатов: два из месторождения Ушкатын-III, Центральный Казахстан (R-Уш-3-5 и Уш318-106), предоставленные научным руководителем, три с Южного Урала из месторождений Кызыл-Таш (КТ-1-95 и КТ-44-96) и Южно-Файзулинского (БП-1), предоставленные А.И. Брусницыным, и четыре из разных месторождений России и мира, предоставленные И.В. Пековым. Они поступили под названиями баннистерит (Ban3881), ганофиллит (Gan5579), миддендорфит (Mid348) и стильпноmelан (Stil12344), места отбора – Брокен Хиллз (Австралия), Харстиген (Швеция), Кукисвумчорское месторождение (Кольский полуостров, Россия) и Дальнегорск (Приморье, Россия), соответственно.

В образце R-Уш-3-5 исследуемый минерал рыже-коричневого цвета и находится в образце в виде тонких (0.3-0.7 см) чешуйчатых (чешуйки изометричные, с радиусом около 1 мм) жилок в ассоциации с белым кальцитом, розовой скрытокристаллической смесью родонита, кварца и родохрозита и темно-серым браунитом (рисунок 19а).

В образце Уш318-106 объектом исследования является минерал светло-серого цвета, представляющий собой пластинчатые агрегаты толщиной 2 мм при размерах агрегата около 3×3 см и с шириной пластинки около 0.5 см. Находится в аналогичной образцу R-Уш-3-5 ассоциации (рисунок 19б).

В образце КТ-44-96 изучаемый минерал темно-коричневого цвета, почти черного цвета, находится иногда в радиально-лучистых агрегатах диаметром 0.5 мм, иногда в виде мелкозернистой массы. В ассоциации с ним находятся темно-коричневые бементит и кариопилит, вишнево-красный гранат-гематитовый агрегат, розовый родонит и белый кальцит (рисунок 19в).

В образце КТ-1-95 изучаемый минерал находится в виде мелкозернистой массы с родонитом и кварцем, имеющей темно-коричневый или почти черный цвет. Также в образце присутствуют жилки толщиной около 0.5 см розового родонита с вкрапленниками белых кальцита и кварца и светло-коричневые «пятна», сложенные бементитом и кариопилитом (рисунок 19г).

В образце БП-1 изучаемый минерал находится в прожилках 2-5 мм в виде мелкозернистой матовой черно-серой массы в сростках с молочными кварцевыми прожилками (рисунок 19д).

Сростки кристаллов слоистого силиката из образца Van3881 темно-коричневого цвета, имеет уплощенную, таблитчатую, немного вытянутую форму и размеры около 0.5×0.2 мм.

Слоистый силикат образца Gan5579 имеет золотисто-коричневый цвет и находится в сростках с диопсидом. Чешуйчатые агрегаты кристаллов имеют размеры около 0.1×0.04 мм.

Слоистый силикат из образца Mid348 – голотипный миддендорфит. Цвет – рыже-коричневый, представлен таблитчатыми сростками отдельных пластинок, более крупные сростки имеют размеры 0.08×0.06 мм, более мелкие – 0.03×0.01 мм.

Слоистый силикат из образца Stil12344 поступил с рентгенографическим подтверждением. Он развивается как вторичный по диопсиду, имеет коричневый цвет, сложен отдельными мелкими (0.01 мм и меньше) пластинками, которые образуют таблитчатые или слабо вытянутые сростки кристаллов размером в среднем около 0.3×0.1 мм.

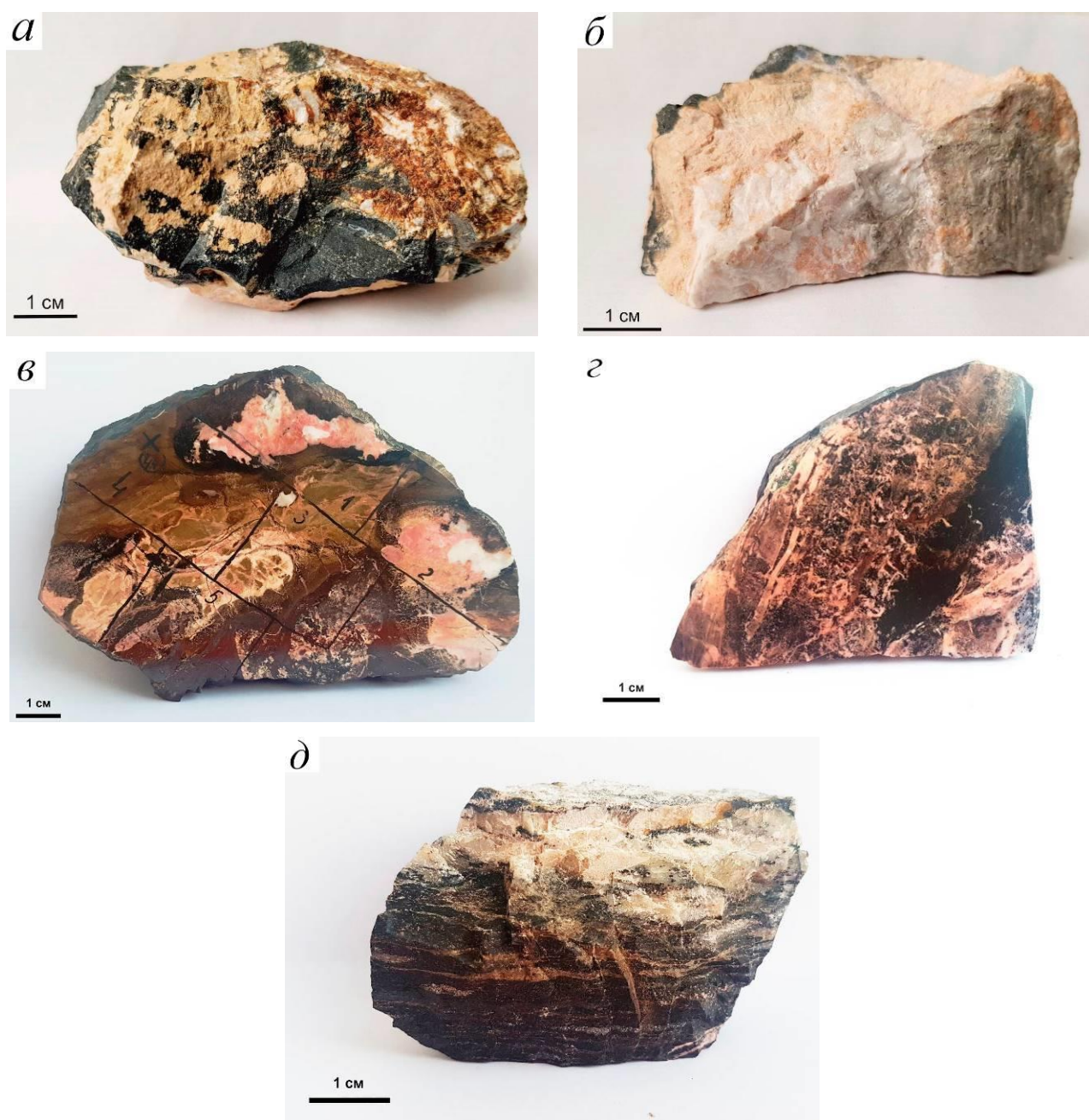


Рисунок 19. Общий вид образцов: а – R-Уш-3-5, б – Уш-318-106, в – КТ-44-96, г – КТ-1-95, д – БП-1.

II.1.2 Минералы надгруппы гадолинита

В ходе данной работы было исследовано 5 образцов минералов надгруппы гадолинита: датолит (из коллекции СПбГУ), минасжерайсит-(Y), гомилит, дрюгманит и бергслагит (из голотипных месторождений, коллекция А.В. Касаткина).

Образец датолита поступил из Дальнегорского месторождения (Россия) и представлен крупными пластинчатыми зеленовато-белыми прозрачными кристаллами (0.5×5×2 см, до 3×5×2 см). Для работы на монокристалльном дифрактометре был отобраны кристаллы размером 450×350 мкм.

Образец гомилита поступил из месторождения Стокё (Норвегия) и представлен желтыми прозрачными пластинчатыми кристаллами размером 100×350 мкм.

Образец минасжерайсита-(Y) поступил из месторождения пегматит Ягуарасу (Бразилия), представлен двумя сиреневыми изогнутыми пластинчатыми агрегатами прозрачных кристаллов, каждый из которых имеет размеры около 5×30 мкм.

Образец дрюгманита поступил из месторождения Ричелле (Бельгия) и представлен искривленными пластинчатыми агрегатами прозрачных бесцветных кристаллов размером 100×30 мкм.

Образец бергслагита поступил из месторождения Лонгбан (Швеция) и представлен прозрачными бесцветными пластинчатыми кристаллами размером 100×200 мкм.

II.2. Методы исследования

II.2.1. Электронная микроскопия и микроанализ

Элементный состав образцов слоистых силикатов исследован в РЦ СПбГУ «Геомодель» в плоско-полированных шлифах с углеродным напылением с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N, оснащенного энергодисперсионным спектрометром Oxford X-Max 20 при следующих условиях: ускоряющее напряжение 20 кэВ, ток пучка 2 нА и времени накопления спектра 30 с. Микроморфология зерен слоистых силикатов изучена в РЦ СПбГУ «Микроскопии и микроанализа» в неполированных, ненапыленных зернах с помощью настольного растрового электронного микроскопа-микроанализатора Hitachi TM 3000.

Образец минасжерайсита-(Y) был дополнительно изучен с применением волнодисперсионного электронного микроскопа SX-100 Cameca при следующих условиях: 15 кэВ, ток пучка 20 нА, время анализа пика 20 с для главных элементов и 60 с для второстепенных. Содержание Be, B и Li было установлено с использованием системы LA-ICP-MS, состоящей из квадрупольной ICP-MS Agilent 7900 и ArF* системы лазерной абляции Analyte Excite+ (193 нм, 2-Volume Cell HelEx II). Время анализа составило 30 с на точку, диаметр пучка –25 мкм, анализируемые изотопы: ${}^7\text{Li}^+$, ${}^9\text{Be}^+$, ${}^{10,11}\text{B}^+$, ${}^{28,29}\text{Si}^+$, ${}^{43,44}\text{Ca}^+$, and ${}^{89}\text{Y}^+$. ICP-MS был настроен с использованием SRM NIST 612 с учетом чувствительности и минимального количества двухзарядных ионов ($\text{Ce}^{2+}/\text{Ce}^+ < 5\%$), формирования оксидов (${}^{248}\text{ThO}^+ / {}^{232}\text{Th}^+ < 0.3\%$) и массового отклика ${}^{238}\text{U}^+ / {}^{232}\text{Th}^+ \sim 1$. Потенциальные помехи были минимизированы с помощью столкновительной ячейки (He 1 мл мин⁻¹). Содержание элементов было откалибровано с использованием стандартов искусственного стекла SRM NIST 610 и 612, и Si в качестве внутреннего эталонного элемента после коррекции базовой линии и интегрирования площади пика с использованием программного обеспечения HDIP (Teledyne CETAC Technologies). Точность измерения Be и B контролировалась внутренним образом с использованием четко определенных однородных внутренних эталонных материалов и монокристалльных данных. Содержание Li₂O низкое (~0,01 вес. %), поэтому Li был исключен из расчетов.

Формулы слоистых силикатов были рассчитаны из условия электронейтральности или на сумму катионов в октаэдрах и тетраэдрах. Формулы минералов надгруппы гадолинита были рассчитаны на сумму катионов в позиции $T = 2$, а содержания Be/B были приняты эквивалентными содержаниям в позиции T . За счет наличия данных по содержанию легких элементов (Be, B, Li) появилась возможность рассчитать формулу минасжерайсита-(Y) из предположения, что сумма катионов в позициях T и Q равна 4.

II.2.2. Рентгеноструктурный анализ

Массивы данных для рентгеноструктурного анализа были получены на монокристалльном дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoK α излучение), оснащенной системой для нагрева FMB. При комнатной температуре кристаллы изучаемых образцов были помещены на стеклянный волосок и закреплены паратоном-п. Для высокотемпературных измерений те же кристаллы были помещены на кварцевые волоски, закреплены в кварцевом капилляре и изучены в диапазоне -73–1000 °C (точный диапазон варьирует в зависимости образца). Данные были обработаны в программе CrysAlisPro (Agilent, 2012). Непосредственно рентгеноструктурный анализ был проведен с использованием программы WinGX (метод SHELXL) (Sheldrick, 2008). Коэффициенты термического расширения были рассчитаны с использованием программного пакета Theta-To-Tensor (Bubnova et al., 2013).

II.2.3. Рамановская спектроскопия

Рамановские спектры с неполированных, ненапыленных образцов слоистых силикатов и полированных, ненапыленных образцов минералов надгруппы гадолинита при комнатной температуре были получены в РЦ СПбГУ «Геомодель» и «Оптические и лазерные методы исследования». Спектры были записаны на спектрометрах Jobin-Yvon LabRam HR800, оборудованных микроскопом Olympus с объективами 50x и 100x, с использованием аргонового газового лазера с длиной волны 519 нм (в РЦ «Геомодель»), твердотельного лазера с длиной волны 532 нм (в РЦ «Оптические и лазерные методы исследования» и «Геомодель») и гелий-неонового газового лазера с длиной волны 633 нм (в РЦ «Оптические и лазерные методы исследования»), максимальной мощностью 50 мВ при комнатной температуре и временем экспозиции от 150 до 300 с, данные были получены в диапазоне 80-4000 см⁻¹ с разрешением 2 см⁻¹. Для четырех образцов слоистых силикатов Рамановские спектры были дополнительно получены при температурах 27-350 °C. Из-за высокого уровня люминесценции, Рамановские спектры для слоистых силикатов были дополнительно записаны с помощью экспресс-спектрометра SENTERRA (РЦ «Оптические и лазерные методы исследования»), где они были получены с помощью твердотельного лазера с длиной волны 785 нм. Обработка спектров проводилась в программе LabSpec.

III. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

III.1. Минералы группы стильпномелана

III.1.1 Элементный состав минералов группы стильпномелана

Химический состав и коэффициенты в формулах образцов слоистых силикатов приведены в таблице 20. Для образцов Уш318-106 и R-Уш-3-5 дополнительно был выполнен термогравиметрический анализ, позволивший определить содержание молекул воды и количество OH-групп в формулах минералов.

Образец Уш318-106 представлен (рисунок 20а) уплотненными химически гомогенными кристаллами 0.1×0.05 мм, имеющими кварцевые оторочки и пронизанными жилками родохрозита. Данный образец имеет химический состав (таблица 16) и положение главного пика на порошкограмме наиболее близкие к баннистериту, за счет чего данный образец может быть описан формулой $(\text{Na}_{0.91}\text{K}_{0.46}\text{Ca}_{0.14}\square_{0.49})_{\Sigma 2.00}(\text{Mn}_{9.29}\text{Mg}_{0.89}\text{Zn}_{0.02})_{\Sigma 10.20}[(\text{Si}_{14.28}\text{Al}_{1.61})_{\Sigma 15.89}\text{O}_{38}(\text{OH})_8] \cdot 7.23\text{H}_2\text{O}$, рассчитанной на 46 анионов. В данном минерале присутствуют все три крупных катиона, при этом преобладающим является Na, заселяющий 46 % позиции. В октаэдрах преобладает Mn (91 % позиции), оставшиеся 9 % заселены Mg, при этом Fe^{2+} не установлено. В тетраэдрах наблюдается замещение 10 % Si на Al. По химическому составу этот минерал не имеет аналогов и может рассматриваться как натриевый аналог баннистерита. В ходе дальнейших исследований нами было показано, что это новый минерал – каюповаит.

Образец R-Уш-3-5 представлен тонкими пластинчатыми кристаллами размером 0.2×0.05 мм (рисунок 20б), по краям агрегатов которых наблюдается окварцевание и в которых присутствует мелкие (диаметром менее 0.01 мм) темные включения. Данный образец имеет химический состав (таблица 16) и положение главного пика на порошкограмме, выполненной А.И. Брусницыным, наиболее близкие к парсеттенситу, за счет чего данный образец может быть описан формулой $((\text{Na}_{3.26}\text{K}_{2.05}\text{Ca}_{0.14})_{5.45}\square_{2.05})_{\Sigma 7.50}(\text{Mn}_{44.86}\text{Mg}_{4.47}\text{Zn}_{0.31})_{\Sigma 49.64}((\text{Si}_{65.71}\text{Al}_{6.08})_{\Sigma 71.79}\text{O}_{168}(\text{OH})_{50.00}) \cdot 30.61\text{H}_2\text{O}$, рассчитанной на 386 зарядов. В данном минерале преобладает Na (заселяет 43 % позиции крупных катионов). В октаэдрах преобладает Mn (91 % позиции), оставшиеся 9 % преимущественно заселены Mg, Fe^{2+} не установлено. В тетраэдрах 8% Si замещены Al. Этот минерал можно рассматривать как натриевый аналог парсеттенсита, однако, требуется провести дополнительные эксперименты по расшифровке кристаллической структуры.

В работе изучено три образца парсеттенсита. Образец БП-1 (рисунок 20в) представлен пластинчатыми кристаллами размером 0.05×0.02 мм, по краю которых развивается окварцевание и в которых находятся зерна спессартина. Данный образец может быть описан формулой $(\text{K}_{2.89}\text{Ca}_{0.58})_{\Sigma 3.47}(\text{Mn}_{34.68}\text{Mg}_{7.37}\text{Fe}_{4.54}\text{Al}_{1.93})_{\Sigma 48.52}(\text{Si}_{67.00}\text{Al}_{5.00}\text{O}_{168})(\text{OH})_{50.00} \cdot n\text{H}_2\text{O}$,

рассчитанной на 386 зарядов. В данном минерале преобладает К (заселяет 83 % позиции), Mn (заселяет 71 % позиции), Al занимает 8 % тетраэдрических позиций. Также было предположено, что часть Al заселяет октаэдрические позиции (около 4 %). Образец КТ-1-95 представлен химически гомогенными кристаллами размером 0.03×0.01 мм, находящихся в тонких сростках кариопилитом. Данный образец может быть описан формулой $(K_{2.12}Ca_{0.90}Ba_{0.68})\Sigma_{3.70}(Mn_{39.06}Fe_{4.78}Mg_{3.63}Al_{1.26})\Sigma_{48.73}(Si_{66.01}Al_{5.99}O_{168})(OH)_{50.00} \cdot nH_2O$, рассчитанной на 386 зарядов. В данном минерале преобладает К (заселяет 58%), однако, также в позиции щелочей наряду с Са присутствует Ва (9 %). Октаэдрическая позиция заселена преимущественно Mn (80 %), как и для образца БП-1 в ней установлена небольшая примесь Al (3 %). В тетраэдрической позиции находится 8 % Al наряду с Si. Образец КТ-44-96 (рисунок 20г) представлен тонкими сростками с кариопилитом, размер отдельных кристаллов составляет 0.01×0.005 мм. Минерал может быть описан формулой $(K_{1.69}Ca_{0.98}Ba_{0.83})\Sigma_{3.50}(Mn_{40.84}Fe_{5.64}Mg_{3.41})\Sigma_{49.89}(Si_{65.06}Al_{6.89}O_{168})(OH)_{50} \cdot nH_2O$, рассчитанной на 386 зарядов. В данном минерале, как и в КТ-1-95, преобладающими катионами являются К (48 %), Mn (82 %) и Si (90 %), при этом в позиции щелочных катионов установлено 11 % Ва, а Al в октаэдрах не установлено. Также можно также отметить, что содержание Mg для не содержащего Ва образца (БП-1) больше, чем для двух других, а доля вакансии составляет около 50 % для всех трех образцов при том, что октаэдрическая и тетраэдрическая позиции заселены почти полностью.

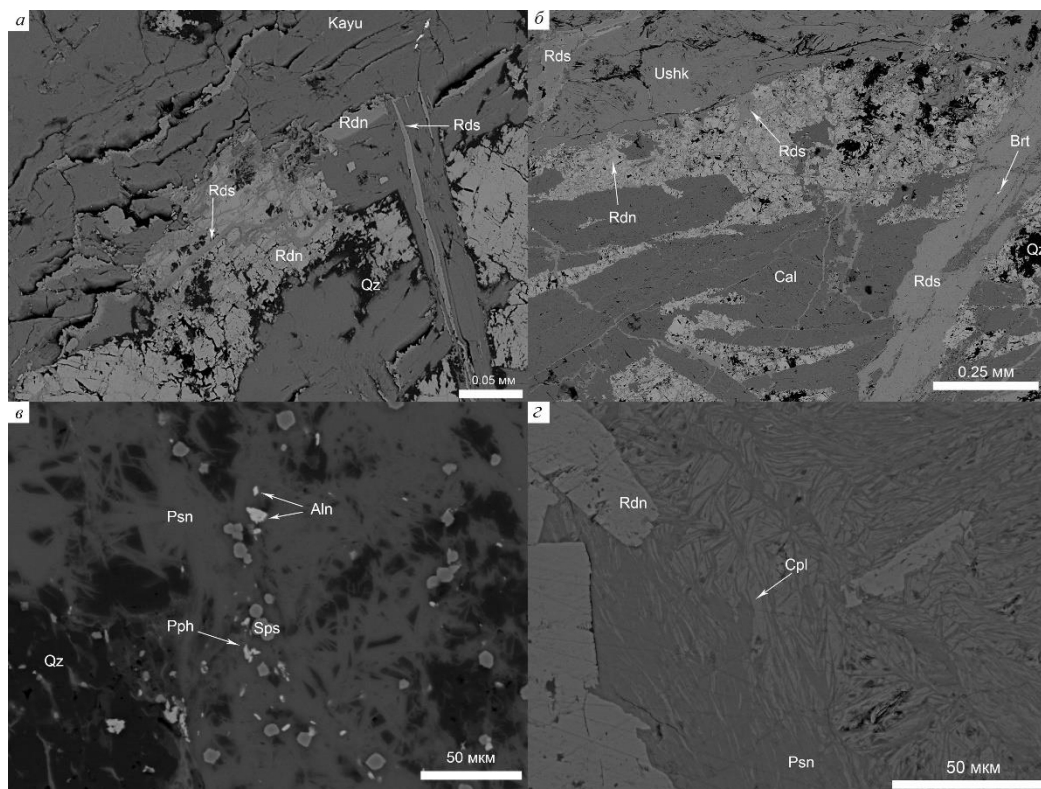


Рисунок 20. Внешний вид образцов в обратно рассеянных электронах: а – Уш-318-106, б – R-Уш-3-5, в – БП-1, г – КТ-44-96. Сокращения: Кауу – каюповалит, Rds – родохрозит, Rdn – родонит, Qz – кварц, Ushk – «ушкатынит», Brt – барит, Cal – кальцит, Psn – парсеттенсит, Sps – спессартин, Aln – алланит, Pph – пирофанит, Cpl – кариопилит.

Таблица 16. Элементный состав и коэффициенты в формулах изучаемых слоистых силикатов: 1 – каоюоваита, 2 – баннистерита, 3 – «ушкатынита», 4, 5, 6 – парсеттенсита, 7 – ганофиллита, 8 – миддендорфита, 9 – стильномелана.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Элемент мас. %	Уш318-106	Ван3881	Р-Уш-3-5	БП-1	КТ-1-95	КТ-44-96	Gan5579	Mid348	Stil12344
SiO ₂	45.36	50.11	45.32	46.06	44.14	42.64	39.57	58.66	48.26
Al ₂ O ₃	4.35	4.00	3.56	4.04	4.11	3.83	7.47	нпо	6.19
FeO _{общ}	нпо	17.63	нпо	3.73	3.82	4.42	0.65	0.84	30.05
MnO _{общ}	34.92	21.7	36.53	28.15	30.83	31.6	35.78	27.72	5.37
ZnO	0.07	нпо	0.29	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо	нпо
MgO	1.88	0.35	2.07	3.40	1.63	1.50	0.21	0.18	2.78
CaO	0.42	1.57	0.09	0.37	0.56	0.60	1.37	0.27	0.42
BaO	нпо	нпо	нпо	нпо	1.16	1.38	0.63	нпо	нпо
Na ₂ O	1.49	нпо	1.16	нпо	нпо	нпо	0.89	5.23	0.59
K ₂ O	1.14	0.45	1.11	1.56	1.11	0.87	4.17	6.79	1.59
H ₂ O*	10.7		11.5						
Σ	100.33	95.81	101.63	87.69	87.53	87.37	89.95	99.68	95.26
Коэффициенты									
Метод [^]	Σан = 46	Σзар = 84	Σзар = 386	Σзар = 386			Σзар = 52	Σкат = 17	Σкат = 20
Na	0.91	–	3.26	–	–	–	0.35	2.09	0.26
K	0.46	0.17	2.05	2.89	2.12	1.69	1.07	1.79	0.45
Ca	0.14	0.50	0.14	0.58	0.90	0.98	0.30	0.06	0.10
Ba	–	–	–	–	0.68	0.83	0.05	–	–
Mn	9.29	5.40	44.86	34.68	39.06	40.84	6.12	4.84	1.02
Zn	0.02	–	0.31	–	–	–	–	–	–
Fe	–	4.33	–	4.54	4.78	5.64	0.11	0.29	5.67
Mg	0.89	0.15	4.47	7.37	3.63	3.41	0.06	0.06	0.93
Al	1.61	1.39	6.08	6.93	7.25	6.89	1.78	–	1.63
Si	14.28	14.73	65.71	67.00	66.01	65.06	7.99	12.10	10.80
ОН	8.00		50.00						
·nH ₂ O	7.23		30.61						

нпо – ниже предела обнаружения. H₂O* – содержание воды определено только для каоюоваита и ушкатынита методом ТТГ. Метод[^] – метод расчета: Σкат – сумма катионов, Σзар – сумма зарядов, Σан – сумма анионов (O, OH).

Образец Stil12344 представлен (рисунок 21а) игольчатыми кристаллами размером 0.2×0.02 мм, развивающимися по диопсиду. Данный образец может быть описан формулой (K_{0.45}Na_{0.26}Ca_{0.10}□_{0.2})_{Σ1.00}(Fe_{5.67}Mn_{1.02}Mg_{0.93}Al_{0.40})_{Σ8.02}(Si_{10.80}Al_{1.23}(O,OH)₃₆·nH₂O, рассчитанной на 20 катионов. В данном минерале в позиции крупных катионов преобладающим является К (45 %). В октаэдрической позиции преобладает Fe (71 %), в то время как Mn и Mg заселяют 13 % и 12 %, соответственно. Оставшиеся 4 % заселены Al. В тетраэдрической позиции 10 % Si заселены Al.

Образец Gan5579 представлен (рисунок 21б) вытянутыми угловатыми кристаллами размером 0.1×0.1 мм. Данный минерал может быть описан формулой (K_{1.07}Na_{0.35}Ca_{0.30}Ba_{0.05})_{Σ1.77}(Mn_{6.12}Mg_{0.11}Fe_{0.06})_{Σ6.29}(Si_{7.99}Al_{1.78}O₂₄)(OH)₄·nH₂O, рассчитанной на 52 заряда. В данном минерале в позиции крупных катионов преобладающим катионом является К (60 %), также помимо Na и Ca, входящих в почти идентичных количествах (20 и

17 %, соответственно), установлены 3 % Ва. В октаэдрической позиции преобладает Mn (97 %), в тетраэдрической позиции Al замещает 18 % Si.

Образец Van3881 представлен (рисунок 21в) химически гомогенными прямоугольными кристаллами 0.5×0.2 мм. Данный образец может быть описан формулой $(Ca_{0.50}K_{0.17}\square_{0.33})_{\Sigma 1.00}(Mn_{5.40}Fe_{4.33}Mg_{0.15})_{\Sigma 9.88}(Si_{14.73}Al_{1.39}O_{38})(OH)_8 \cdot nH_2O$, рассчитанной на 84 заряда. В данном минерале преобладает Ca (заселяет 50% позиции крупных катионов), Mn и Fe^{2+} занимают почти равные доли октаэдрической позиции (55 и 44 %), в тетраэдрах 9 % Si замещены Al.

Образец Mid348 представлен (рисунок 21г) пластинчатыми кристаллами размером 0.08×0.06 мм. Данный минерал может быть описан формулой $(K_{1.79}Ca_{0.06}\square_{1.15})_{\Sigma 3.00}Na_{2.09}(Mn_{4.84}Fe_{0.29}Mg_{0.06})_{\Sigma 5.19}(Si_{12.10}(O,OH)_{36}) \cdot nH_2O$, рассчитанной на 17 катионов. В данном минерале позиции K и Na разделены в структуре и входят в нее в соотношении около 1:1.2. В октаэдрической позиции преобладает Mn (93 %), тетраэдры заселены исключительно Si, Al в структуре не установлен.

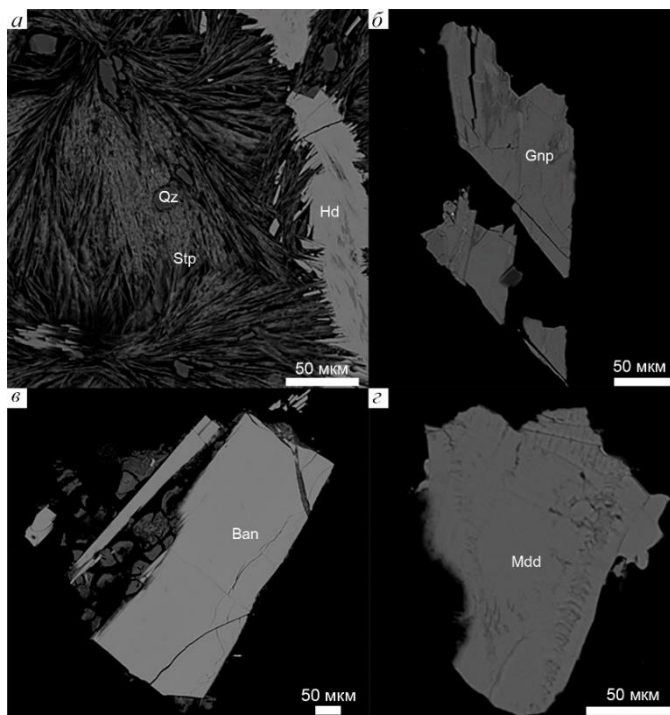


Рисунок 21. Внешний вид образцов в обратно рассеянных электронах: а – Stil12344, б – Gan5579, в – Van3881, г – Mid348. Сокращения: Qz – кварц, Hd – геденбергит, Str – стильномелан, Gnp – ганофиллит, Van – баннистерит, Mdd – миддендорфит.

В ходе работы сделано предположение, что весь Mn во всех минералах имеет степень окисления 2+. Данное предположение основано на нескольких факторах: (1) в ассоциации с данными слоистыми силикатами не установлено ни одного минерала, имеющего в составе Mn^{3+} , зато установлены разнообразные минералы, содержащие Mn^{2+} : например, родонит $CaMn_3Mn(Si_5O_{15})$, родохрозит $Mn(CO_3)$ и браунит $MnMn_6(SiO_4)O_8$, что является свидетельством образования данных минералов в окислительных условиях, (2) в ходе

высокотемпературной Рамановской спектроскопии установлено (см. III.1.2 Рамановская спектроскопия минералов группы стильпномелана), что бесцветный безжелезистый каоповаит после нагревания до 350°C становится рыжим, что указывает на процессы окисления марганца, (3) исследования стильпномелана (Eggleton and Chappell, 1978) не выявили трехвалентный марганец.

Приведенный выше химический анализ образца Уш318-106 был использован как голотипный анализ каоповаита (Vereshchagin et al., 2022). Образец R-Уш-3-5 используется как голотипный материал для создания заявки на новый минерал (рабочее название «ушкатынит»).

Образец Mid348 являются голотипным образцом миддендорфита (Пеков и др., 2006), что подтверждается совпадением химического состава (рисунок 22). Образцы Van3881 и Gan5579 получены из голотипных месторождений и их анализы совпадают с анализами голотипных образцов по всем элементам, кроме полного отсутствия Na в образце Van3881 (Plimer, 1977, Dunn et al., 1981, Kato, 1980, Dunn et al., 1988).

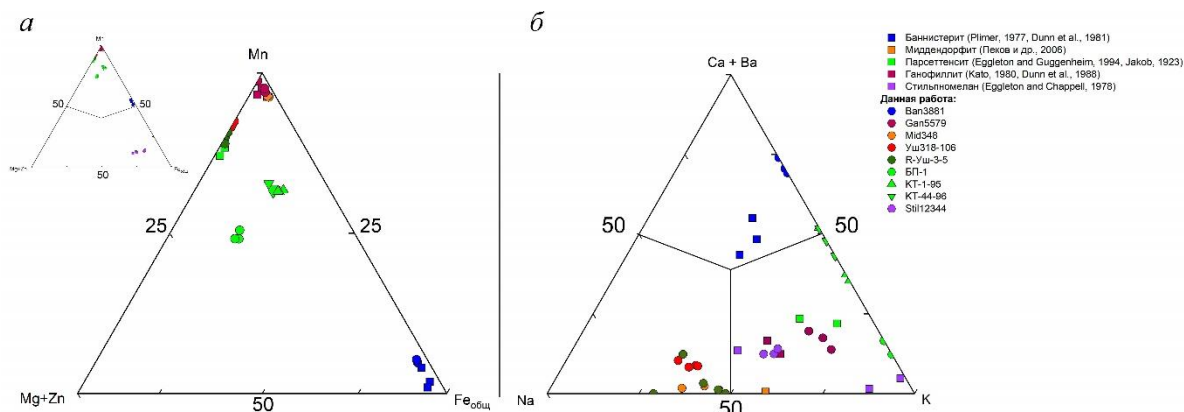


Рисунок 22. Сопоставление содержаний Fe_{общ}-Mn-Mg и Na-Ca-K в изучаемых образцах с анализами голотипов.

Образцы БП-1, КТ-1-95 и КТ-44-96 получены не из голотипного месторождения и обеднены марганцем на 8 % по сравнению с голотипным образцом парсеттенсита (Jakob, 1923, Eggleton and Guggenheim, 1994), также голотипный анализ не содержит бария, а содержание К снижено по результатам микрозондового анализа (на 25 %, Eggleton and Guggenheim, 1994), но совпадает с результатами «мокрой химии» (Jakob, 1923).

Образец Stil12344 получен не из голотипного месторождения. Описанный на голотипном месторождении образец не имеет в составе Mn, а только Fe²⁺ и Fe³⁺ (Hutton, 1938). Стилпномелан, имеющий в составе около 5 вес. % MnO, как в случае данной работы, был описан на месторождениях Грютютте (Швеция), Хаммерслей (Австралия) и Лайтонвилль Кворри (США) (Eggleton and Chappell, 1978).

Присутствующие вакансии в позициях щелочных катионов и возникающие несоответствия в положениях образцов по сравнению с ранее изученными на тех же

месторождениях (рисунок 22б) могут быть связаны с особенностями анализа щелочных катионов. За счет того, что образец существенно деградирует под действием электронного пучка, при увеличении времени накопления спектра или уменьшении толщины содержания щелочных катионов растут (рисунок 23-24). Во избежание данного эффекта, необходимо использовать площадные анализы с небольшими энергиями пучка. Однако, подобное наблюдение за миграцией крупных катионов позволяет предположить, что данные минералы могут быть использованы как катионно-обменные кристаллы или как одномерные проводники.

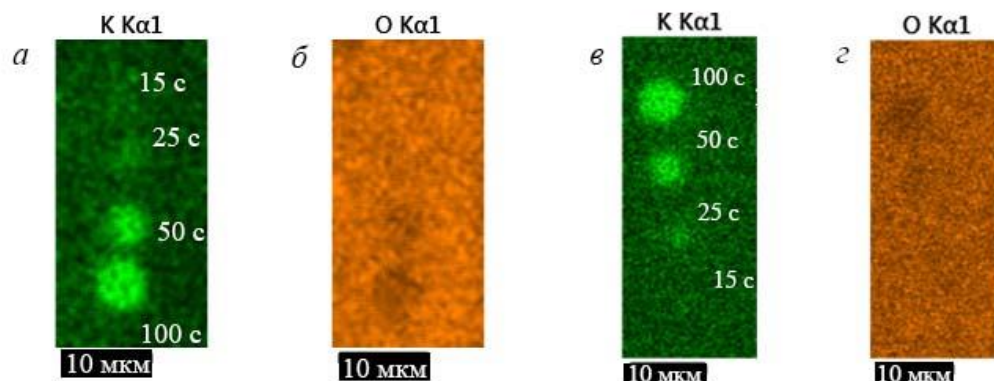


Рисунок 23. Зависимость содержания элементов от времени накопления спектров в виде элементных карт (K K α_1 , O K α_1): а, б – для ганофиллита, в, г – для миддендорфита.

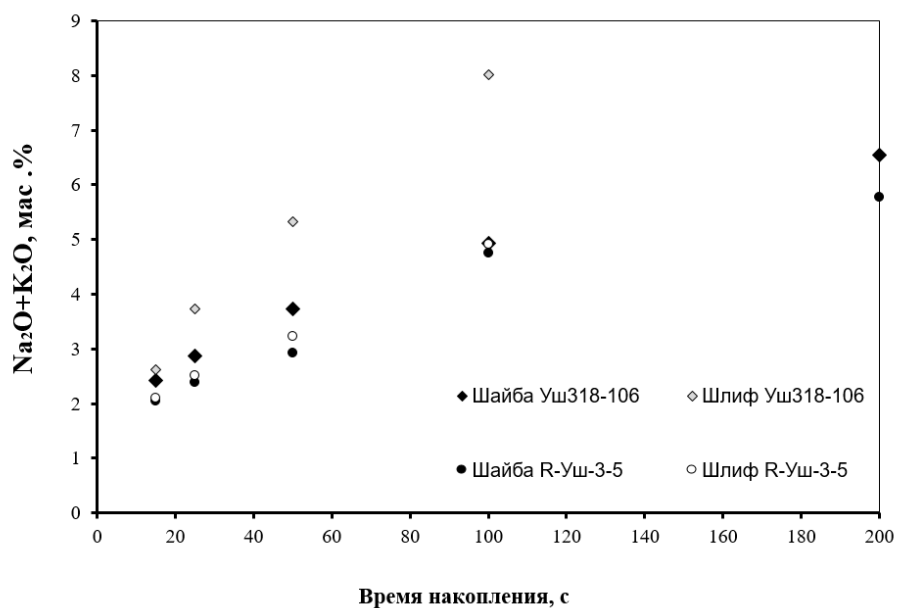


Рисунок 24. Зависимость содержания Na₂O+K₂O в образцах Уш318-106 (каюповаита) и R-Уш-3-5 («ушкатынита») от времени накопления спектров и толщины образцов.

Проведенные химические анализы подтвердили, что исследуемые образцы Mid348, Van3881 и Gan5579 являются миддендорфитом, баннистеритом и ганофиллитом с голотипными составами, что позволяет использовать их для дальнейших исследований. Образцы Уш318-106 и R-Уш-3-5 являются новыми минеральными видами, схожими с баннистеритом и парсеттенситом, соответственно. Образцы Stil12344, БП-1, КТ-1-95 и КТ-44-

96 могут быть использованы в исследованиях, т. к. их состав соответствует марганцевому стильпномелану (Stil12344) и бариевому парсеттенситу (БП-1, КТ-1-95 и КТ-44-96). Тем не менее, химический состав в случае данных минералов, как уже было сказано выше (см. *I.1.2.2. Особенности химического состава минералов группы стильпномелана*), не может являться единственным методом идентификации данных минералов ввиду его схожести, и требует еще одного метода, основанного на структурных данных (спектроскопия, рентгеновские исследования). Также можно предположить, что в природе могут существовать не только Na-Mn силикаты, описанные в этой работе, но и Na-Mg и K-Mg аналоги уже известных минералов.

1.2. Рамановская спектроскопия минералов группы стильпномелана

В ходе данной работы были впервые получены Рамановские спектры «ушкатынита», каоповайта, ганофиллита и миддендорфита, а также получены спектроскопические данные для баннистерита, стильпномелана и 3 образцов парсеттенситов. Также впервые были получены высокотемпературные Рамановские спектры «ушкатынита», каоповайта, баннистерита и парсеттенсита.

Полученные при комнатной температуре спектры приведены на рисунках 25-26. Рамановский спектр баннистерита $(Ca,K,Na)(Mn,Fe)_{10}(Si,Al)_{16}O_{38}(OH)_8 \cdot nH_2O$, полученный с образца Ван3881, характеризуется следующими линиями: 3620, 3597, 3485, 937, 645 (пл. 616), 536, 385, 176, 133 и 110 см^{-1} . Неочевидно, является ли линия 3485 см^{-1} пиком или же следствием сильной люминесценции и нелинейной базовой линии для данного образца в области $3300\text{-}3800 \text{ см}^{-1}$. Рамановский спектр каоповайта $Na_2(Mn,Fe)_{10}[Si_{14}Al_2O_{38}(OH)_8] \cdot 7H_2O$, полученный с образца Уш318-106, характеризуется следующими линиями: 3636, 3564, 1041, 657 (пл. 636), 406, 372 и 156 см^{-1} . Оба спектра имеют только один интенсивный пик в области $100\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$, превосходящий остальные пики в этой области в 10 раз, а также один интенсивный пик с плечом в области $3300\text{-}3800 \text{ см}^{-1}$.

Три образца парсеттенсита $(K,Na,Ca,Ba)_{7.5}(Mn,Mg)_{49}(Si_{72}O_{168})(OH)_{50} \cdot nH_2O$ были исследованы в ходе работы. Рамановский спектр парсеттенсита в общем случае характеризуется следующими линиями: 3628-3640, 3598-3616, 647-650, 504-526, 387-398 см^{-1} (рисунок 27). Позиции пиков не сильно меняются от образца к образцу, главное различие наблюдается в пике $504\text{-}519\text{-}526 \text{ см}^{-1}$ (для образцов КТ-44-96, КТ-1-95 и БП-1, соответственно). Тем не менее, соотношения интенсивностей существенно разнятся: для образцов БП-1 и КТ-1-95 наиболее интенсивным в области $100\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$ является пики 648 (650 см^{-1}), в то время как для образца КТ-44-96 самым интенсивным является пик 504 см^{-1} , вторым по интенсивности – 398 см^{-1} , а пик 647 см^{-1} – только третьим. В области $3300\text{-}3800 \text{ см}^{-1}$ Рамановский спектр парсеттенсита характеризуется двумя близко расположенными пиками одинаковой интенсивности.

Рамановский спектр «ушкатынита» $(Na,K,\square)_{7.5}(Mn,Mg)_{49}[(Si,Al)_{72}O_{168}(OH)_{50}] \cdot 31H_2O$, полученный с образца R-Уш-3-5, характеризуется следующими линиями: 3642, 3593, 3570, 1044, 666-642-608-580 (пик с несколькими плечами), 499 (пл. 529), 386, 284 (пл. 303) и $101 \text{ (пл. 125) см}^{-1}$ (рисунки 25-27). Самым интенсивным в области $100\text{-}1200 \text{ см}^{-1}$ является пик 499 см^{-1} , схожими с ним по интенсивности являются пик с несколькими плечами 666 см^{-1} и 386 см^{-1} , также интенсивными пиками являются 101 и 284 см^{-1} . В области $3300\text{-}3800 \text{ см}^{-1}$ Рамановский спектр «ушкатынита» характеризуется двумя пиками, один из которых представляет комбинацию двух линий ($3570, 3593 \text{ см}^{-1}$) и имеет меньшую интенсивность, чем другой (3642 см^{-1}).

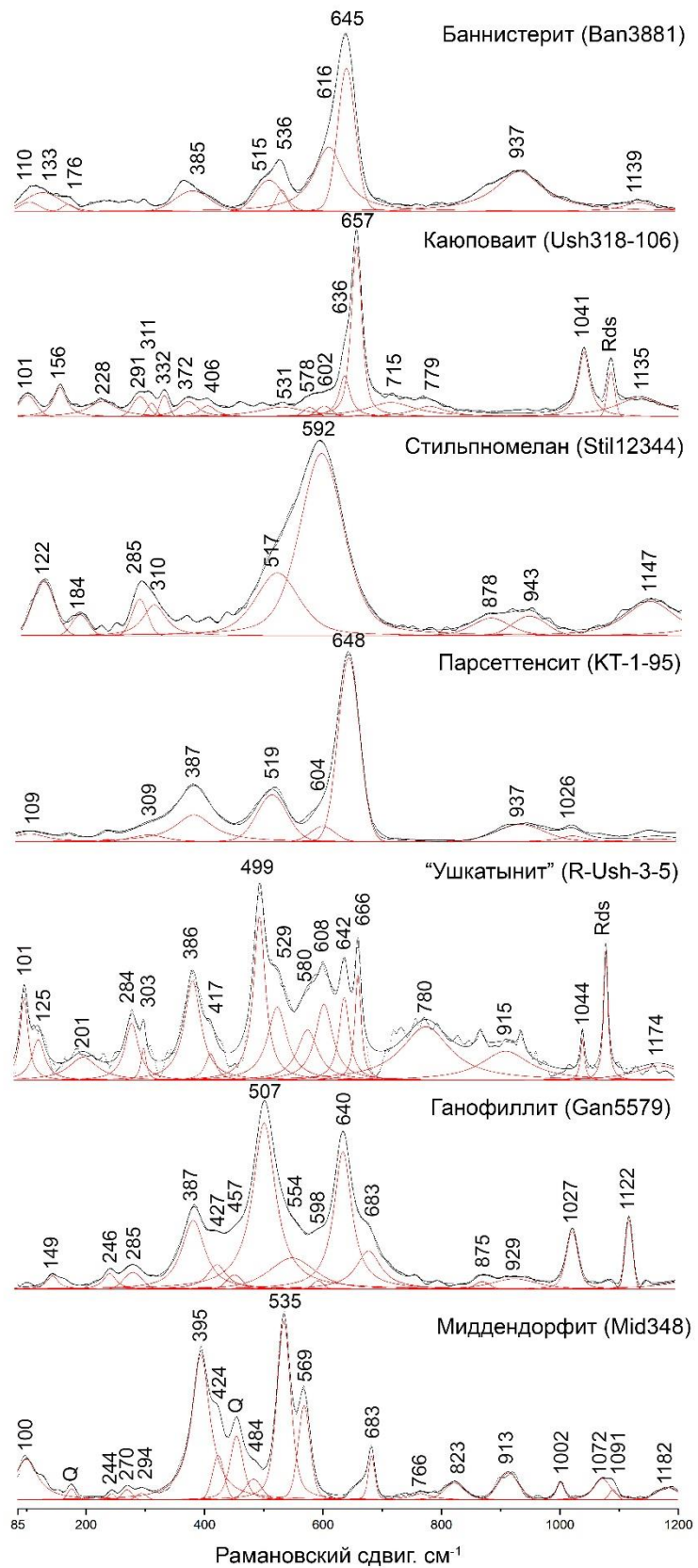


Рисунок 25. Рамановские спектры изучаемых образцов слоистых силикатов в области 85-1200 см⁻¹. Rds – родохрозит, Q – кварц. Черным (жирным) показаны экспериментальные данные, красным – модель разложения пиков.

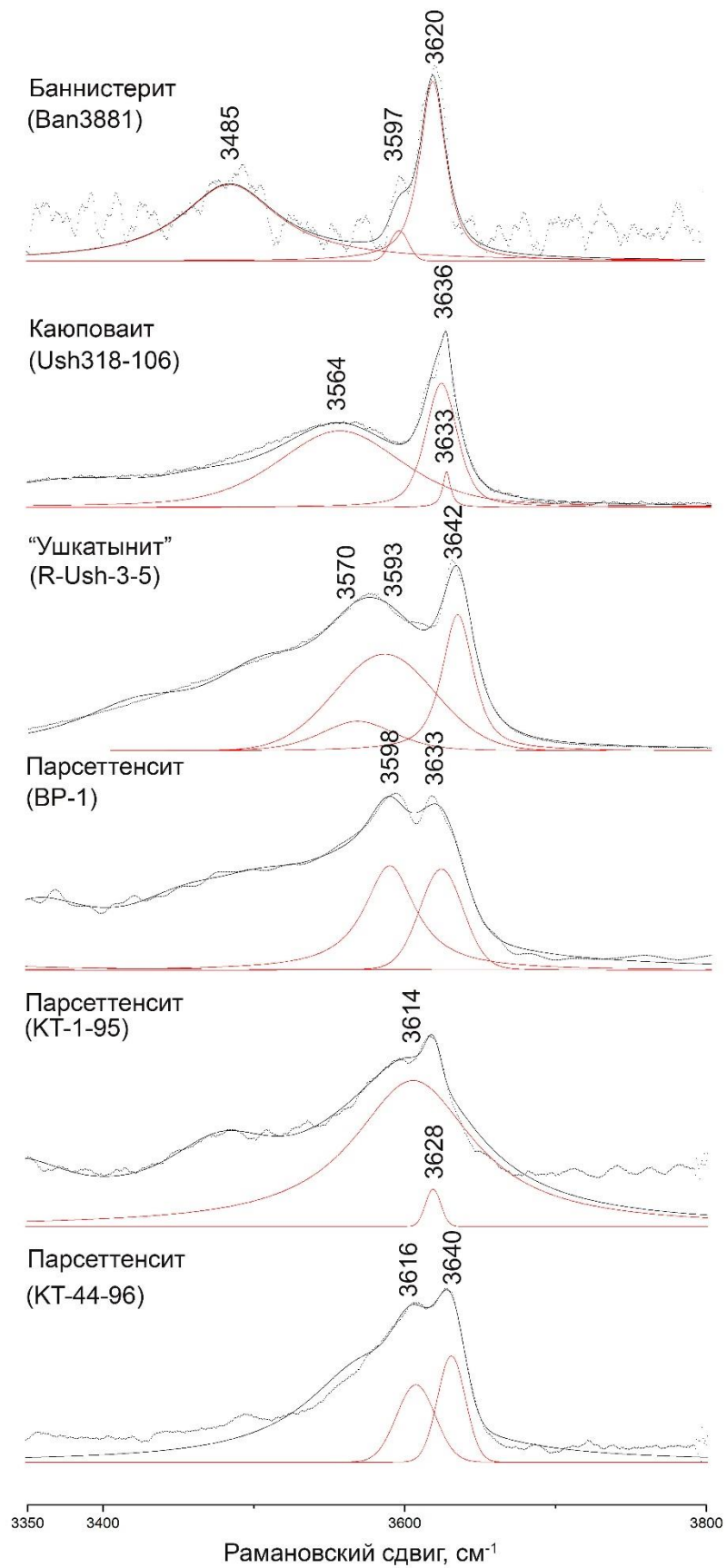


Рисунок 26. Рамановские спектры изучаемых образцов слоистых силикатов в области 3350-3800 см⁻¹. Черным (жирным) показаны экспериментальные данные, красным – модель разложения пиков.

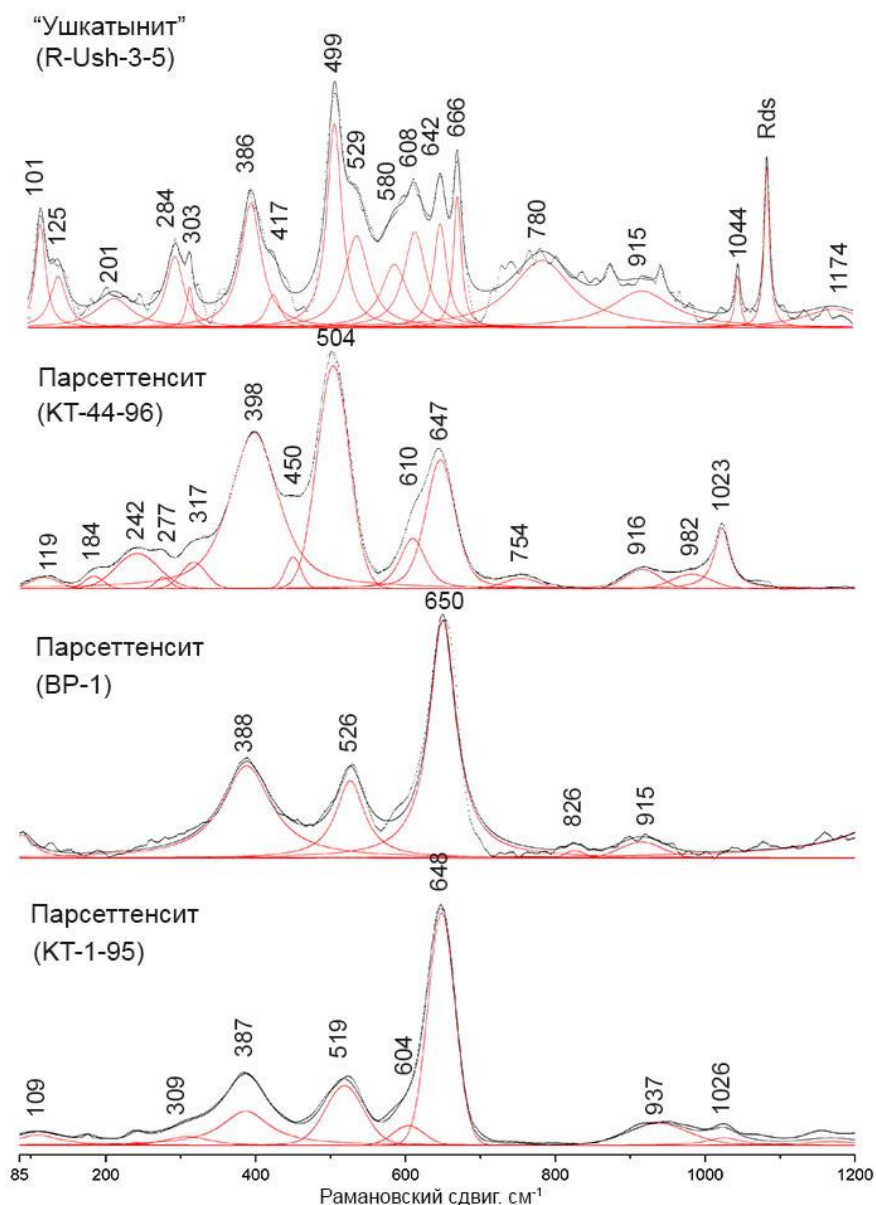


Рисунок 27. Рамановские спектры изучаемых образцов парсеттенсита и «ушкатынита» в области $85\text{-}1200\text{ см}^{-1}$. Rds – родохрозит. Черным (жирным) показаны экспериментальные данные, красным – модель разложения пиков.

Для ганофиллита, миддендорфита и стильпноелана сильная люминесценция не позволяет зарегистрировать пики в области $3300\text{-}3800\text{ см}^{-1}$.

Рамановский спектр ганофиллита $(\text{K},\text{Na})_x\text{Mn}_6((\text{Si},\text{Al})_{10}\text{O}_{24})(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, полученный с образца Gan5579, характеризуется (рисунок 25-26) следующими линиями: 1122, 1027, 640 (пл. 683), 507, 387, 285, 246 и 149 см^{-1} . Данный спектр имеет три наиболее интенсивных пика: 507, 640 и 387 см^{-1} , также обращает на себя внимание присутствие двух пиков (1122, 1027 см^{-1}) одинаковой интенсивности в области $1000\text{-}1200\text{ см}^{-1}$.

Рамановский спектр миддендорфита $K_3Na_2Mn_5(Si_{12}(O,OH)_{36}) \cdot 2H_2O$, полученный с образца Mid348, характеризуется (рисунок 25-26) следующими линиями: 1189, 1002, 913, 825, 682, 535 (пл. 569) и 395 см^{-1} . Самыми интенсивными являются пики 535 и 395 см^{-1} .

Рамановский спектр стильномелана $(K,Ca,Na)(Fe,Mg,Mn,Al)_8((Si,Al)_{12}(O,OH)_{36}) \cdot nH_2O$, полученный с образца Stil12344, характеризуется (рисунок 25-26) следующими линиями: 1147, 943, 592 (пл. 517), 310, 285, 184 и 122 см^{-1} , самым интенсивным пиком является 592 см^{-1} . Спектр имеет широкие пики, которые могут быть связаны с малым размером кристаллитов и наличием дефектов в структуре (Fu et al., 2017, Erasmus and Comins, 2019). Кюблер (Kuebler, 2013) также предполагает, что данный эффект для стильномелана обусловлен большим размером и модулированной структурой минералов данной группы.

Рамановский спектр стильномелана является наиболее изученным. Полученный в ходе данной работы спектр наиболее близок (рисунок 28) к образцу из Нассау (Германия), который считается одним из стандартов, и образцу AW #79-10-6 (месторождение не указано), имеющим следующие главные линии: 3590, 1156, 904, 590, 384, 290 и 3588, 1130, 937, 602 (пл. 500), 309, 188, 124 см^{-1} , соответственно (Kuebler, 2013). Данные образцы стильномелана содержат не более 0.5 мас. % MnO , а преобладающим катионом в октаэдрах является Fe^{3+} . Основным отличием между образцами AW #79-10-6 и образцом из Нассау является разница в содержании Mg: данный катион заселяет 23 и 11 % позиции, соответственно.

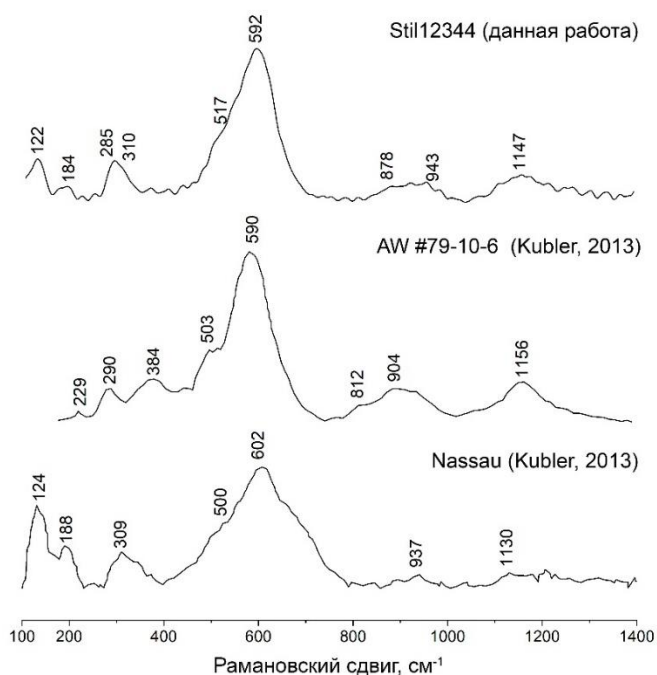


Рисунок 28. Рамановские спектры образцов стильномелана в области $100-1400 \text{ см}^{-1}$

Рамановский спектр баннистерита был опубликован в базе данных RRUFF (RRUFF: R060817) для диапазона частот $150-1200 \text{ см}^{-1}$, характеризующийся следующими линиями:

1136, 935, 647, 528, 375 и 177 cm^{-1} . Полученные в данной работе положения линий отвечают данным, приведенным для образца R060817 (рисунок 29).

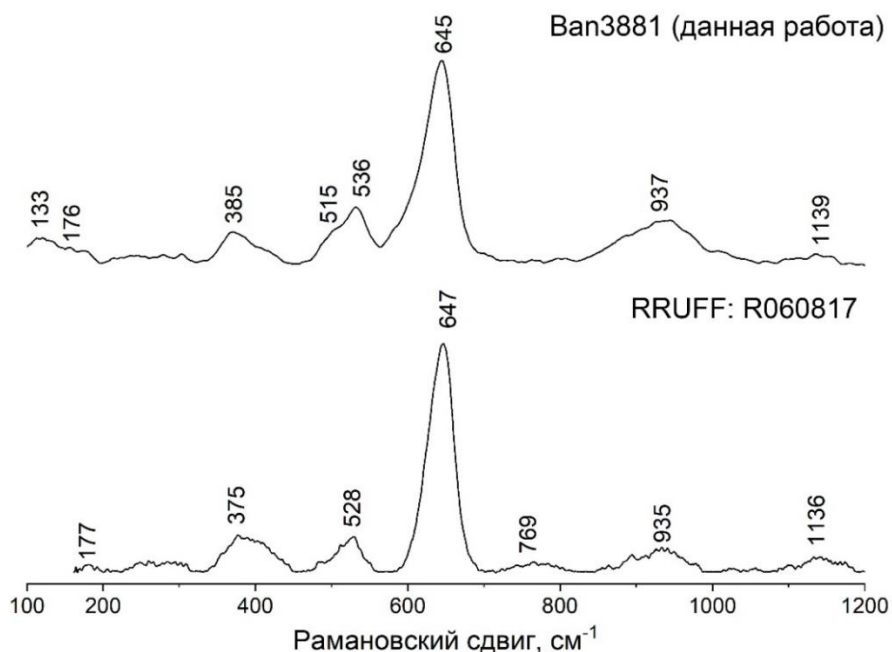


Рисунок 29. Рамановские спектры образцов баннистерита в области 100-1200 cm^{-1}

Рамановский спектр парсеттенсита, приведенный в работе Руиз-Галенде (2019), не похож ни на один из полученных спектров парсеттенсита и ни на один другой слоистый минерал из изученных в настоящей работе (рисунок 30). Так, наиболее интенсивные пики в опубликованном спектре находятся на 1332 и 719 cm^{-1} , в то время как для парсеттенсита, согласно данной работе, наиболее интенсивные пики находятся на 380-390, 500-530 и 640-650 cm^{-1} . Данный образец был взят из музея геологии и горного дела при Испанском Горно-Геологическом Институте (Geominery Museum of the Spanish Geological and Miner Institute) без дополнительного анализа образца, в связи с чем можно предположить, что данный спектр был получен с какого-то другого слоистого силиката и этот образец требует дополнительных исследований.

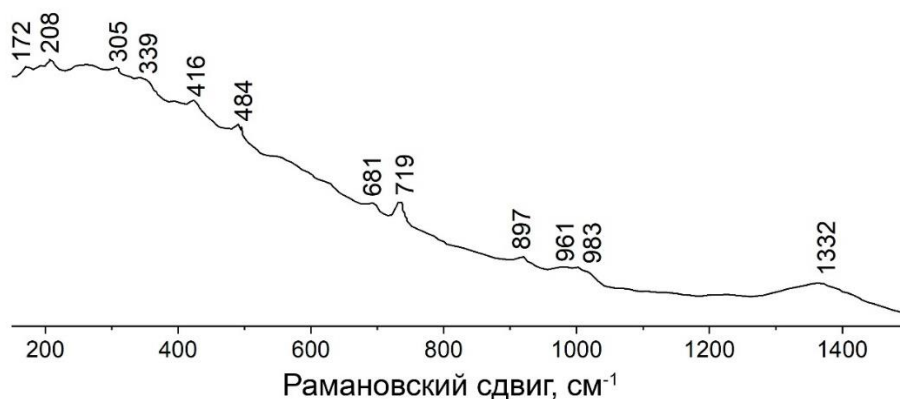


Рисунок 30. Рамановский спектр образца «парсеттенсита», приведенный в работе Ruiz-Galende et al., 2019

Рамановский спектр стильпномелана может быть интерпретирован (Kuebler, 2013, Wang et al., 2015) следующим образом: пик 3590 см^{-1} отвечает O–H валентным колебаниям в молекулах H_2O , в данной работе не наблюдается, пики $1147, 943\text{ см}^{-1}$ отвечают валентным колебаниям Si–O, пик 878 см^{-1} – валентным колебаниям $^{\text{IV}}\text{Al–O}$ или $^{\text{VI}}\text{Al–O}$, пик 592 см^{-1} – деформационным колебаниям Si–O–Si, а его плечо 517 см^{-1} и пики $310, 285\text{ см}^{-1}$ – валентным колебаниям Fe–O, Mg–O. Пики 184 и 122 см^{-1} связаны с деформационными колебаниями решетки.

Данную интерпретацию можно распространить и на другие изученные минералы. В области $3300\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ влияние на спектр и положение пиков оказывают исключительно OH и H_2O группы и их соотношение. Можно отметить, что данная область является главным различием между баннистеритом, каоуповаитом, парсеттенситом и «ушкатынитом».

На характер спектров в области $100\text{--}1200\text{ см}^{-1}$, вероятно, наибольшее влияние оказывают два фактора. Во-первых, это взаимная ориентировка тетраэдров в плоских сетках SiO_4 . Стильпномелан, баннистерит и каоуповаит имеют наиболее схожий структурный мотив, в то время как парсеттенсит занимает промежуточное положение между ганофиллитом и стильпномеланом, а для миддендорфита и «ушкатынита» данных по структуре на данный момент нет. Как следствие, стильпномелан, баннистерит и каоуповаит имеют только один интенсивный пик в данной области, парсеттенсит может иметь или один, или три пика в зависимости от образца, а для «ушкатынита», миддендорфита и ганофиллита характерны три сопоставимых по интенсивности пика. Обращает на себя внимание отсутствие третьего интенсивного пика для миддендорфита в районе 640 см^{-1} , характерного для всех структур, кроме стильпномелана, который, предположительно, связан с деформационными колебаниями Si–O–Si. Вместо него присутствует только слабый пик 683 см^{-1} , проявленный только для ганофиллита. Объяснения этому пока нет.

Во-вторых, на спектр влияет заселенность октаэдров тем или иным катионом. Так как пики в районе $370\text{--}400\text{ см}^{-1}$ прослеживаются для всех образцов, кроме стильпномелана, содержащего минимальное количество Mn, можно предположить, что этот пик связан с Mn–O. Аналогично можно предположить, что так как баннистерит, парсеттенсит и стильпномелан имеют около половины октаэдров заполненными Fe, пики в районе $515\text{--}530\text{ см}^{-1}$ связаны с валентными колебаниями Fe–O. Однако, данная интерпретация не объясняет появления пика $499\text{--}507\text{ см}^{-1}$ для безжелезистых ганофиллита и «ушкатынита». Возможно, он связан с деформационными колебаниями Si–O–Si или Al–O–Si, характерными только для этих структур. Также можно отметить, что для стильпномелана и образца парсеттенсита БП-1 наблюдается вхождение Al в октаэдры, что, видимо, отражается на возникновении пика $870\text{--}880\text{ см}^{-1}$ как отвечающего валентным колебаниями $^{\text{VI}}\text{Al–O}$. Однако, этот пик может быть связан и с $^{\text{IV}}\text{Al–O}$.

Хотя Рамановские спектры изучаемых образцов имеют схожие черты ввиду сходства элементного состава и структур, они позволяют однозначно идентифицировать минеральные виды при наличии не только области $100-1200\text{ см}^{-1}$, но и области $3300-3800\text{ см}^{-1}$. Положения пиков и особенности, которые должны быть использованы для идентификации, приведены в таблице 17.

Таблица 17. Характеристические линии Рамановских спектров изучаемых слоистых силикатов в области $85-1200$ и $3300-3800\text{ см}^{-1}$. Самые интенсивные линии подчеркнуты.

Минерал	Характеристические линии, см^{-1}	Основные особенности
Баннистерит	385, сочетание <u>519 и 536</u> , <u>645</u> (пл. 616), 937, 3597, 3620	От ганофиллита, миддендорфита, «ушкатынита» отличается по наличию только одного интенсивного пика в области $85-1200\text{ см}^{-1}$. От стильномелана отличается по узким пикам в данной области. От каоповаита отличается наличием пика 937, а не 1041 см^{-1} , и 385 см^{-1} , а также отсутствием пика 3564 см^{-1} . От парсеттенсита отличается по области $3300-3800\text{ см}^{-1}$, где проявлен только один узкий пик с небольшим, близко расположенным плечом.
Каюповаит	<u>657</u> , 1041, 3564, 3636	От ганофиллита, миддендорфита, «ушкатынита» и стильномелана отличается так же, как и баннистерит. От баннистерита отличается по отсутствию пиков 385 и 937 см^{-1} , а также широким пиком 3564. От парсеттенсита отличается по области $3300-3800\text{ см}^{-1}$, где между двумя пиками расстояние составляет 70 см^{-1} , а не 35, а их интенсивности соотносятся как 1:2, а не 1:1.
Парсеттенсит	387-398, <u>504-526</u> , <u>647-650</u> , 3598-3616, 3628-3640	От стильномелана отличается узкими пиками. От каоповаита отличается интенсивно проявленным пиком $387-398\text{ см}^{-1}$ и по области $3300-3800\text{ см}^{-1}$, где для парсеттенсита проявлены два равноинтенсивных, близко расположенных пика. От баннистерита отличается преимущественно тремя проявленными пиками в области $85-1200\text{ см}^{-1}$ и наличием двух равноинтенсивных пиков в $3300-3800\text{ см}^{-1}$. От «ушкатынита» отсутствием «плеч» на пиках в области $85-1200\text{ см}^{-1}$ и более узким вторым равноинтенсивным пиком в области $3300-3800\text{ см}^{-1}$. От ганофиллита и миддендорфита отличается преимущественно по интенсивностями пиков в области $85-1200\text{ см}^{-1}$, более точная идентификация была бы возможна при использовании области $3300-3800\text{ см}^{-1}$ и/или привлечении информации по химическому составу (для ганофиллита и миддендорфита характерны большие содержания MnO и K_2O , чем для парсеттенсита).

«Ушкатынит»	284, 303, 386, 499, 580, 608, 642, 666, 1044, 3580, 3642	От стильномелана, баннистерита и каоповаита отличается узкими множественными пиками в области 85-1200 см ⁻¹ . От парсеттенсита обличается большим количеством «плеч» в области 85-1200 см ⁻¹ и сочетанием широкого и узкого пика с соотношением интенсивностей 3:4 в области 3300-3800 см ⁻¹ . От ганофиллита отличается отсутствием пика 780 см ⁻¹ и более узкими пиками. Как и для парсеттенсита, более точной идентификации может способствовать использование области 3300-3800 см ⁻¹ (если она будет получена) и химического состава («ушкатынит» содержит больше SiO ₂ и меньше K ₂ O, чем ганофиллит). От миддендорфита отличается по положению и количеству наиболее интенсивных линий в области 85-1200 см ⁻¹ .
Ганофиллит	387, <u>507</u> , 640, 1027	От стильномелана, баннистерита и каоповаита отличается тремя пиками схожей интенсивности в области 85-1200 см ⁻¹ . От парсеттенсита, «ушкатынита» и миддендорфита отличается по области 85-1200 см ⁻¹ не слишком надежно: требуется получить данные по области 3300-3800 см ⁻¹ или привлечь химический анализ.
Миддендорфит	395, <u>535</u> (пл. 554), 683	От стильномелана, баннистерита и каоповаита отличается двумя пиками схожей интенсивности в области 85-1200 см ⁻¹ . От «ушкатынита» отличается по положению наиболее интенсивных линий в области 85-1200 см ⁻¹ . От парсеттенсита и ганофиллита отличается отсутствием пика 640 см ⁻¹ , но более надежная идентификация возможна после получения данных по области 3300-3800 см ⁻¹ или с привлечением химического анализа (данный минерал отличается повышенным содержанием K ₂ O и Na ₂ O в сравнении с парсеттенситом и ганофиллитом).
Стильномелан	122, 285, 310, <u>592</u> (пл. 517)	От всех других минералов отличается наличием только одного интенсивного и широкого пика.

Баннистерит (Van3881) был исследован методом Рамановской спектроскопии в температурном интервале 27-210 °С. При температуре 210 °С начинается разрушение образца, особенно заметное по высокочастотной области (3300-3800 см⁻¹) (рисунок 31*а,б*) и связанное с дегидратацией минерала. Ввиду сильного уровня люминесценции было невозможно определить, остались ли какие-либо пики в данной области при температуре выше 210 °С. По положению основных линий можно предположить (рисунок 31*в,г*), что процесс дегидратации начинается при температуре 130-140 °С, но структура минерала при этом сохраняется, таким образом, предельная температура существования баннистерита согласно данным исследованиям составляет 210 °С.

Каюповайт (Уш318-106) был исследован методом Рамановской спектроскопии в температурном интервале 27-350 °С. При температуре 250 °С начинается процесс разрушения структуры с постепенной дегидратацией (рисунок 32*а,б*). Почти полное исчезновение пиков (рисунок 32*в,г*) при температуре 350 °С свидетельствует о разрушении кристаллической структуры минерала. Таким образом, для каюповайта за предел термической стабильности можно принять 350 °С. В ходе данного эксперимента каюповайт сменил цвет с бесцветного на желто-коричневый, т.е. в ходе нагрева произошло окисление.

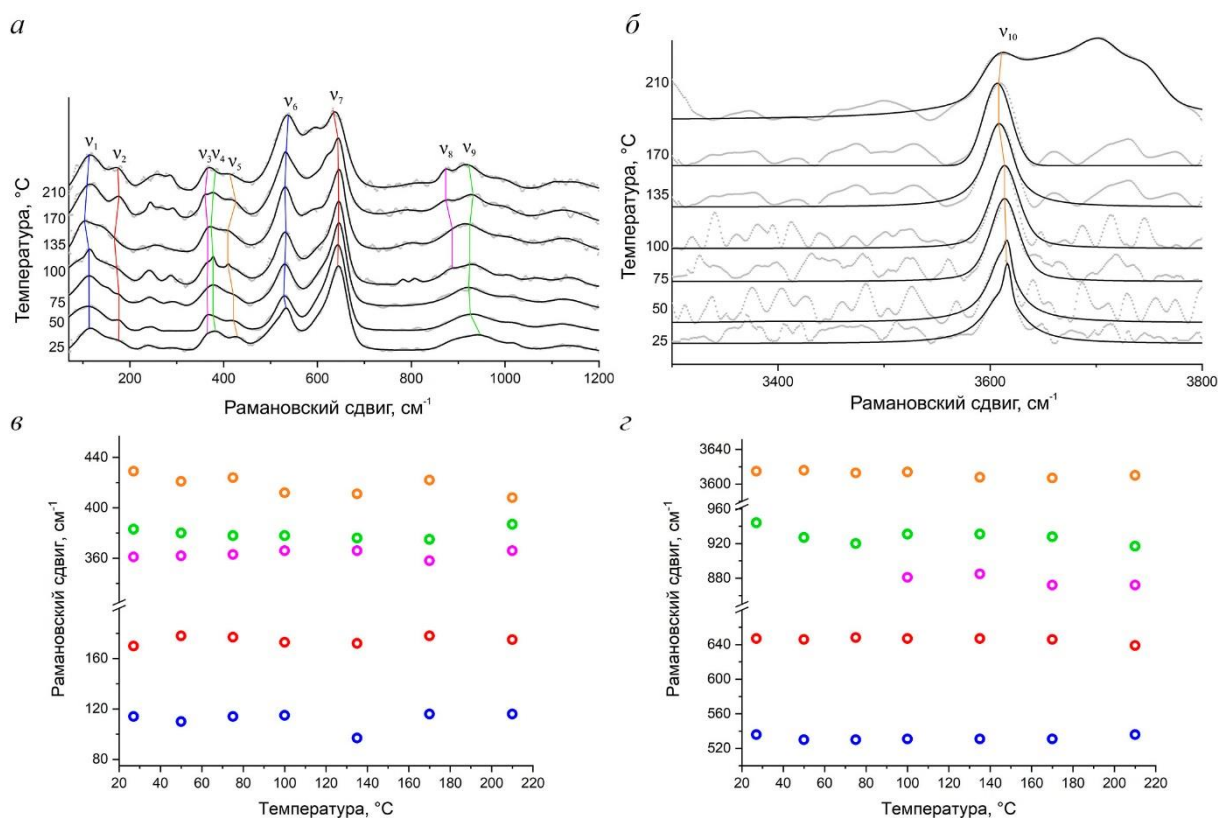


Рисунок 31. Рамановский спектр образца Van3881 при разных температурах в интервале: *а* – 85-1200 см⁻¹, *б* – 3300-3800 см⁻¹ и положения основных линий: *в* – в интервале 80-440 см⁻¹, *г* – в интервале 500-3640 см⁻¹.

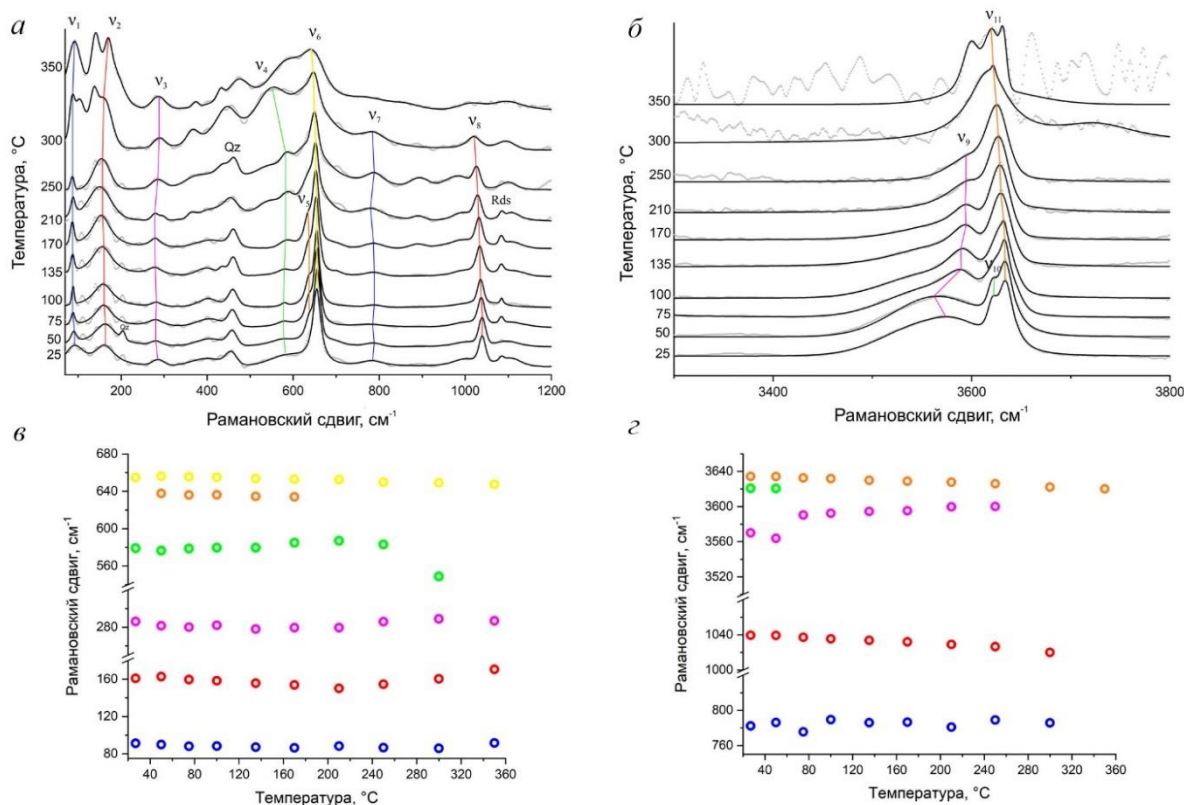


Рисунок 32. Рамановский спектр образца Уш318-106 при разных температурах в интервале: *a* – 85-1200 см^{-1} , *б* – 3300-3800 см^{-1} и положения основных линий: *в* – в интервале 80-680 см^{-1} , *г* – в интервале 760-3640 см^{-1} . *Rds* – родохрозит, *Qz* – кварц.

Парсеттенсит (КТ-44-96) был исследован методом Рамановской спектроскопии в температурном интервале 27-210 °C (рисунок 33*а,б*). При температуре 135 °C начинается процесс дегидратации и разрушения структуры, заметный как по высокочастотной (3300-3800 см^{-1}), так и по низкочастотной (85-1200 см^{-1}) области (рисунок 33*в,г*). Несмотря на то, что пики, получаемые в высокочастотной области, сохраняются, в низкочастотной области пики уширяются и почти полностью исчезают при температуре 210 см^{-1} , что свидетельствует об аморфизации структуры, и позволяет принять данную температуру за предел термической стабильности минерала.

«Ушкатынит» (R-Уш-3-5) был исследован методом Рамановской спектроскопии в температурном интервале 27-170 °C (рисунок 34*а,б*). При температуре 135 °C начинается процесс разрушения структуры, заметный как по высокочастотной (3300-3800 см^{-1}), так и по низкочастотной (85-1200 см^{-1}) области (рисунок 34*в,г*). При 170 °C структура ввиду уширения пиков и повышения уровня люминесценции можно предположить, что структура минерала частично разрушается, но, возможно, данная температура не является конечной и предел стабильности «ушкатынита» лежит выше.

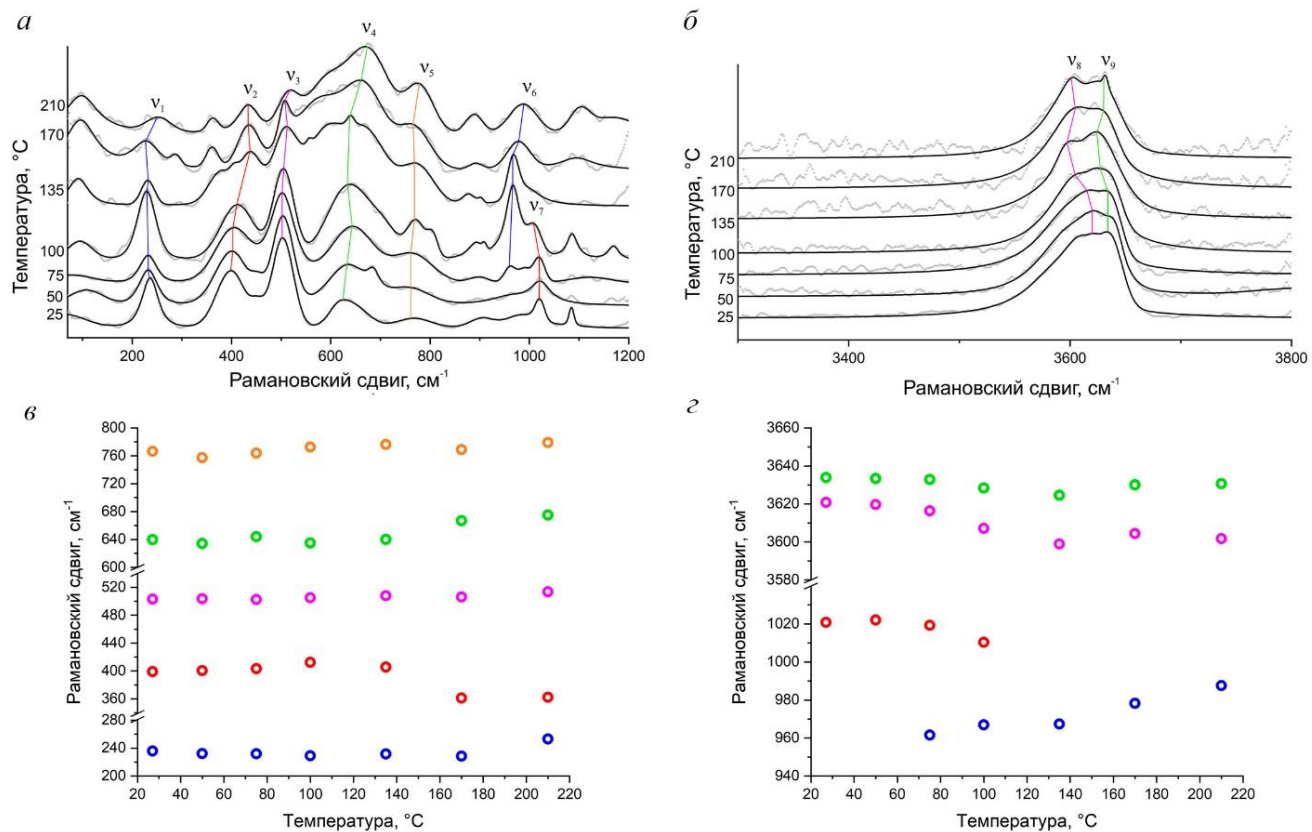


Рисунок 33. Рамановский спектр образца КТ-44-96 при разных температурах в интервале: *а* – 85-1200 см^{-1} , *б* – 3300-3800 см^{-1} и положения основных линий: *в* – в интервале 200-800 см^{-1} , *г* – в интервале 940-3660 см^{-1} .

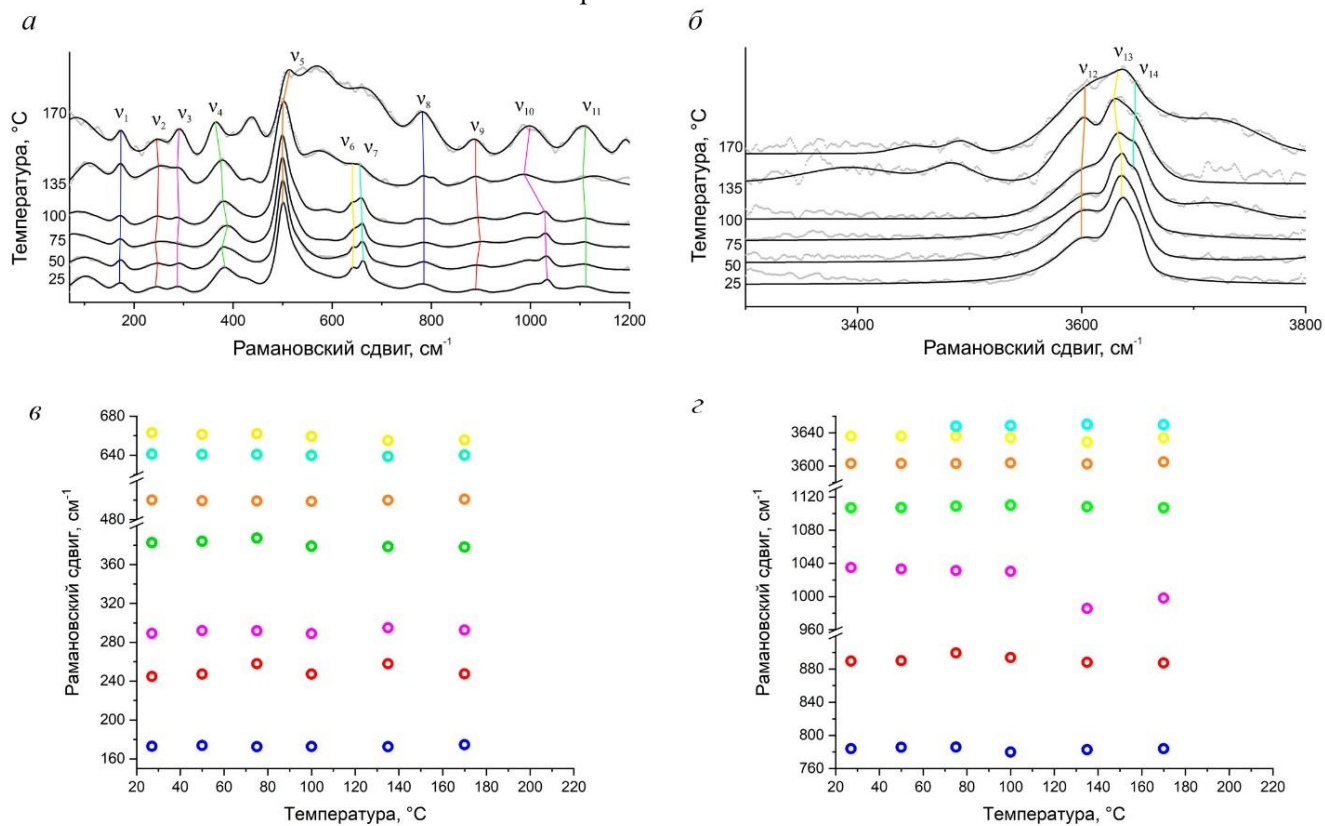


Рисунок 34. Рамановский спектр образца R-Уш-3-5 при разных температурах в интервале: *а* – 85-1200 см^{-1} , *б* – 3300-3800 см^{-1} и положения основных линий: *в* – в интервале 160-680 см^{-1} , *г* – в интервале 760-3650 см^{-1} .

Таким образом, в ходе высокотемпературных исследований на данный момент было показано, что изучаемые минералы стабильны в следующем температурном диапазоне: баннистерит – 27-210 °С, каюповаит – 27-350 °С, парсеттенсит – 27-210 °С и «ушкатынит» – 27-170 °С. Данные температурные диапазоны согласуются с предполагаемыми температурами метаморфизма марганцевых осадков (200-250 °С), в которых образуются данные минералы (Brusnitsyn, 2010). Обращает на себя внимание более высокая температурная устойчивость каюповаита по сравнению с остальными минералами. Можно предположить, что в таком случае «ушкатынит» образуется в ходе метаморфизма как более поздний минерал по отношению к каюповаиту – не исключено, что как продукт изменения каюповаита, но данная гипотеза требует дальнейшего изучения.

III.2. Минералы надгруппы гадолинита

III.2.1 Элементный состав минералов надгруппы гадолинита

Образец датолита химически гомогенен и представлен пластинчатыми агрегатами кристаллов размером 450×350 мкм (рисунок 35а), имеет стехиометрический состав (таблица 18) и может быть описан формулой $\text{Ca}_{2.01}\square\text{B}_{2.0}\text{Si}_{2.0}\text{O}_8(\text{OH}_{1.98}\text{O}_{0.02})$, что подтверждает его название. Позиции *A*, *Q* и *T* (см. I.2.2. Кристаллохимические особенности минералов надгруппы гадолинита) заселены полностью Ca, B и Si, позиция *M* вакантна, позиция ϕ заселена почти полностью OH-группами ($\text{O} = 0.02$ коэффициентов в формуле (к.ф.)).

Образец гомилита представлен пластинчатыми кристаллами размером 100×350 мкм (рисунок 35б) и также гомогенен. Состав близок к стехиометрическому (таблица 18) – в дополнение к основным элементам установлены в незначительных (~ 0.1 к.ф.) количествах Na, Mg, Mn и Al. Минерал может быть описан формулой $(\text{Ca}_{1.91}\square_{0.07}\text{Na}_{0.02})(\text{Fe}_{0.91}\text{Mn}_{0.03}\text{Mg}_{0.03}\square_{0.03})\text{B}_{2.0}(\text{Si}_{1.98}\text{Al}_{0.02})\text{O}_8(\text{O}_{1.84}\text{OH}_{0.26})$, что подтверждает его название. Позиция *A* заселена преимущественно Ca (1.91 к.ф.), позиция *M* – Fe^{2+} (0.91 к.ф.), позиция ϕ содержит 0.26 к.ф. OH, остальные 1.84 к.ф. заселены O.

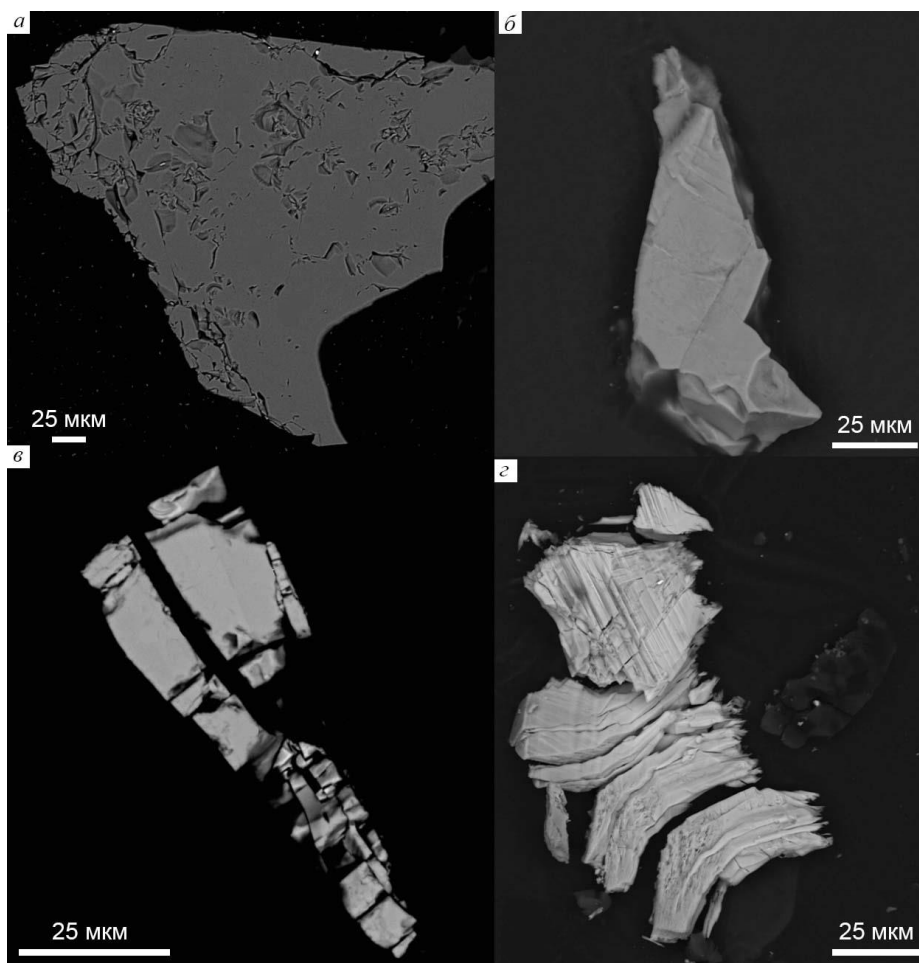


Рисунок 35. Внешний вид образцов минералов надгруппы гадолинита в обратно рассеянных электронах: *a* – датолита, *б* – гомилита, *в* – дрюгманита, *г* – минасжерайсита-(Y).

Таблица 18. Элементный состав и коэффициенты в формулах минералов группы датолита с месторождений Дальнегорское, Россия (1), Питиглиано (2) и Россена (3), Италия, Стокё. Норвегия (4-6).

Ссылка		Датолит			Гомилит		
		1	2	3	4	5	6
Элемент, вес. %		Данная работа	Bellatrecia et al., 2006	Deer et al., 1962	Данная работа	<i>Paijkull, 1876</i>	<i>Miyawaki et al., 1985</i>
SiO ₂		37.29	36.70	37.08	32.35	31.88	31.58
Al ₂ O ₃		нпо	0.41	0.52	0.22	1.50	нпо
FeO		нпо	0.16	0.15	17.81	16.25	17.03
Fe ₂ O ₃		нпо	нпо	нпо	нпо	2.15	нпо
MgO		нпо	0.02	нпо	0.35	0.52	нпо
MnO		нпо	0.09	нпо	0.53	нпо	0.50
CaO		35.02	34.61	34.61	29.01	27.28	29.43
Na ₂ O		нпо	нпо	нпо	0.14	1.09	нпо
F		нпо	0.07	нпо	нпо	нпо	нпо
B ₂ O ₃ *		21.60	21.29	21.90	18.89	18.09	18.30
H ₂ O*		5.55	5.45	5.78	0.62	1.10	0.36
Сумма		99.46	98.80	100.04	99.92	99.86	97.20
Коэффициенты**							
Позиция	Катион	1	2	3	4	5	6
A	Ca	2.01	2.00	1.97	1.91	1.80	2.00
	Na	-	-	-	0.02	0.13	-
M	Fe ²⁺	-	0.01	0.01	0.91	0.84	0.90
	Fe ³⁺	-	-	-	-	0.10	-
	Mn ²⁺	-	-	-	0.03	-	0.03
	Mg	-	-	-	0.03	0.05	-
T+Q	Si	2.00	1.97	2.00	1.98	1.97	2.00
	Al	-	0.03	0.03	0.02	0.10	-
	B	2.00	2.00	1.97	2.00	1.93	2.00
φ	OH	1.98	1.96	2.05	0.26	0.46	0.15
	F	-	0.01	-	-	-	-
	O	0.02	0.03	-	1.84	1.54	1.85
^A Ca/сумма катионов в позиции A		1.00	1.00	1.00	0.98	0.93	1.00
^T Si/сумма катионов в позиции T		1.00	0.99	0.99	0.99	0.95	1.00
Сумма катионов в позиции M		0.00	0.00	0.00	0.97	0.99	0.93

Примечание: нпо – ниже предела обнаружения. * – содержание B₂O₃ рассчитано по стехиометрии, содержание H₂O – из баланса зарядов. ** – Расчет формул произведен на T+Q = 4.

Образец дрюгманита представлен искривленными пластинчатыми агрегатами размером 100×30 мкм (рисунок 35в). Образец химически гетерогенен и имеет зональность по Fe³⁺ и Al (коэффициент корреляции -0.98, n = 11, рисунок 36), при этом содержание Al не превышает 0.41 к.ф., что позволяет называть данный образец дрюгманитом (Ваџіk et al., 2017). Для данного расчета формул было принято, что Al занимает исключительно позицию M и не входит в позицию T. В нескольких анализах были установлены (таблица 19) незначительные примеси Sb (до 0.02 к.ф.), которые занимают или позицию A или позицию M. Минерал может быть описан формулой Pb_{2.12}(Fe_{0.74}Al_{0.35})□_{2.00}(P_{2.00})(O_{7.50}OH_{0.50})(OH)_{2.00}, отвечающей среднему составу.

Таблица 19. Элементный состав и коэффициенты в формуле дрюгманита

Ссылка	1	2	3	4	
	Данная работа			Van Tassel et al., 1979	
Элемент, вес. %	Зона, богатая Al	Зона, бедная Al	Среднее содержание	Среднее содержание	
Al ₂ O ₃	3.45	1.03	2.44	1.61	
P ₂ O ₅	19.61	19.64	19.51	20.37	
Fe ₂ O ₃	5.69	10.03	7.78	8.85	
Sb ₂ O ₃	нпо	0.25	нпо	нпо	
PbO	66.66	65.76	65.14	64.37	
H ₂ O*	4.11	3.16	3.09	3.87	
Сумма	98.34	99.86	97.96	99.07	
Коэффициенты**					
Позиция	Катион	1	2	3	4
A	Pb	2.17	2.14	2.12	2.00
M	Fe ³⁺	0.64	0.91	0.74	0.77
	Al	0.41	0.15	0.35	0.22
	Sb	-	0.01	-	-
T+Q	P	2.00	2.00	2.00	2.00
O	O	7.47	7.46	7.50	7.00
	OH	0.53	0.54	0.50	1.00
φ	OH	2.00	2.00	2.00	2.00
	O	0.00	0.00	0.00	0.00
^M Fe ³⁺ /сумма катионов в позиции M		0.61	0.87	0.68	0.78
^T P/сумма катионов в позиции T		1.00	1.00	1.00	1.00
Сумма катионов в позиции M		1.04	1.06	1.09	0.99

Примечание: нпо – ниже предела обнаружения. ** – Расчет формул произведен на T = 2.

Агрегаты минасжерайсита-(Y) (рисунок 35z) состоят из изогнутых таблитчатых кристаллов размером 5-10×20-30 мкм, гетерогенных по химическому составу (рисунок 37). Зональность связана с изменениями в содержании Bi, Ca и Y (коэффициенты корреляции: -0.95 (Bi-Y) и -0.72 (Ca-Y), n = 13). Элементный состав образца приведен в таблице 20. Данный образец имеет элементный состав, схожий с опубликованным (Foord et al., 1986) для минасжерайсита-(Y): те же высокие содержания Bi (0.16–0.48 к.ф.) и Mn (0.19–0.21 к.ф.), а также высокие содержания Yb, Er и Dy при низких содержаниях лантаноидов – данное распределение редких земель характерно для минасжерайсита-(Y) и гадолинита-(Y) с Кольского полуострова (Белолипецкий и др., 1968). Кроме того, данный образец имеет низкие содержания Fe и Mg (< 1 к.ф.), малые количества B (< 0.15 к.ф.) и не содержит Li. Единственным отличием изучаемого образца от образца Форда (Foord et al., 1986) является отсутствие Ca в позиции M.

Позиция T полностью заселена Si (Si > 2 к.ф.), позиция Q преимущественно заселена Be (Be > 1.62 к.ф.), позиция M почти полностью вакантна (заселенность < 0.33 к.ф.), позиция A преимущественно заселена Y (^ACa/ сумма катионов в позиции A < 0.39) и позиция φ

преимущественно заселена ОН ($OH > 1.34$ к.ф.). Согласно современной классификации (Ваїк et al., 2017), данный образец следует называть марганец-содержащим, богатым Вi хинганитом-(Y) (рисунк 38). В связи с этим, данный образец далее фигурирует как «минасжерайсит-(Y)».

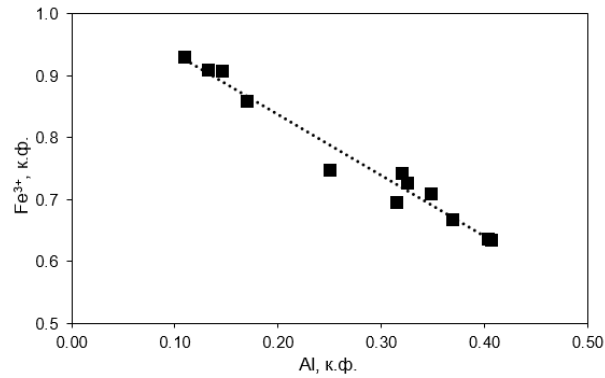


Рисунок 36. Зависимость содержаний Fe^{3+} и Al (к.ф.) в образце дрюгманита

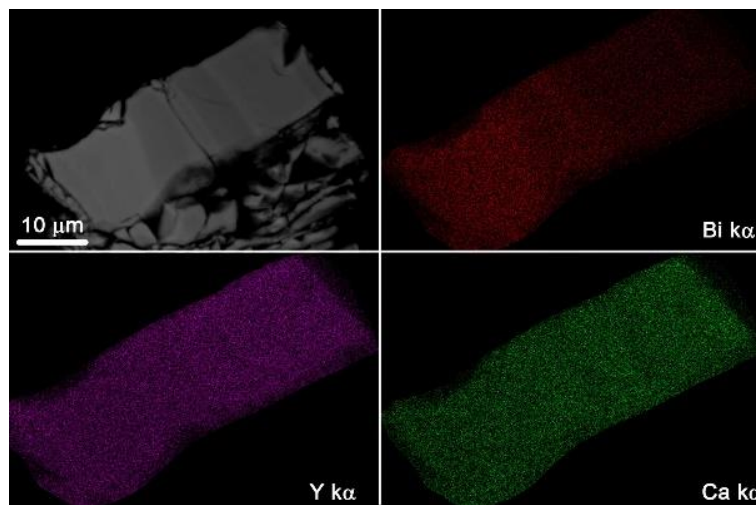


Рисунок 37. Химическая зональность в образце «минасжерайсита-(Y)»: *a* – изображение в обратных электронах, *b* – элементная карта Вi К α , *в* – элементная карта Y К α , *г* – элементная карта Ca К α

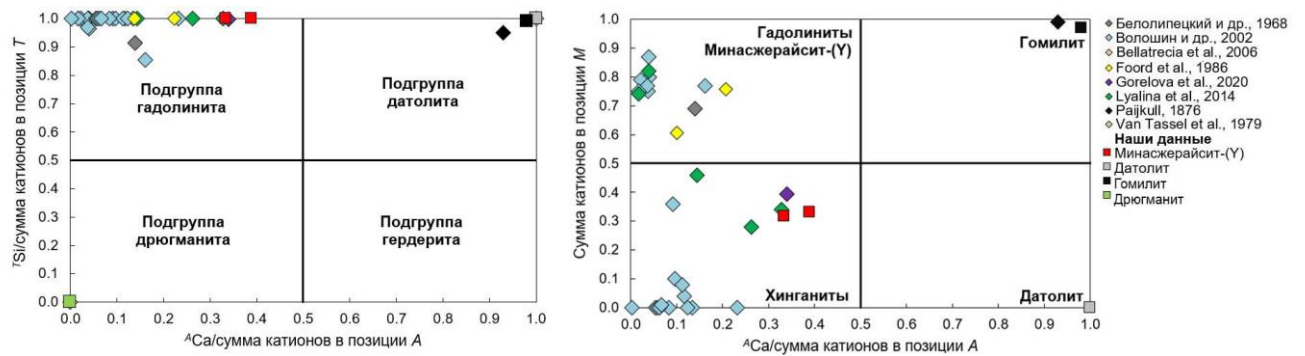


Рисунок 38. Классификационные диаграммы для идентификации минералов группы гадолинита: *a* – для определения подгруппы, *b* – для определения минерального вида.

Таблица 20. Элементный состав и коэффициенты в формулах минералов группы гадолинита из пегматита Ягуарасу, Бразилия (1-4) и пегматитов Кейв, Россия (5).

Ссылка	1	2	3	4	5	Позиция	Катион	1	2	3	4	5		
	Данная работа		Foord et al., 1986		Белолицевский и др., 1968									
Элемент вес. %	Зона, богатая Bi	Зона, бедная Bi	Зона, богатая Bi	Зона, бедная Bi	Валовый состав									
CaO	7.89	9.80	8.10	11.47	2.64	A	Ca	0.67	0.78	0.54	0.58	0.38		
Bi ₂ O ₃	23.60	8.17	28.50	14.70	нпо		Bi	0.48	0.16	0.63	0.31	-	-	
Y ₂ O ₃	11.96	17.06	11.30	16.38	24.78		Y	0.50	0.67	0.51	0.71	1.04	-	
La ₂ O ₃	0.25	0.11	0.20	0.25	нпо		La	0.01	-	0.01	0.01	-	-	
Ce ₂ O ₃	нпо	нпо	нпо	0.20	0.49		Ce	-	-	-	0.01	0.01	-	
Pr ₂ O ₃	0.11	нпо	0.10	0.15	нпо		Pr	-	-	-	-	-	-	
Nd ₂ O ₃	0.37	0.18	0.20	0.50	0.33		Nd	0.01	-	0.01	0.01	0.01	0.01	
Sm ₂ O ₃	0.24	0.22	0.10	0.26	0.33		Sm	0.01	0.01	-	0.01	0.01	0.01	
Eu ₂ O ₃	нпо	нпо	нпо	нпо	0.07		Eu	-	-	-	-	-	-	
Gd ₂ O ₃	0.30	0.42	0.20	0.32	0.54		Gd	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
Tb ₂ O ₃	0.11	0.15	0.10	0.23	0.07		Tb	-	-	-	0.01	-	-	
Dy ₂ O ₃	1.17	1.61	1.30	1.26	4.50		Dy	0.03	0.04	0.04	0.03	0.11	-	
Ho ₂ O ₃	0.32	0.43	0.30	0.37	1.46		Ho	0.01	0.01	0.01	0.01	0.04	-	
Er ₂ O ₃	1.68	2.28	1.30	1.94	7.16		Er	0.04	0.05	0.03	0.05	0.18	-	
Tm ₂ O ₃	0.60	0.71	0.60	0.75	1.15		Tm	0.01	0.02	0.02	0.02	0.03	-	
Yb ₂ O ₃	6.45	8.25	5.90	7.86	6.43		Yb	0.16	0.19	0.15	0.19	0.15	-	
Lu ₂ O ₃	1.32	1.61	1.50	1.71	1.01		Lu	0.03	0.04	0.04	0.04	0.02	-	
FeO	0.17	0.21	0.70	0.69	9.79		M	Ca	-	-	0.20	0.41	-	
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	1.27			Mn	0.21	0.19	0.25	0.19	0.02	-
CuO	0.11	0.25	0.10	0.14	-			Mg	0.06	0.10	0.08	0.07	0.03	-
ZnO	0.47	0.25	0.30	0.35	-	Fe ²⁺		0.01	0.01	0.05	0.05	0.64	-	
MnO	3.18	2.97	3.50	2.83	0.29	Fe ³⁺		-	-	-	-	0.07	-	
MgO	0.50	0.94	0.60	0.61	0.25	Cu		0.01	0.01	0.01	0.01	-	-	
SiO ₂	26.85	30.11	24.50	26.37	24.82	Zn		0.01	0.01	0.01	0.02	-	-	
Al ₂ O ₃	нпо	нпо	нпо	0.32	2.00	T +	Si	2.12	2.22	2.10	2.14	1.95		
P ₂ O ₅	нпо	нпо	1.20	1.21	-		Al	-	-	-	0.05	0.32		
BeO	9.05	9.15	7.80	7.80	9.13		P	-	-	0.09	0.08	-		
B ₂ O ₃	1.02	1.08	1.45	1.45	-		Be	1.74	1.62	1.60	1.52	1.73		
H ₂ O	3.17	3.21	0.89	1.38	0.71		B	0.14	0.15	0.21	0.20	-		
Сумма	100.89	99.17	100.99	101.23	99.98	φ	OH	1.68	1.59	0.78	0.48	0.47		
							O	1.04	0.41	1.22	1.52	1.53		
						Σ REE	0.83	1.04	0.83	1.11	1.61			
						^A Ca/сумма катионов в позиции A	0.34	0.39	0.10	0.21	0.12			
						^T Si/сумма катионов в позиции T	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00			
Сумма катионов в позиции M	0.32	0.33	0.61	0.76	0.83									

Примечание: нпо – ниже предела обнаружения.

III.2.2. Рентгеноструктурный анализ и термическое поведение структур минералов надгруппы гадолинита

В ходе данной работы были исследованы кристаллические структуры следующих минералов: датолита (в диапазоне $+27-(+700)$ °С), гомилита (в диапазоне $+27-(+750)$ °С), «минасжерайсита-(Y)» (в диапазоне $+27-(+1000)$ °С) и бергслагита (в диапазоне $-173-(+700)$ °С). Детальная информация о параметрах уточнения, количестве экспериментальных точек, параметрах ячейки и длинах связей приведена в Приложении 2.

Как было показано выше (см. I.2.2 *Кристаллохимические особенности минералов надгруппы гадолинита*), структура минералов надгруппы гадолинита состоит из двух чередующихся слоев, параллельных (001): (1) слоев из тетраэдров TO_4 и QO_4 и (2) слоев из октаэдров MO_6 и полиэдров $AO_6\phi_2$. Стандартной пространственной группой для уточнения всех минералов является $P2_1/c$. Исключение составляет «минасжерайсит-(Y)», для которого Купером и Хоторном (Cooper and Hawthorne, 2018) была предложена также пониженная симметрия, однако, в данном случае проверить ее невозможно из-за низкого качества кристаллов.

В структурах гомилита и датолита в позиции Q находится В, в позиции T – Si, в позиции A – Ca. Основное отличие гомилита и датолита в позиции M : в структуре датолита она вакантна, в то время как в структуре гомилита в ней находится Fe^{2+} . При этом отмечено, что октаэдрические пустоты в датолите имеют размер, аналогичный размеру октаэдров в гомилите (Miyawaki et al., 1985). Параметры элементарной ячейки обоих минералов и размеры полиэдров в них сопоставимы друг с другом и соответствуют литературным данным (таблица 21).

В структуре бергслагита в позиции T находится As, в позиции Q – Be, в позиции A – Ca, позиция M вакантна (Hansen et al., 1984). В позиции T может наблюдаться замещение: 0.23 к.ф. As заменяются Si, в результате чего размер тетраэдров TO_4 уменьшается с 2.434 до 2.403 Å³ (Raade et al., 2006). Тем не менее, в рамках данной работы подобный эффект по данным монокристалльной дифракции установлен не был, и размеры полиэдров совпадают с размерами, приведенными в работе Хансена (Hansen et al, 1984) (таблица 22).

В структуре «минасжерайсита-(Y)» в позиции T находится Si, в позиции Q , наряду с Be, был установлен Si, что отражается увеличивает длину связи $\langle Q-O \rangle$ по сравнению с другими, чисто бериллиевыми минералами (таблица 23): 1.610–1.632 Å для изучаемого в данной работе материала и в работе Купера и Хоторна (Cooper and Hawthorne, 2018). До этого считалось, что данное замещение невозможно (Demartin et al., 2001). Катионы, заселяющие позиции M и A , нетипичны для группы гадолинита. Так, в позиции M впервые для природного образца установлен Mn в существенных количествах. Синтетический гадолинит с составом $Y_2MnBe_2Si_2O_8O_2$ уже был описан (Ito, 1965), и данный факт может означать, что Mn-гадолинит

может быть найден в природе. В позицию *A* в данном образце входят *Vi* и *Y*, а также преимущественно тяжелые редкие элементы. Заселенности позиций *A* и *M* были исключены из уточнения и заданы согласно данным по химическому составу (см. *III.2.1 Элементный состав минералов надгруппы гадолинита*).

Параметры элементарной ячейки изучаемого образца близки (таблица 23) к полученным Купером и Хоторном (Cooper and Hawthorne, 2018), но выше, чем приведены Фордом с соавторами (Foord et al., 1986). Данная разница может быть связана с вариациями содержания замещающих друг друга в составе кристалла *Vi* и *Y*. За счет разницы в ионных радиусах (и.р., Shannon, 1976), кристаллы с более высоким содержанием *Vi* (и.р. 1.17 Å) и меньшим количеством *Y* (и.р. 1.02 Å) имеют большие параметры элементарной ячейки. Размеры полиэдров в структурах изученного в данной работе образца и образца «минасжерайсита-(*Y*)», изученного в работе Купера и Хоторна (Cooper and Hawthorne, 2018), схожи. Средние длины связей $\langle A-O \rangle$ и $\langle M-O \rangle$ составляют 2.421 и 2.177–2.188 Å, соответственно, что близко к значениям, приведенным для других минералов этой группы (Demartin et al., 2001, Škoda et al., 2018, Gorelova et al., 2020).

Таблица 21. Параметры элементарной ячейки минералов подгруппы датолита при температуре 27 °С.

Сокращения: пр. гр. – пространственная группа

	Датолит		Гомилит	
	Данная работа	Foit et al., 1973	Данная работа	Miyawaki et al., 1985
пр. гр.	$P2_1/c$			
$a, \text{Å}$	4.8262(1)	4.832(4)	4.7756(2)	4.776(1)*
$b, \text{Å}$	7.5978(2)	7.608(4)	7.6094(3)	7.621(2)
$c, \text{Å}$	9.6156(3)	9.636(8)	9.7695(3)	9.786(2)*
$\beta, ^\circ$	90.166(3)	90.40(7)	90.544(3)	90.61(1)
$V, \text{Å}^3$	352.59(2)	354.2	355.00(2)	356.2
Размеры полиэдров (Å^3) и средние длины связей (Å)				
$\langle \text{Ca-O} \rangle$	2.481	2.486	2.483	2.486
$V(\text{CaO}_6\phi_2)$	26.031	26.160	25.966	26.036
$\langle M-O \rangle$	–	–	2.153	2.152
$V(\text{MO}_6)$	–	–	12.110	12.074
$\langle \text{Si-O} \rangle$	1.630	1.632	1.628	1.634
$V(\text{SiO}_4)$	2.209	2.219	2.205	2.227
$\langle \text{B-O} \rangle$	1.479	1.480	1.506	1.504
$V(\text{BO}_4)$	1.658	1.662	1.743	1.727

* – Для удобства сравнения параметры a и c поменяны местами

Таблица 22. Параметры элементарной ячейки бергслагита при температуре 27 °С. Сокращения: пр.

гр. – пространственная группа.

пр. гр.	Данная работа	Hansen et al., 1984	Raade et al., 2006
		$P2_1/c$	
$a, \text{Å}$	4.8916(1)	4.8818(9)	4.878(1)
$b, \text{Å}$	7.8014(2)	7.809(1)	7.810(2)
$c, \text{Å}$	10.1208(2)	10.127(1)	10.130(2)
$\beta, ^\circ$	90.096(2)	90.16(1)	90.09(3)
$V, \text{Å}^3$	386.23(1)	386.06	385.92
Размеры полиэдров (Å^3) и средние длины связей (Å)			
$\langle \text{Ca-O} \rangle$	2.503	2.501	2.507
$V(\text{CaO}_6\phi_2)$	26.668	26.572	26.807
$\langle M-O \rangle$	–	–	2.245
$V(\text{MO}_6)$	–	–	14.125
$\langle T-O \rangle$	1.682	1.683	1.675
$V(\text{TO}_4)$	2.432	2.434	2.403
$\langle \text{Be-O} \rangle$	1.631	1.634	1.627
$V(\text{BeO}_4)$	2.206	2.221	2.198

Таблица 23. Параметры элементарной ячейки минералов группы гадолинита при температуре 27 °С.

Сокращения: пр. гр. – пространственная группа

	«Минасжерайсит-(Y)»		Минасжерайсит-(Y)	Хинганит-(Y)	Гадолинит-(Y)	Гадолинит-(Nd)
Ссылка	Данная работа	Cooper and Hawthorne, 2018	Foord et al., 1986	Gorelova et al., 2020	Gorelova et al., 2021a	Škoda et al., 2018
пр. гр.	$P2_1/c$	$P1$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a, \text{Å}$	4.7560(4)	4.764(2)*	4.702(1)*	4.7494(3)	4.7136(4)	4.8216(3)
$b, \text{Å}$	7.6721(5)	7.705(3)	7.562(1)	7.6003(3)	7.5180(8)	7.6985(4)
$c, \text{Å}$	9.9678(7)	9.994(4)*	9.833(2)*	9.8794(3)	9.8724(8)	10.1362(6)
$\alpha, ^\circ$	90	90.042(9)	90	90	90	90
$\beta, ^\circ$	90.265(7)	90.218(14)	90.46(6)	90.304(4)	89.573(7)	90.234(4)
$\gamma, ^\circ$	90	90.034(9)	90	90	90	90
$V, \text{Å}^3$	363.71(5)	366.8(5)	349.60(14)	356.61(3)	349.84(6)	376.24(6)
$\langle A-O \rangle$	2.421	2.436-2.504		2.440	2.413	2.496
Заселенность позиции A	$Y_{1.80}Bi_{0.20}$	$Y_{0.71}Ca_{0.60}Bi_{0.40}Er_{0.29}^{**}$	$Y_{0.72}Ca_{0.56}Ln_{0.41}Bi_{0.31}$	Y_2	$Y_{1.68}Yb_{0.32}$	$Nd_{1.942}$
$\langle M-O \rangle$	2.183	2.177-2.188		2.190	2.151	2.190
Заселенность позиции M	$\square_{0.88}Mn_{0.12}$	$\square_{0.69}Mn_{0.41}^{**}$	$Ca_{0.45}Mn_{0.20}\square_{0.19}Mg_{0.08}\times Fe_{0.05}Zn_{0.02}Cu_{0.01}$	$\square_{0.66}Fe_{0.34}$	$Fe_{0.85}\square_{0.15}$	$Fe_{1.00}$
$\langle T-O \rangle$	1.630	1.628-1.632		1.626	1.618	1.646
Заселенность позиции T	Si_2	Si_2^{**}	$Si_{1.95}P_{0.08}$	Si_2	Si_2	$Si_{1.96}Be_{0.04}$
$\langle Q-O \rangle$	1.612	1.610-1.632		1.595	1.620	1.635
Заселенность позиции Q	$Be_{1.76}Si_{0.24}$	$Be_{1.66}B_{0.20}Si_{0.14}^{**}$	$Be_{1.55}B_{0.21}Si_{0.24}$	Be_2	Be_2	$Be_{1.95}Si_{0.05}$

Для удобства сравнения: * – параметры a и c поменяны местами и ** – содержание элементов в позициях усреднено.

Под действием температуры в интервале от 27 до 700 °С структура датолита претерпевает положительное термическое расширение. С ростом температуры угол моноклинности β линейно уменьшается (на 0.3 %), в то время как остальные параметры практически линейно увеличиваются (рисунок 39). Данное поведение соответствует описанному в работе Кржижановской М.Г. с соавторами (Krzhizhanovskaya et al., 2018), однако, в ходе данной работы термическое поведение изучалось на основе порошковых данных, а не монокристалльных.

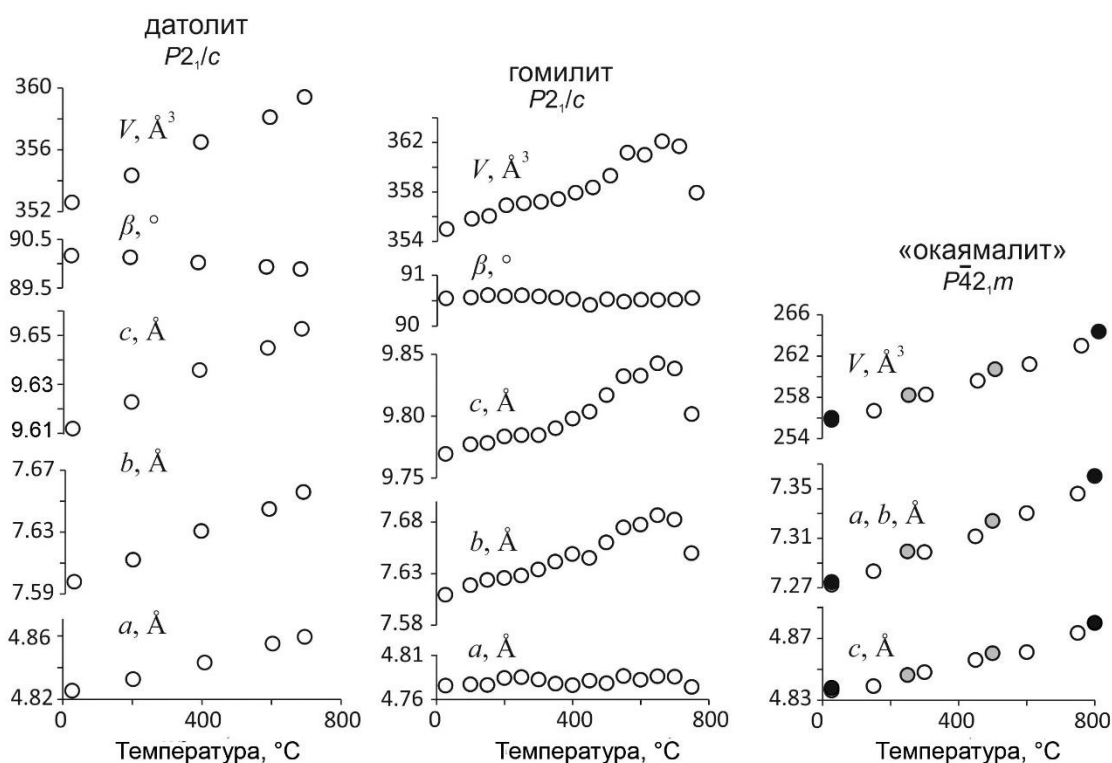


Рисунок 39. Параметры элементарной ячейки для датолита, гомилита и окаямалита, полученного из гомилита. Белые символы отвечают параметрам при нагреве, серые – при охлаждении, черные – охлаждению при повторном нагреве. Ошибки определения параметров меньше, чем символы.

Гомилит имеет более сложный характер термического расширения, который может быть описано разделением на три участка. В интервале от 27 до 200 °С, параметры элементарной ячейки непрерывно возрастают, в интервале от 250 до 550 °С, параметр a не меняется и даже немного уменьшается, а параметр c увеличивается очень слабо. Такой эффект может быть связан с окислением Fe^{2+} до Fe^{3+} , которое также подтверждается сменой цвета кристалла (рисунок 40а-б). С этим же процессом может быть связано резкое сокращение длины связи Fe–O3 в октаэдрах FeO_6 (рисунок 41). Влияние процесса окисления железа на термическое расширение хорошо изучено и обсуждалось для многих групп минералов (например, для слюд и гидрослюд (Ventruiti et al., 2008, Murad, Vagner, 1996)). Чаще всего этот процесс происходит при температурах 400–700 °С, но может начинаться и при температурах около 250 °С, что соответствует полученным данным. В температурном интервале 550–700 °С параметры элементарной ячейки вновь увеличиваются до начала разрушения структуры.

Дополнительно следует отметить, что во всем изученном температурном интервале изменение угла моноклинности β пренебрежимо мало (0.001 %), а расширение по оси a снижено в два раза по сравнению с датолитом.

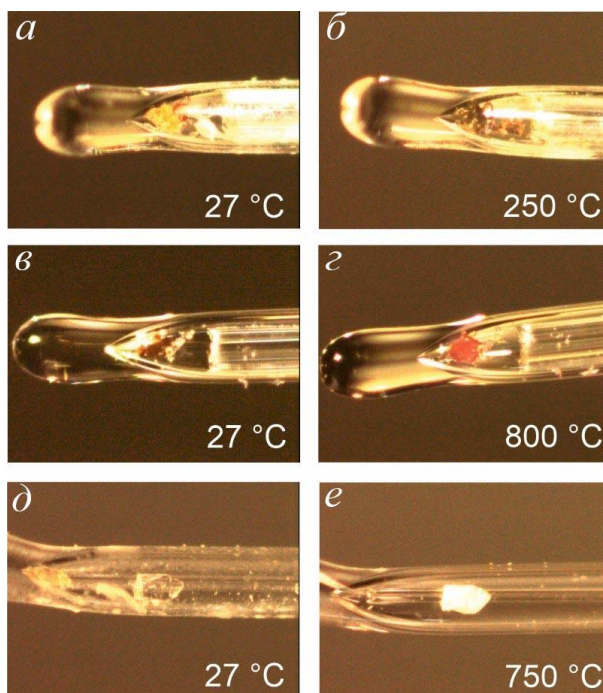


Рисунок 40. Кристаллы гомилита (*a*, *б*), окаямалита, полученного из гомилита (*в*, *з*), датолита (*д*) и окаямалита, полученного из датолита (*е*) в кварцевом капилляре при различных температурах.

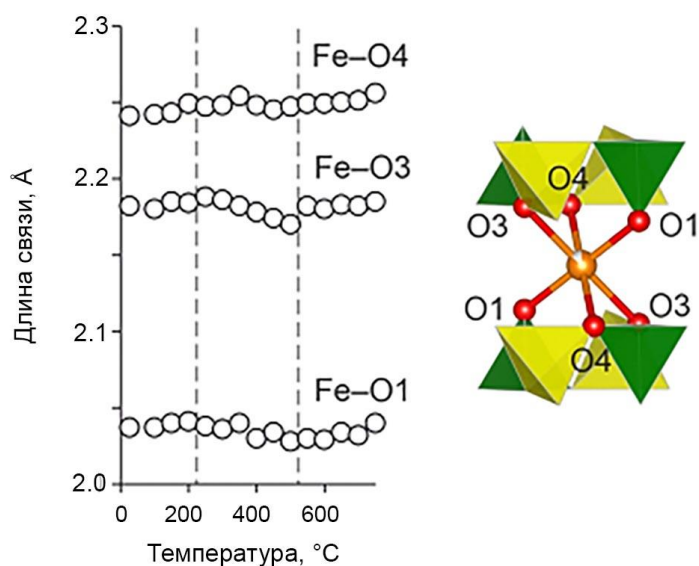


Рисунок 41. Изменение длины связей Fe–O в структуре гомилита при нагреве (слева) и фрагмент кристаллической структуры гомилита (справа), демонстрирующий октаэдр FeO₆. Тетраэдры SiO₄ и VO₄ показаны желтым и зеленым, соответственно. Атомы Fe и O показаны оранжевым и красным, соответственно. Белым показана частичная заселенность в позиции Fe.

При повышении температуры от -173 до 700 °C все параметры элементарной ячейки бергслагита непрерывно и почти линейно возрастают (рисунок 42*a*) за счет увеличения размера полиэдров CaO₈. При 750 °C бергслагит аморфизуется, что выражается в исчезновении дифракционных рефлексов. Во время данного эксперимента центрировка

образца была затруднена из-за невозможности наблюдать столь маленький прозрачный кристалл в капилляре невооруженным глазом, за счет чего центрировка проводилась по дифракционной картине. В связи с этим качество экспериментальных данных, полученных при 300 °С не позволяют провести уточнение кристаллической структуры, а полученные параметры элементарной ячейки несколько выбиваются из линейного тренда. С этим же обстоятельством связано отклонение параметров элементарной ячейки при 25 °С от линии линейного тренда.

Температурная зависимость параметров элементарной ячейки «минасжерайсита-(Y)» показана на рисунке 43б. До температуры 900 °С все параметры непрерывно увеличиваются, а после этой температуры начинают уменьшаться (за исключением c). Этот процесс означает начало разрушения структуры образца.

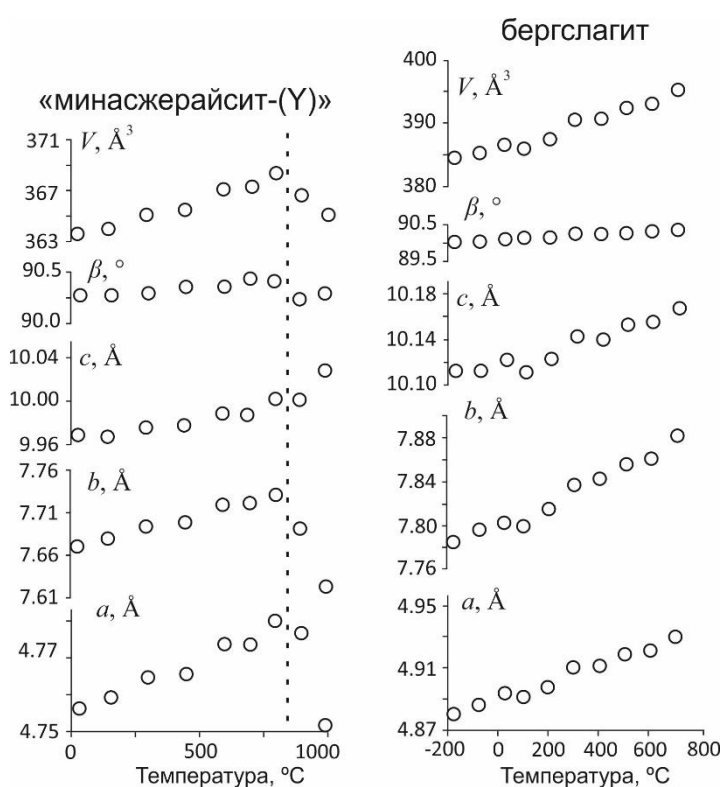


Рисунок 43. Параметры элементарной ячейки бересита и «минасжерайсита-(Y)» при разных температурах. Ошибки определения параметров меньше, чем символы. Начало разложения показано пунктиром.

Термическое расширение минералов (таблица 24) было аппроксимировано полиномами первого и второго порядка. Ввиду того, что только 7 точек может быть использовано для расчета термического расширения «минасжерайсита-(Y)», КТР для данного образца были подсчитаны только с использованием линейной аппроксимацией для интервала +27–(+700) °С.

Вне зависимости от выбранного метода аппроксимации (линейный или квадратичный), термическое расширение всех минералов имеет анизотропный характер. Максимальное термическое расширение датолита (рисунок 44) располагается перпендикулярно плоскости

слоев, при этом внутри плоскости слоя расширение также анизотропно (таблица 24). Значения коэффициентов термического расширения очень близки к значениям, полученным по порошковым данным (Krzhizhanovskaya et al., 2018).

Как было отмечено выше, гомилит имеет значительно более сложный характер термического расширения по сравнению с датолитом (рисунок 44). При температурах до 250 °С его термическое расширение схоже с термическим расширением датолита: максимальное расширение перпендикулярно плоскости слоев, а внутри плоскости слоя расширение анизотропно (таблица 24). В интервале 250–550 °С структура испытывает сжатие вдоль оси a , а расширение в плоскости слоев становится почти изотропным. Выше 550 °С анизотропия внутри слоя вновь проявляется, но более слабо, а термическое расширение вдоль оси a становится близким к нулю. Вероятнее всего, разница в термическом поведении также обусловлена большей жесткостью структуры гомилита за счет заселенности октаэдрической позиции (M), поэтому сдвиговые деформации с изменением угла β отсутствуют.

Термическое расширение бергслагита анизотропно ($\alpha_{\max}/\alpha_{\min} = 2.9$) во всем изученном диапазоне температур. Максимальное термическое расширение зафиксировано в двух направлениях (рисунок 45), вдоль которых оно имеет одинаковую интенсивность: перпендикулярно плоскости слоев, что характерно для слоистых минералов, и в направлении b внутри плоскости слоя, что характерно для минералов данной группы (Krzhizhanovskaya et al., 2018, Gorelova et al., 2021, Gorelova et al., 2023).

Термическое расширение «минасжерайсита-(Y)» анизотропно ($\alpha_{\max}/\alpha_{\min} = 3.4$), при этом максимальное и минимальное термическое расширение происходит в плоскости слоя, как в случае гадолинита-(Y) и хинганита-(Y) (Gorelova et al., 2021, Gorelova et al., 2020).

Объемное термическое расширение гомилита ($\alpha_V = 30 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) сопоставимо с объемным термическим расширением датолита ($\alpha_V = 28 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$), и превосходит термическое расширение бериллосиликатов группы гадолинита (гадолинита-(Y), хинганита-(Y) (Gorelova et al., 2020, Gorelova et al., 2021)). Датолит и гомилит не разрушаются при температуре около 700-800 °С, а претерпевают необратимый реконструктивный фазовый переход с образованием мелилитоподобной фазы, синтетического аналога окаямалита.

Объемное расширение «минасжерайсита-(Y)» ($\alpha_V = 20 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) невелико в сравнении с расширением гадолинита-(Y), для которого $\alpha_V = 28 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (Gorelova et al., 2021). В то же время, хинганит-(Y) при низких температурах (от -173 до +7 °С) имеет еще меньшее, чем «минасжерайсит-(Y)», термическое расширение: $\alpha_V = 9 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (Gorelova et al., 2020). Минералы группы гадолинита претерпевают разрушение структуры без последующего полиморфного перехода: гадолинит-(Y) начинает разрушаться при более высокой температуре – более 1050 °С (Gorelova et al., 2021), в то время как разрушение

структуры «минасжерайсита-(Y)» происходит при температуре более 800 °С. Потенциальной причиной может быть присутствие в структуре небольшого количества воды или влияние V_i .

Объемное расширение бергслагита составляет $\alpha_V = 32 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, что превосходит объемное расширение силикатных минералов надгруппы гадолинита (хинганит-(Y), гадолинит-(Y), датолит, гомилит, «минасжерайсит-(Y)»), но меньше термического расширения фосфатного минерала – гидроксилгердерита ($\alpha_V = 37 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$). При температуре более 700 °С структура бергслагита начинает разрушаться, аналогично гидроксилгердериту (Gorelova et al., 2023).

Таким образом, можно сделать вывод, что фосфатные и арсенатные минералы надгруппы гадолинита имеют наибольшее термическое расширение и устойчивы в наименьшем диапазоне температур (до 700 °С). Термическое расширение повышается за счет возможности расширения межслоевого пространства, что недоступно для бериллосиликатов надгруппы гадолинита, которые, хоть и имеют более маленькие КТР, отличаются термической стабильностью (до 900-1000 °С). В то же время, боросиликаты надгруппы гадолинита претерпевают необратимый реконструктивный фазовый переход в диапазоне температур 700-800 °С и имеют промежуточные значения КТР между бериллосиликатами и фосфатами, арсенатами.

Таблица 24. КТР ($\times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) минералов надгруппы гадолинита для главных осей тензора термического расширения минералов и вдоль кристаллических осей в зависимости от температуры (Т).

	Т, $^\circ\text{C}$	α_{11}	α_{22}	α_{33}	$\mu (\alpha_{33} \wedge c)$	α_a	α_b	α_c	α_β	α_ν	$\alpha_{\text{макс}}/\alpha_{\text{мин}}$
Датолит	+27	12	11	6	29	11	11	7	-3	29	2.1
	+700	14	11	2	29	11	11	5	-6	27	6.8
	+27-(+700)	13	11	4	29	11	11	6	-5	28	3.3
Гомилит	+27-(+200)	11	13	6	40	9	13	8	4	29	2.2
	+250-(+500)	-6	15	14	14	-5	15	13	-6	24	2.5
	+550-(+650)	-1	15	11	13	-1	15	10	3	25	15
	+27-(+650)	2	16	12	8	2	16	12	-2	30	8
Бергслагит	+27	11	11	2	22	10	11	4	4	24	4.8
	+700	17	20	9	35	15	20	12	5	47	2.2
	(-173)-(+700)	13	14	5	26	12	14	7	4	32	2.9
«Минасжерайсит-(Y)»	+27-(+950)	7	10	3	32	6	10	4	2	20	3.4
Хинганит-(Y) Gorelova et al., 2020	(-173)-(+7)	5	6	-3	21	4	7	-2	3	9	-2
Гадолинит-(Y) Gorelova et al., 2021	+30-(+1050)	9	11	7	37	9	11	8	-1	28	1.5
Гидроксилгердерит Gorelova et al., 2023	+30-(+690)	15	14	6	21	14	14	7	-4	35	2.6

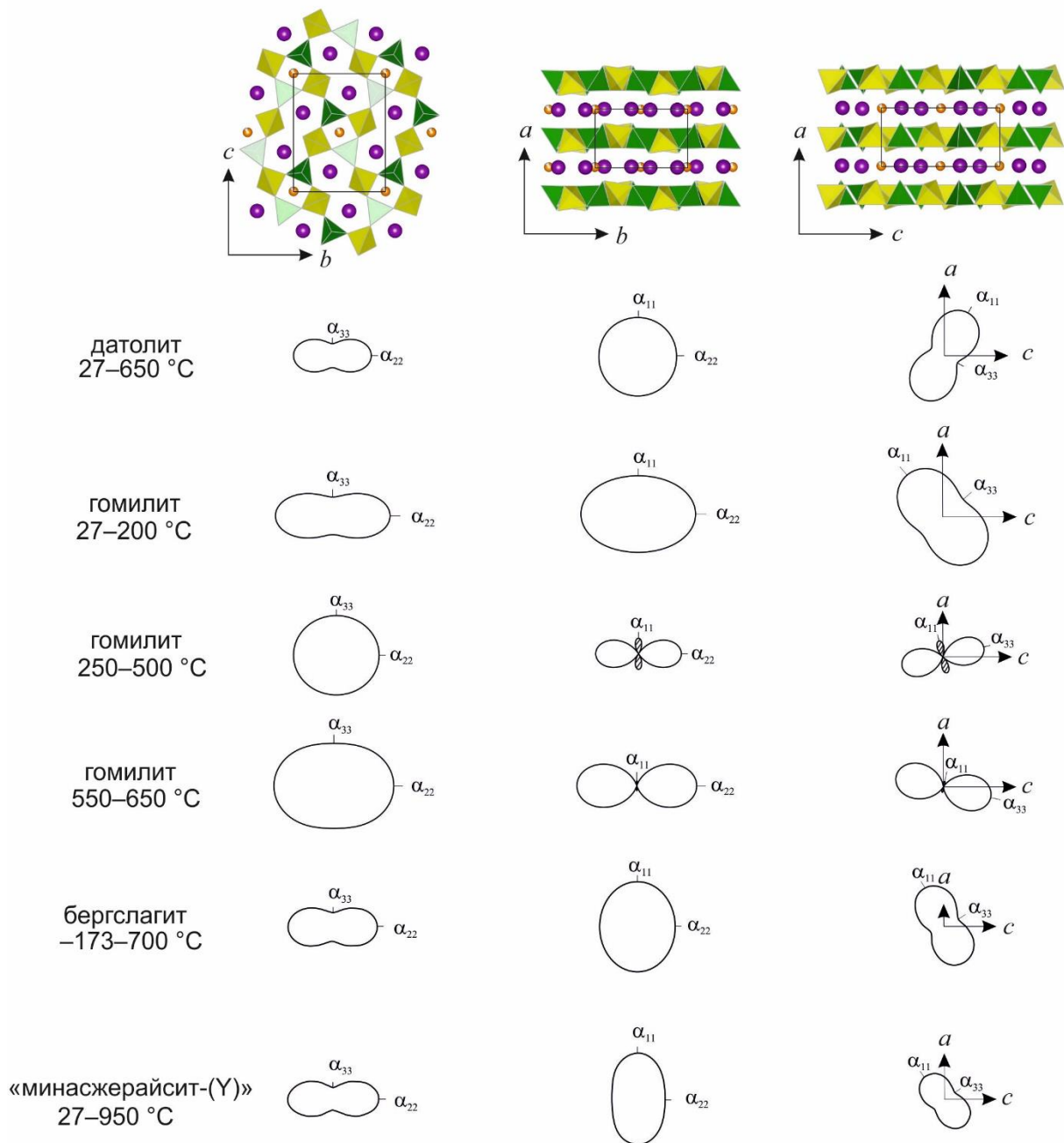


Рисунок 45. Кристаллическая структура минералов надгруппы гадолинита с сечениями фигур КТР в разных диапазонах температур. Тетраэдры TO_4 и QO_4 показаны желтым и зеленым, соответственно, атомы А, М и Н показаны сиреневым, оранжевым и серым, соответственно.

Как было показано выше, при температуре около 700-800 °С датолит и гомилит претерпевают необратимый реконструктивный фазовый переход с образованием мелилитоподобной фазы, синтетического аналога окаямалита. Для датолита этот переход уже известен (Krzhizhanovskaya et al., 2018), тогда как для гомилита впервые зафиксирован в ходе данной работы. Переход датолита в окаямалит сопровождается потемнением кристалла и утратой монокристалличности (рисунок 40д,е), тогда как гомилит при переходе в «окаямалит» сохраняет монокристалличность (рисунок 40в,з).

Окаямалит относится к мелилитоподобным фазам (Krzatala et al., 2022) и имеет симметрию $P\bar{4}2_1m$. Изучаемый кристалл окаямалита, полученный из датолита, при высоких температурах может быть одинаково хорошо уточнен как в пр. гр. $P\bar{4}2_1m$, так и в ромбической пр. гр. $P2_12_12$ (как показано в Krzhizhanovskaya et al., 2018 для высоких температур), но согласно традиционным принципам рентгено-структурного анализа, группе с более высокой симметрией отдается предпочтение.

Структура природного окаямалита состоит из чередующихся параллельно (001) слоев, состоящих из соединенных по ребру полиэдров CaO_8 и соединенных по вершинам тетраэдров VO_4 и SiO_4 (рисунок 46) (Giuli et al., 2000). Структурный мотив синтетического окаямалита схож с природным.

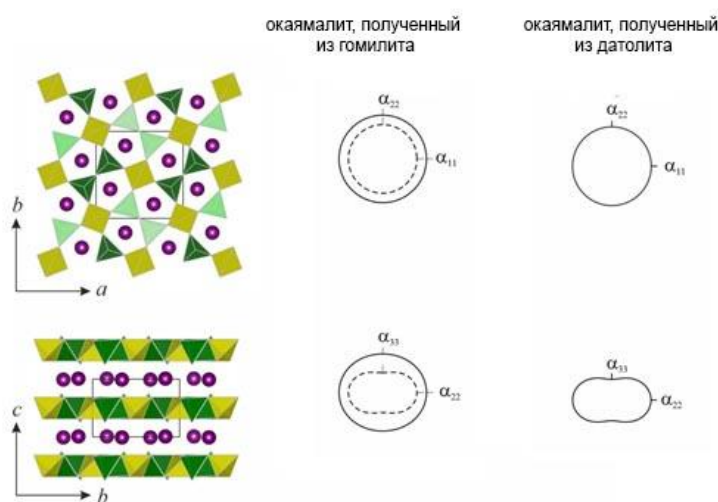


Рисунок 46. Кристаллическая структура окаямалита (по Giuli et al., 2000) и сечения фигур КТР для окаямалита, полученного из гомилита (данная работа) и из датолита (на основе Krzhizhanovskaya et al., 2018). Тетраэдры VO_4 и SiO_4 показаны зеленым и желтым, соответственно, атомы Ca показаны фиолетовым. Пунктиром показаны значения при 27 °С, сплошной линией – при 530 и 750 °С, соответственно.

Параметры окаямалита, полученного из датолита, схожи с параметрами природного окаямалита (таблица 25), в то время как параметры a и b окаямалита, полученного из гомилита, заметно выше, чем у природного окаямалита. Это может быть связано с частичным замещением Fe^{3+} (ионный радиус (и.р.) – 0.49 Å; здесь и далее – Shannon, 1976) в тетраэдрах:

В (и.р. 0.11 Å) и Si (0.25 Å). Согласно данным монокристалльного эксперимента, формула данного окаямалита может быть записана как $\text{Ca}_2(\text{B}_{1.92}\text{Fe}_{0.08})(\text{Si}_{0.92}\text{Fe}_{0.08})\text{O}_7$. Это замещение также отражается на средних длинах связей $\langle\text{Si}-\text{O}\rangle$ и $\langle\text{B}-\text{O}\rangle$ в структуре окаямалита, полученного из гомилита, которые составляют 1.668 и 1.539 Å (при 27 °C), соответственно. При этом в структуре датолита данные связи имеют длины 1.636 и 1.513 Å, соответственно.

В ходе монокристалльной съемки было установлено, что в ходе реакции при переходе в обратном пространстве, помимо рефлексов окаямалита, наблюдаются слабые рефлексы, отвечающие гематиту и кристобалиту. Этот факт, необходимость железа находиться в окисленном виде и данные Рамановской спектроскопии (см. *III.2.3 Рамановская спектроскопия минералов надгруппы гадолинита*) подтверждают, что возможной реакцией перехода является $4\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_{10} + \text{O}_2 \rightarrow 4\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7 + 2\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_3 + 4\text{SiO}_2$.

Параметры элементарной ячейки синтетического окаямалита, полученного из гомилита, не демонстрируют резких изменений в ходе охлаждения и нагрева (рисунок 39). Термическое расширение (таблица 26, рисунок 46) этого окаямалита более изотропно, чем термическое расширение окаямалита, полученного из датолита. При этом объемное расширение окаямалита, полученного из гомилита, заметно меньше, чем объемное расширение окаямалита, полученного из датолита – данные величины составляют 54 и $41 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, соответственно.

Таблица 25. Параметры элементарной ячейки образцов окаямалита и его синтетических аналогов. Сокращения: пр. гр. – пространственная группа.

	Природный окаямалит		Окаямалит, полученный из датаолита						Окаямалит, полученный из гомилита	
			25 °C	750 °C	25 °C		750 °C		25 °C	750 °C
Ссылка	Giuli et al., 2000	Matsubara et al., 1998	Krzhizhanovskaya et al., 2018		Данная работа					
пр. гр.	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1m$	$P2_12_12$	$P\bar{4}2_1m$	$P2_12_12$	$P\bar{4}2_1m$	$P2_12_12$	$P\bar{4}2_1m$	$P\bar{4}2_1m$
$a, \text{Å}$	7.1248(2)	7.116(2)	7.1299(3)	7.1929(4)	7.1288(6)	7.1323(9)	7.235(1)	7.245(2)	7.2724(4)	7.3460(5)
$b, \text{Å}$	= a	= a	= a	7.3010(4)	= a	7.129(1)	= a	7.225(2)	= a	= a
$c, \text{Å}$	4.8177(2)	4.815(1)	4.8223(3)	4.8571(3)	4.8227(7)	4.8213(6)	4.858(1)	4.858(1)	4.8365(4)	4.8734(5)
$V, \text{Å}^3$	244.56(1)		245.14(3)	255.07(2)	245.09(5)	245.13(6)	254.3(1)	254.3(1)	255.79(4)	262.99(4)

Таблица 26. КТР ($\times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) синтетического окаямалита (*Krzhizhanovskaya et al., 2018, **данная работа) для главных осей тензора термического расширения минералов и по кристаллическим осям в зависимости от температуры (Т).

	T, °C	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_a	α_b	α_c	α_V	$\alpha_{\text{макс}}/\alpha_{\text{мин}}$
Окаямалит, полученный из датаолита*	+30-(+530)	22	= α_{11}	14	= α_{11}	= α_{11}	= α_{33}	54	2.0
Окаямалит, полученный из гомилита**	+27	12	= α_{11}	7	= α_{11}	= α_{11}	= α_{33}	31	1.7
	+750	17	= α_{11}	15	= α_{11}	= α_{11}	= α_{33}	48	1.1
	+27-(+750)	15	= α_{11}	11	= α_{11}	= α_{11}	= α_{33}	41	1.4

III.2.3. Рамановская спектроскопия минералов надгруппы гадолинита

В ходе данной работы впервые были получены Рамановские спектры гомилита, «минасжерайсита-(Y)», дрюгманита и окаямалита, полученного из датолита, а также получен спектр датолита и предпринята попытка получить спектр окаямалита, полученного из гомилита.

Спектр датолита приведен на рисунке 47. Он характеризуется множеством узких пиков, наиболее интенсивными из которых в области 100-1500 см^{-1} являются линии 166, 392, 693 и 1076 см^{-1} . Для датолита также получен спектр в области 3300-3700 см^{-1} : он характеризуется только одной линией – 3496 см^{-1} . Полученный спектр полностью соответствует литературным данным (Goryainov et al., 2015) (таблица 27). Пики в области 160-300 см^{-1} отвечают колебаниям плоской сетки решетки, пики в интервале 300-450 см^{-1} – валентным колебаниям полиэдров $\text{CaO}_6(\text{OH})_2$, пики при 450-650 см^{-1} – ассиметричным деформационным колебаниям O–Si–O и O–B–O, пики при 650-950 см^{-1} и 950-1075 см^{-1} – валентным колебаниям B–O и Si–O, а пики в области 3350-3550 см^{-1} – валентным колебаниям O–H в OH-группах (Goryainov et al., 2015).

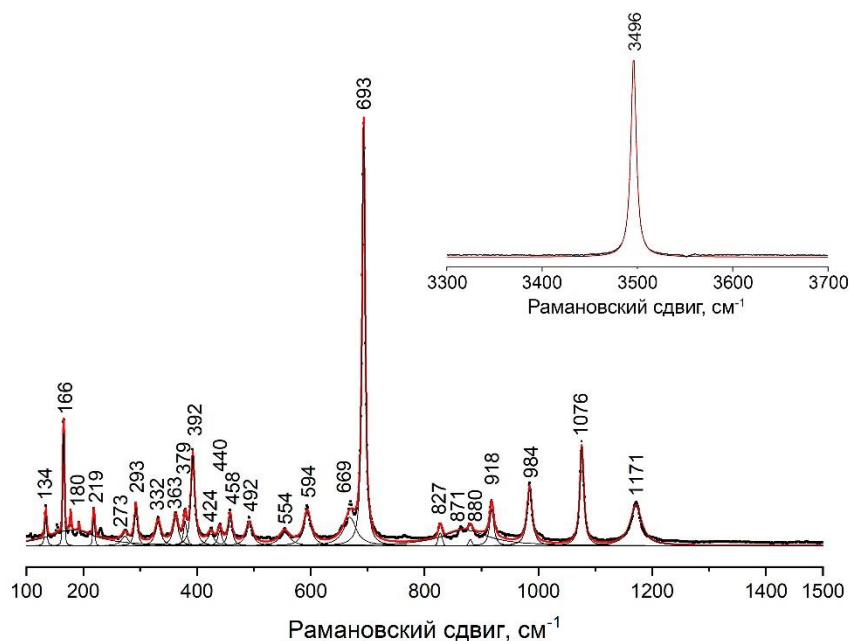


Рисунок 47. Рамановский спектр датолита при комнатной температуре в областях 100-1500 и 3300-3700 см^{-1} . Черным (жирным) показаны экспериментальные данные, красным – модель разложения пиков (показаны черным (тонким)).

Полученный впервые Рамановский спектр гомилита приведен на рисунке 48. Полученные пики широкие, имеют плечи (пл.). Наиболее интенсивными в области 100-1500 см^{-1} являются линии 167 (пл. 193), 302, 386 (пл. 352), 471, 744, 940, 1085 и триплет 1226-1291-1335 см^{-1} . В области 3300-3700 см^{-1} пики не установлены, что объясняется отсутствием (ОН)-групп в его составе. В низкочастотной области (160-300 см^{-1}) в Рамановском спектре гомилита присутствует только один пик, характерный и для датолита (рисунок 49) – 167 см^{-1} . В области 300-450 см^{-1} помимо пиков 302, 353 и 386, которые могут быть проассоциированы с

валентными колебаниями полиэдров CaO_8 , для гомилита присутствует пик, также характерный для Fe-содержащего гадолинита-(Nd) – 437 см^{-1} , который может быть связан с валентными колебаниями октаэдров FeO_6 (Škoda et al. 2018). Пики 471 , 562 и 940 см^{-1} отвечают валентным колебаниям B–O, а пик 1085 – валентным колебаниям Si–O. Вероятно, пики 1226 , 1291 и 1135 см^{-1} могут быть связаны с присутствием $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ при нагреве образца и вторичном рассеивании, как это проявлено, например, для магнетита (Ruiz-Gomez et al., 2017). Интерпретация пиков 744 и 836 см^{-1} неясна: ни для одного из минералов надгруппы гадолинита они не установлены, однако чаще всего пики в этой области отвечают валентным колебаниям B–O (Goryainov et al., 2015).

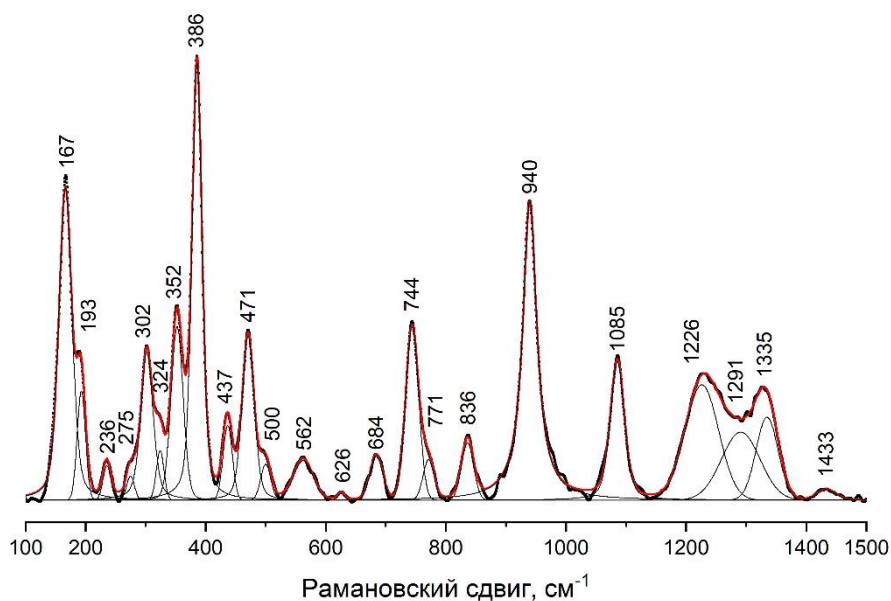


Рисунок 48. Рамановский спектр гомилита при комнатной температуре в области $100\text{-}1500 \text{ см}^{-1}$. Черным (жирным) показаны экспериментальные данные, красным – модель разложения пиков (показаны черным (тонким)).

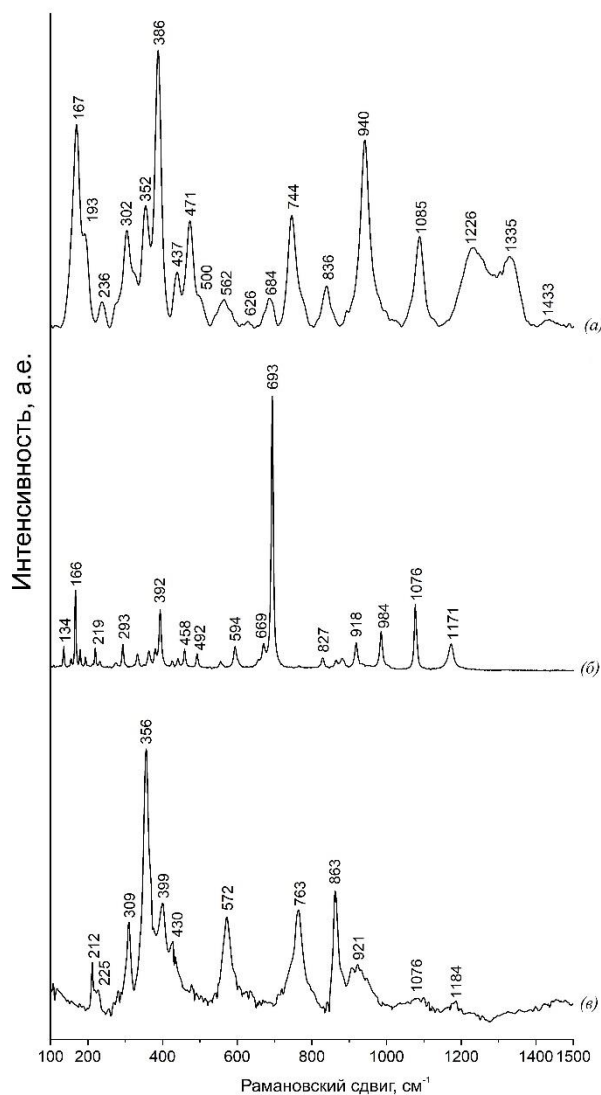


Рисунок 49. Сопоставление Рамановских спектров: *а* – гомилита, *б* – датолита, *в* – окаямалита, полученного из датолита.

Спектр «минасжерайсита-(Y)» приведен на рисунке 50. Полученные пики широкие и образуют дуплеты и триплеты. Наиболее интенсивными в области $100\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ являются линии $140, 179, 243, 350, 446, 519, 559, 625, 902, 973\text{ см}^{-1}$. В области $3100\text{--}3900\text{ см}^{-1}$ установлены несколько осложненных пиков: $3224, 3353, 3532$ и 3763 см^{-1} .

Рамановские пики «минасжерайсита-(Y)», расположенные в низкочастотной области ($140, 179$ и 243 см^{-1}) отвечают колебаниям плоской сетки решетки, 350 и 446 см^{-1} – валентным колебаниям полиэдров $\text{AO}_6(\text{OH})_2$ и октаэдров MO_6 , 519 и 559 см^{-1} – ассиметричным деформационным колебаниям O-Si-O и O-Be-O внутри слоя тетраэдров, 625 см^{-1} – валентным колебаниям Be-O , 902 и 973 см^{-1} валентным колебаниям Si-O (Škoda et al., 2018; Gorelova et al., 2020; Kasatkin et al., 2020). Пики $3224, 3353, 3532$ и 3763 см^{-1} связаны с валентным колебаниями O-H в OH -группах.

Данный спектр схож со спектрами минералов группы гадолинита (рисунок 51, таблица 31). Гадолинит-(Nd) (Škoda et al., 2018) и гадолинит-(Y) (Gorelova et al., 2021) имеют два самых

интенсивных пика около ~ 900 и ~ 1000 см^{-1} , в то время как для хинганита-(Nd) (Kasatkin et al., 2020) и хинганита-(Y) (Gorelova et al., 2020) характерны схожие интенсивности пиков в диапазоне $100\text{-}1500$ см^{-1} .

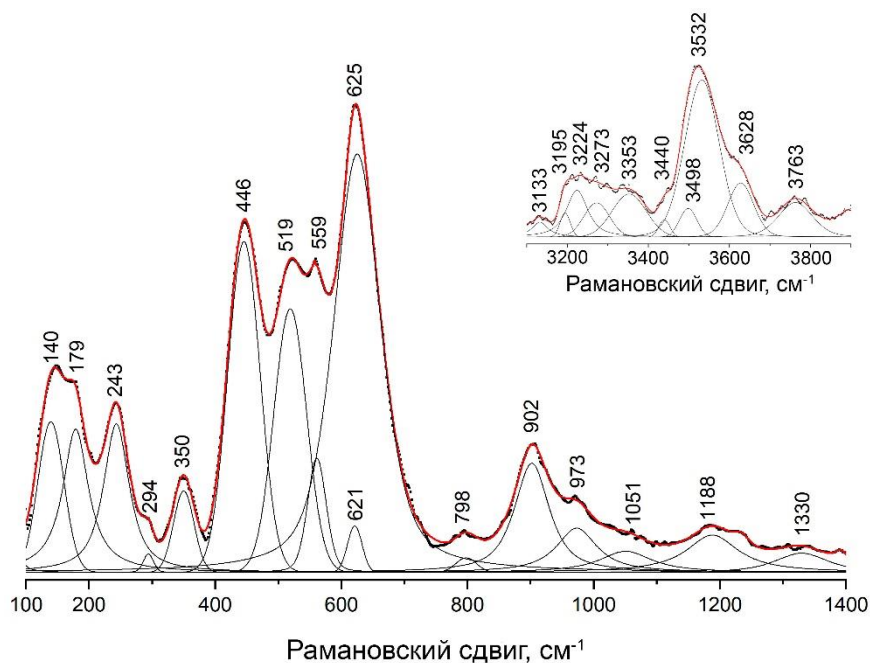


Рисунок 50. Рамановский спектр «минсжерайсита-(Y)» при комнатной температуре в областях $100\text{-}1400$ и $3100\text{-}3900$ см^{-1} . Черным (жирным) показаны экспериментальные данные, красным – модель разложения пиков (показаны черным (тонким)).

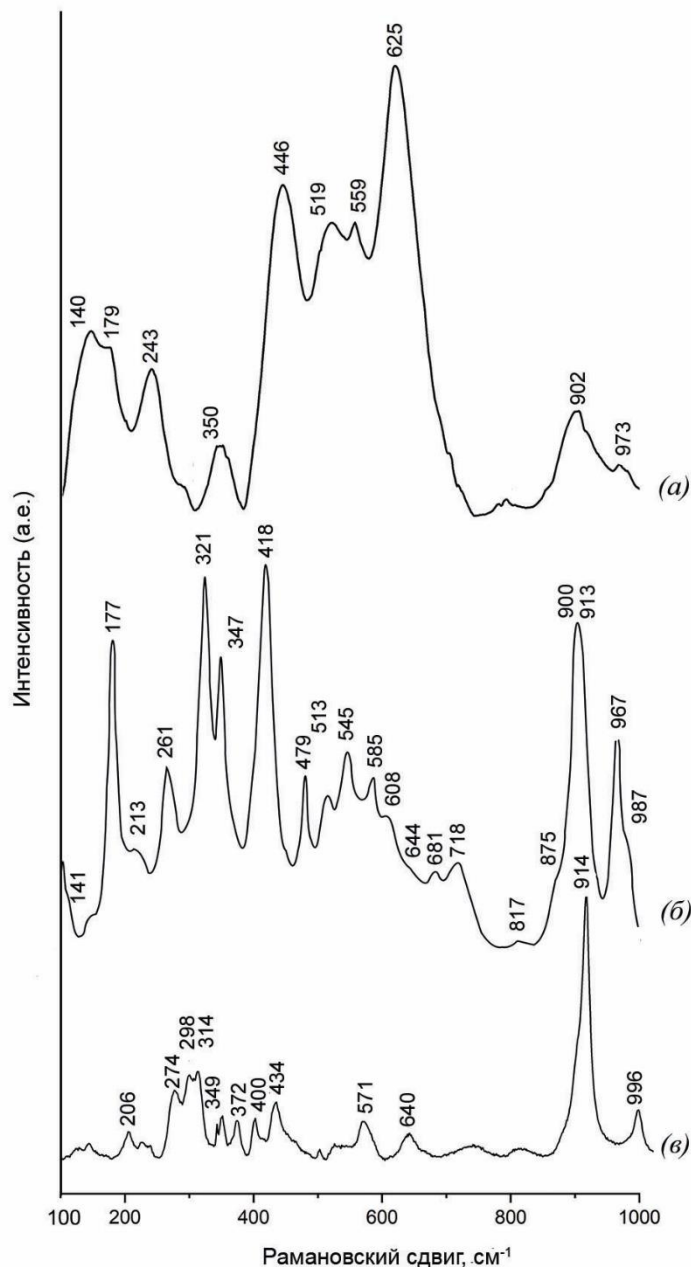


Рисунок 51. Сопоставление Рамановских спектров: *a* – «минасжерайсита-(Y)», *б* – хинганита-(Nd) (Kasatkin et al., 2020), *в* – гадолинита-(Y) (Gorelova et al., 2021).

Полученный впервые спектр дрюгманита приведен на рисунке 52. Полученные пики, преимущественно, узкие, но некоторые сдвоены. Наиболее интенсивными в области 90-1400 см^{-1} являются линии 119, 204, 303, 432, 504, 967, 998, 1064 см^{-1} . В области 3300-3700 см^{-1} пики не установлены.

Рамановские пики дрюгманита (рисунок 52-53) могут быть интерпретированы по аналогии с гидроксилгердеритом (таблица 31) следующим образом: 119, 204 и 246 см^{-1} – валентные колебания плоской сетки решетки, 303 см^{-1} – валентные колебания Pb–O, пики в интервале 400-600 см^{-1} отвечают ассиметричным деформационным колебаниям PO_4^{3-} и $\text{H}_2\text{PO}_4^{2-}$, а пики 967 и 998 см^{-1} – колебаниям в HOPO_3 и валентным колебаниям PO_4^{3-} (Frost et

al., 2014, Gorelova et al., 2023). Примечательно, что наиболее интенсивными являются пики, сопряженные с колебаниями решетки: возможно, это связано с пониженной жесткостью структуры за счет отсутствия в ней атомов позиции Q . В отличие от гидроксилгердерита, дрюгманит не имеет пика, сопряженного с колебаниями $Q-O$ в районе 600 см^{-1} , зато для него проявлен пик $1064-1089\text{ см}^{-1}$, который можно связать с колебаниями POH и PO (Frost et al., 2014).

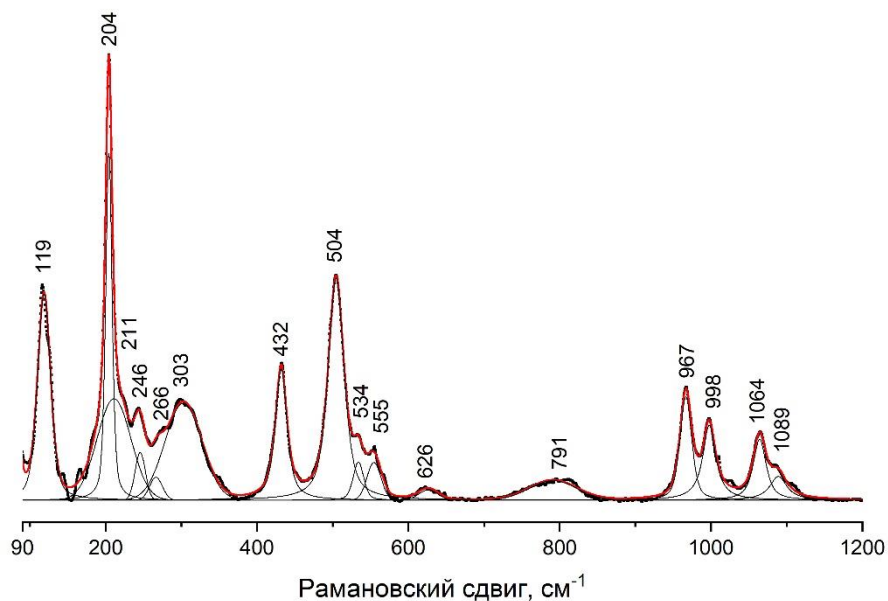


Рисунок 52. Рамановский спектр дрюгманита при комнатной температуре в области $90-1200\text{ см}^{-1}$. Черным (жирным) показаны экспериментальные данные, красным – модель разложения пиков (показаны черным (тонким)).

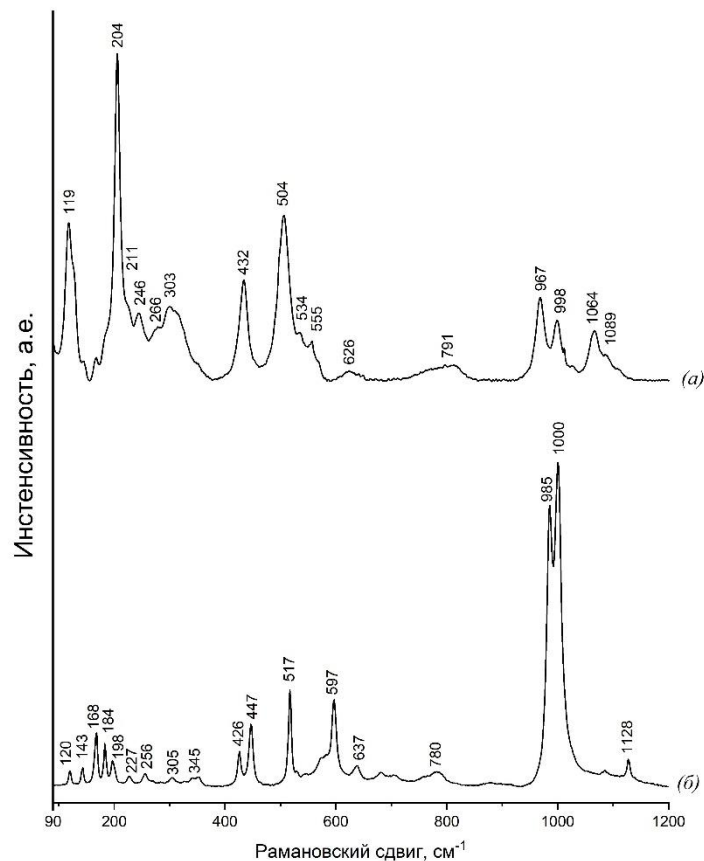


Рисунок 53. Сопоставление Рамановских спектров: *a* – дрюгманита, *б* – гидроксил-гердерита (Gorelova et al., 2023).

Спектр окаямалита, полученного из датолита, приведен на рисунке 54. Полученные пики, преимущественно, узкие, но часто осложненные. Наиболее интенсивными в области $100\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ являются линии $212, 309, 356, 399, 572, 763, 863$ и 921 см^{-1} . В области $3300\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ пики не установлены.

При переходе датолита в окаямалит исчезает (рисунок 49) пик на 166 см^{-1} , связанный с колебаниями плоской сетки решетки, при этом сохраняются пики $212\text{--}225\text{ см}^{-1}$ (бывший пик 219 см^{-1}), а пик 293 см^{-1} сменяется на 309 см^{-1} . Область в интервале $300\text{--}450\text{ см}^{-1}$ претерпевает больше изменений за счет перестройки структуры и связей в полиэдрах CaO_8 : сохраняется пик 399 (вместо 392 см^{-1}) и появляются пики 356 и 430 см^{-1} . В интервале $450\text{--}650\text{ см}^{-1}$ (В–О) вместо пика 594 появляется пик 572 см^{-1} . В интервале $650\text{--}950\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания В–О) появляются новые пики $763, 863\text{ см}^{-1}$, исчезает пик 827 см^{-1} и сохраняется пик 921 (918) см^{-1} . Оба пика, отвечающие валентным колебаниям Si–O, сохраняются: 1076 и 1184 (1171) см^{-1} .

Примечательно, что при высоких температурах датолит разрушается с образованием волластонита/псевдоволластонита (CaSiO_3), кальциборита (CaB_2O_4) и кристобалита (SiO_2), и некоторые из появившихся в синтетическом окаямалите пиков могут быть установлены и в данных фазах (рисунок 55): например, пики $578, 929$ и 1074 см^{-1} присутствуют в спектральной картине псевдоволластонита, а пики $229, 784$ и 1075 см^{-1} – в спектральной картине

кристобалита. Тем не менее, данный спектр не повторяет полностью ни один из спектров сосуществующих фаз. Кальциборит и окаямалит общих пиков не имеют.

При попытке записать спектр окаямалита, полученного из гомилита, был получен спектр гематита (рисунок 5б), что подтверждает предположение о разложении гомилита на окаямалит, гематит и кристобалит, высказанное ранее (см. *III.2.2 Рентгеноструктурный анализ и термическое поведение структур минералов надгруппы гадолинита*).

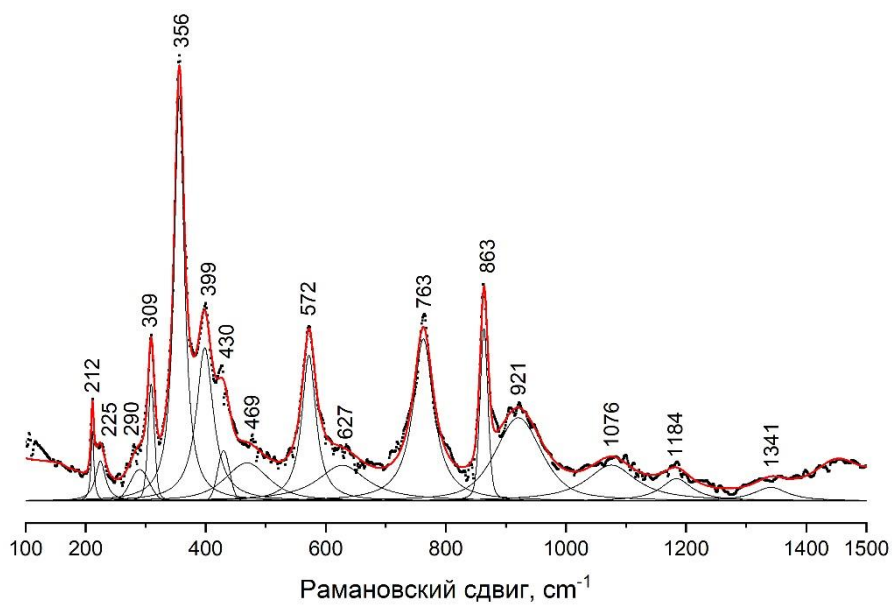


Рисунок 54. Рамановский спектр окаямалита, полученного из датолита, при комнатной температуре в области 100-1500 см⁻¹. Черным (жирным) показаны экспериментальные данные, красным – модель разложения пиков (показаны черным (тонким)).

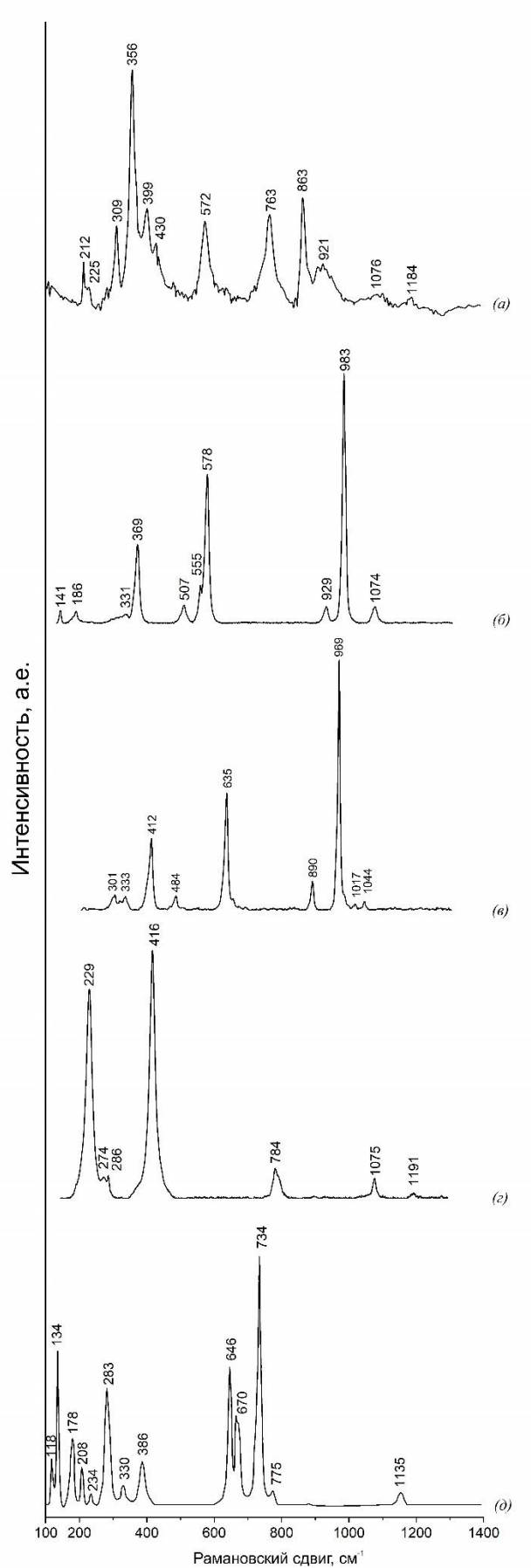


Рисунок 55. Сопоставление Рамановских спектров: *а* – окаямалита, полученного из датолита, *б* – псевдоволластонита (RRUFF: R080145), *в* – волластонита (RRUFF: R120122), *г* – кристобалита (RRUFF: R060648), *д* – кальциборита (синтетического, Jiang et al., 2022).

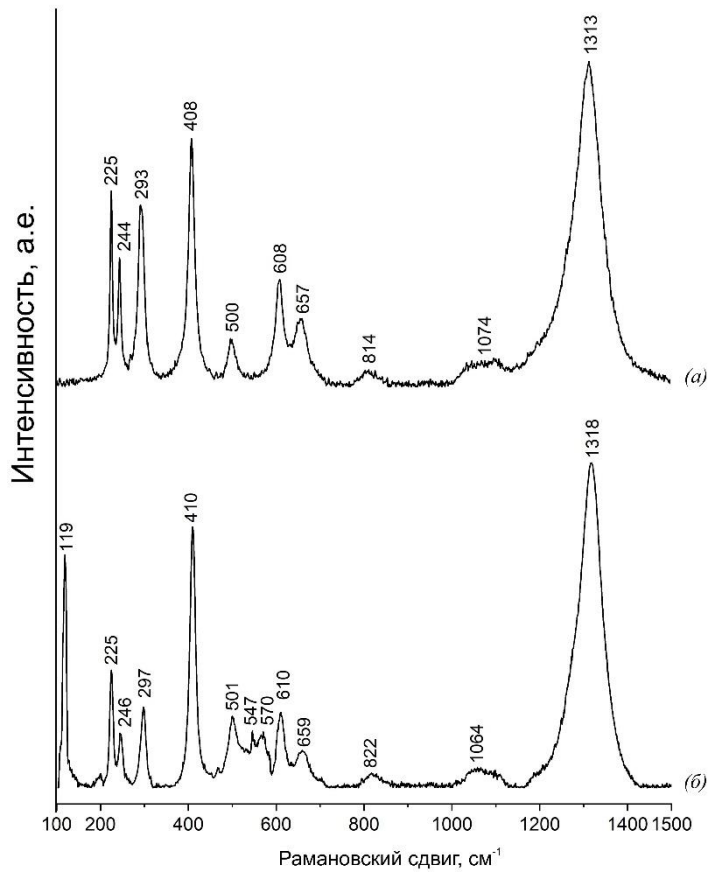


Рисунок 56. Сопоставление Рамановских спектров: *a* – «окаямалита, полученного из гомилита», *б* – гематита (RRUFF: R040024).

Рамановские спектры всех изученных минералов являются сложными системами, зависящими от катионного состава в кристаллографических позициях и ориентации. Тем не менее, Рамановская спектроскопия позволяет оценить заселенность позиций *Q* и *T* и позволяет предположить характер высокотемпературных фазовых переходов.

Таблица 27. Положения наиболее интенсивных пиков Рамановских спектров минералов надгруппы гадолинита

Название минерала и ссылка	Положение линий
Датолит (Goryainov et al., 2015) $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$	<u>166</u> , 177, 184, <u>218</u> , <u>292</u> , 331, 378, <u>391</u> , 458, 692 , 917, <u>983</u> , <u>1075</u> , <u>3497</u>
Датолит (данная работа) $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$	<u>166</u> , 188, 219, 293, 332, 373, <u>392</u> , 458, 594, 669, 693 , 918, 984, <u>1076</u> , <u>3498</u>
Гомилит (данная работа) $\text{Ca}_2\text{Fe}^{2+}\text{V}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$	<u>167</u> , <u>302</u> , <u>353</u> , 386 , 437, <u>471</u> , 562, <u>744</u> , 836, <u>940</u> , <u>1085</u> , <u>1226</u> , <u>1291</u> , <u>1335</u>
«Минасжерайсит-(Y)» (данная работа) $\text{Y}_{1.80}\text{V}_{0.20}\text{Mn}_{0.88}\text{Be}_{1.76}\text{Si}_{0.24}\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH}_{1.28}\text{O}_{0.72})$	<u>140</u> , <u>179</u> , <u>243</u> , <u>350</u> , <u>446</u> , <u>519</u> , <u>559</u> , 625 , <u>902</u> , <u>973</u> , 3224, 3353, 3532, 3763
Минасжерайсит-(Y) (RRUFF: R120134) $\text{Y}_2\text{CaBe}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{O}_2$	<u>255</u> , <u>342</u> , <u>459</u> , 560 , <u>629</u> , 808, <u>916</u>
Хинганит-(Y) (Gorelova et al., 2020) $\text{Y}_2\text{V}_2\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$	<u>116</u> , <u>186</u> , <u>268</u> , 328 , <u>423</u> , <u>541</u> , <u>584</u> , <u>725</u> , <u>923</u> , <u>983</u> , 3383, <u>3541</u>
Хинганит-(Nd) (Kasatkin et al., 2020) $\text{Nd}_2\text{V}_2\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$	141, <u>177</u> , <u>213</u> , <u>261</u> , <u>321</u> , <u>347</u> , <u>359</u> , 418 , <u>479</u> , <u>513</u> , <u>545</u> , <u>585</u> , <u>608</u> , <u>681</u> , <u>718</u> , <u>900</u> , <u>913</u> , <u>967</u> , <u>987</u>
Гадолинит-(Y)* (Gorelova et al., 2021) $\text{Y}_2\text{Fe}^{2+}\text{V}_2\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{O}_2$	206, <u>274</u> , <u>298</u> , <u>315</u> , 349, 372, 400, <u>434</u> , 571, 640, 914 , 996, 3462, 3477, 3543
Гадолинит-(Nd) (Škoda et al. 2018) $\text{Nd}_2\text{Fe}^{2+}\text{V}_2\text{Be}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{O}_2$	143, 203, 225, <u>265</u> , <u>279</u> , <u>292</u> , <u>306</u> , <u>339</u> , <u>363</u> , <u>383</u> , <u>411</u> , <u>428</u> , 483, 501, 550, 615, 707, 897 , <u>970</u> , 3525
Дрюгманит (данная работа) $\text{Pb}_2\text{Fe}^{3+}\text{V}_2\text{P}_2\text{O}_7(\text{OH})(\text{OH})_2$	<u>119</u> , 204 , <u>246</u> , 266, <u>303</u> , <u>432</u> , <u>504</u> , 555, 791, <u>967</u> , <u>998</u> , 1064, 1089
Гердерит-гидроксилгердерит (Frost et al., 2014) $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{F},\text{OH})_2$	145, 168, <u>184</u> , 198, 231, 254, 270, 303-308, 325-328, 339- 346, 352-355, 426, 447, 516, <u>528</u> , 563, 578, <u>586</u> , <u>597</u> , <u>616</u> , 634, 975¹-1006² , <u>1012</u> , <u>1085</u> , <u>1128</u> , <u>1138</u> , <u>3623²</u> - <u>3625¹</u> , <u>3570²</u>
Бергслагит (RRUFF: R060243) $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{Be}_2\text{As}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$	194, 260, 340, 364, 386, 465, 500, 541, <u>830</u> , 850 , <u>872</u> , 953, 970, 1041

Примечание: Подчеркнуты линии с интенсивностью > 20 %, жирным выделена линия с максимальной интенсивностью. * – образец был прогрет до 1000°C, ¹ – гердерит, ² - гидроксилгердерит

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе настоящей работы были изучены комплексом точных инструментальных методов минералы группы стильпномелана (баннистерит, ганофиллит, каюповаит, миддендорфит, парсеттенсит, стильпномелан) и минералы надгруппы гадолинита (бергслагит, гомилит, датолит, дрюгманит, миасжерайсит-(Y)) и сделаны следующие выводы.

Минералы группы стильпномелана (марганец-содержащие слоистые силикаты с крупными катионами K, Ca, Na) являются широко распространенными и встречаются по всему миру в слабометаморфизованных марганцевых осадочных породах (баннистерит, ганофиллит, каюповаит, ленниленапеит, парсеттенсит, стильпномелан, тамаит, эгглетонит, франклинфилит), а также в поздних гидротермальных изменениях щелочных пегматитов (армбрустерит, миддендорфит).

Изучаемые минералы имеют схожий химический состав, который может варьировать даже в пределах одного месторождения, поэтому идентификация образцов только за счет химического состава ненадежна. Было отмечено, что при анализе содержания Na и K в данных образцах необходимо учитывать миграцию данных катионов под действием электронного пучка и использовать площадные анализы для корректной диагностики. В ходе работы были подтверждены или даны названия минеральных видов слоистых силикатов, описан новый минерал – каюповаит, также был изучен потенциально новый минерал – «ушкатынит», близкий по химическому составу к парсеттенситу, но представляющий собой его существенно натриевую, безжелезистую разновидность.

Впервые были получены Рамановские спектры ганофиллита, миддендорфита, каюповаита, «ушкатынита». Рамановская спектроскопия как диагностический метод для данной группы является хорошей альтернативой рентгеноструктурным исследованиям, поскольку позволяет анализировать вещество локально, а форма и положения пиков в интервалах $85-1200\text{ см}^{-1}$ и $3300-3800\text{ см}^{-1}$ позволяют однозначно определить минеральные виды или свести выбор к одному-двум названиям, однозначно отличаемых по химическому составу.

С помощью Рамановской спектроскопии впервые была напрямую изучена термическая стабильность данных минеральных видов. Было показано, что изучаемые минералы стабильны в следующем температурном диапазоне: баннистерит – $27-210\text{ °C}$, каюповаит – $27-350\text{ °C}$, парсеттенсит – $27-210\text{ °C}$ и «ушкатынит» – $27-170\text{ °C}$, что согласуется с предполагаемыми температурами метаморфизма, при которых образуются данные минералы.

Дальнейшие исследования данной минеральной группы могут включать изучение термической стабильности всех доступных к работе минеральных видов с меньшим температурным шагом и до полной аморфизации структур, анализ полученных фаз, а также аналогичные рентгенографические исследования.

Минералы надгруппы гадолинита широко распространены в качестве второстепенных и акцессорных в гранитах, щелочных пегматитах и скарнах, и являются потенциальным источником редкоземельных элементов. Данная группа объединяет минералы различного химического состава: бериллосиликаты (минасжерайсит-(Y), хинганит, гадолинит), боросиликаты (датолит, гомилит), арсенаты (бергслагит), фосфаты (гердерит, гидроксил-гердерит, дрюгманит).

В ходе работы было показано, что изучаемый образец, поступивший под названием минасжерайсит-(Y) согласно действующей классификации должен быть назван Mn-содержащим Vi-содержащим хинганитом, что ставит вопрос о самом существовании минасжерайсита-(Y) как минерального вида.

Впервые было изучено высокотемпературное поведение гомилита и бергслагита, также были исследованы датолит и «минасжерайсит-(Y)». В ходе работы впервые получен синтетический окаямалит из гомилита и показано, что данный окаямалит, в сравнении с окаямалитом, полученным из датолита, имеет меньшие коэффициенты термического расширения, а само термическое расширение окаямалита, полученного из гомилита, более изотропно, чем в случае окаямалита, полученного из датолита.

Показано, что фосфатные и арсенатные минералы надгруппы гадолинита имеют наибольшее термическое расширение и устойчивы в наименьшем диапазоне температур (до 700 °C), в то время как бериллосиликатные минералы надгруппы гадолинита имеют меньшие коэффициенты термического расширения, но стабильны до более высоких температур (900-1000 °C). В то же время, боросиликатные минералы надгруппы гадолинита претерпевают необратимый реконструктивный фазовый переход в диапазоне температур 700-800 °C и имеют промежуточные значения коэффициентов термического расширения между бериллосиликатами и фосфатами/арсенатами.

В ходе данной работы впервые получены Рамановские спектры гомилита, «минасжерайсита-(Y)», дрюгманита и окаямалита, полученного из датолита, и дана их интерпретация.

Дальнейшие исследования могут включать изучение высокотемпературного поведения дрюгманита и высокобарического поведения гомилита и бергслагита, а также синтез высокобарических соединений, имеющих структуру минералов группы гадолинита.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Результаты данной работы также представлены в следующих публикациях:

*Vereshchagin O.S., Britvin S.N., Brusnitsyn A.I., **Shagova A.K.**, Perova E.N., Pekov I.V., Shilovskikh V.V., Vlasenko N.S., Avdontseva E.Y., Platonova N.V., Bocharov V.N.* (2022) Kayupovaite, IMA 2022-045 // CNMNC Newsletter 69. Mineralogical Magazine, vol. 86, p. 3.

*Vereshchagin O.S., Gorelova L.A., **Shagova A.K.**, Kasatkin A.V., Škoda R., Bocharov V.N., Vlasenko N.S., Galiová M.V.* (2023) Re-investigation of ‘minasgeraisite-(Y)’ from the Jaguarapu pegmatite, Brazil and high-temperature crystal chemistry of gadolinite supergroup minerals // Mineralogical Magazine, pp. 1-26.

По теме работы сделаны доклады на следующих конференциях:

***Шагова А.К.**, Верещагин О.С., Бочаров В.Н., Панькин Д.В.* (2021) Спектры комбинационного рассеяния парсеттенсита, баннистерита, стильпноелана, миддендорфита и ганофиллита // XXIX Всероссийская молодежная конференция «Строение литосферы и геодинамика», 11-17.05.2021, Иркутск, Россия.

***Shagova A.K.**, Vereshchagin O.S., Brusnitsyn A.I., Pekov I.V., Bocharov V.N., Pankin D.V., Britvin S.N.* (2022) Mn-rich layered silicates identification with Raman spectroscopy // 23rd General Meeting of the International Mineralogical Association, 18-22.07.2022, Лион, Франция.

***Shagova A.K.**, Gorelova L.A., Vereshchagin O.S., Kasatkin A.V.* (2023) High temperature behavior of Mn-bearing, Bi-rich hingganite-(Y) from the Jaguarapu Pegmatite, Brazil // 31st Annual Meeting of the German Crystallographic Society (DGK), 27-30.03.2023, Франкфурт-на-Майне, Германия.

В ходе работы использованы материалы бакалаврской ВКР по направлению 05.03.01 Геология, выполненной автором данной работы в 2021 году.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белолипецкий А. П., Плетнева Н. И., Денисов А. П., Кульчицкая Е. А.* (1968) Акцессорные гадолиниты из пегматитов и гранитных жил на Кольском полуострове. В кн.: Материалы по минералогии Кольского полуострова. Л., Наука, вып. 6, с.162–173.
- Брусницын А. И.* (1998) Минералогия месторождений поделочных родонитовых пород Среднего Урала // Записки всероссийского Минералогического Общества, № 3, с. 1–11.
- Брусницын А. И.* (2009) Минералогия метаморфизованных марганцевых отложений Южного Урала // Записки Российского минералогического общества, № 5, с. 1–18.
- Брусницын А. И.* (2013) Минералогия марганцевоносных метаосадков Южного Урала // СПб.: СПбГУ, ООО «ИПК КОСТА». 160 с.
- Брусницын А. И.* (2015) Парнокское марганцевое месторождение, Полярный Урал: минералогия, геохимия и генезис руд // Санкт-Петербург, СПбГУ: Институт наук о Земле. 116 с.
- Брусницын А. И., Жуков И. Г., Кулешов В. Н.* (2009) Биккуловское марганцевое месторождение (Южный Урал): геологическое строение, состав металлоносных отложений, модель формирования // Литология и полезные ископаемые, № 6, с. 613–636.
- Брусницын А. И., Нестеров А. Р.* (2006) Широцулит из марганцевых месторождений Южного Урала, его химический состав и формулы марганцевых слюд // Записки Всероссийского Минералогического общества, № 2, с. 93–98.
- Брусницын А. И., Перова Е. Н., Верещагин О. С., Бритвин С. Н., Летникова Е. Ф., Школьник С. И., Иванов А. В.* (2018) Барит-свинцово-цинковые и железо-марганцевые месторождения Жайремского рудного узла: геологическая экскурсия в Центральный Казахстан // Минералогия, т. 4(3), с. 82–92.
- Брусницын А. И., Старикова Е. В., Кривовичев С. В., Чуканов Н. В.* (1999) Бариевый парсеттенсит из марганцевого месторождения Кызыл-Таш (Южный Урал) // Записки Российского Минералогического Общества, № 6, с. 79–90.
- Бузмаков Е. И., Щибрик В. И., Рожнов А. А., Середа В. Я., Радченко Н. М.* (1975) Стратиформные железо-марганцевые и полиметаллические месторождения Ушкатынского рудного поля (Центральный Казахстан) // Геология рудных месторождений, № 1, с. 32–46.
- Варенцов И. М., Веймарн А. Б., Рожнов А. А., Щибрик В. И., Соколова А. Л.* (1993) Геохимическая модель формирования марганцевых руд фаменского рифтогенного бассейна Казахстана (главные компоненты, редкие земли, рассеянные элементы) // Литология и полезные ископаемые, № 3, с. 56–79.
- Волошин А. В., Пахомовский Я. А., Меньшиков Ю. П., Поваренных А. С., Матвиенко Е. С., Якубович О. В.* (1983) Хинганит иттербиевый – новый минерал из амазонитовых пегматитов Кольского полуострова // Доклады Академии наук СССР, т. 270 (5), с. 1188–1192.
- Волошин А. В., Пахомовский Я. А., Сорохтина Н. В.* (2002) Исследование состава минералов группы гадолинита из амазонитовых рандпегматитов Кольского полуострова // Вестник МГУ, т. 5 (1), с. 61–70.
- Довбня А. В., Жданов А. В., Иогансон А. К., Котельникова И. В., Литвинова Т. П., Певзнер В. С., Пежемская Н. П., Петров В. В., Солдатова О. Б., Семёнова Л. Р., Суриков С. Н., Шишкин М. А., Яковсон К. Э., Дундо О. П., Лопатин Б. Г., Яковлева Т. В.* (2009) Методическое руководство по составлению и подготовке к изданию листов Государственной геологической карты Российской Федерации масштаба 1:200 000 (второго издания) // Санкт-Петербург: ВСЕГЕИ.
- Каюпова М. М.* (1974) Минералогия железных и марганцевых руд Западного Атасу (Центральный Казахстан) // Алма-Ата: Наука.

- Пеков И. В., Чуканов Н. В., Дубинчук В. Т., Задов А. Е. (2006) Миддендорфит $K_3Na_2Mn_5Si_{12}(O,OH)_{36} \cdot 2H_2O$ – новый минерал из Хибинского массива, Кольский полуостров // Записки Российского Минералогического Общества, № 3, с. 42–52.
- Семкова Т. А., Брусницын А. И., Чуканов Н. В., Бритвин С. Н. (2002) Кумбсит из Кожаевского марганцевого месторождения (Южный Урал) // Записки Всероссийского Минералогического Общества, № 2, с. 101–108.
- Суставов С. Г., Брусницын А. И., Ильина А. Н. (1997) Новые данные о баннистерите // Записки Всероссийского Минералогического Общества, т. 5, с. 64–74.
- Чухров Ф. В. (1992, 1993) Минералы. Справочник // Москва: Наука.
- Шишкин М. А., Герасимов Н. Н. (1995) Парнокское железо-марганцевое месторождение (Полярный Урал) // Геология рудных месторождений, т. 37(5), с. 445–456.
- Agilent (2012) CrysAlis PRO // Agilent Technologies: Yarnton, Oxfordshire, England.
- Bačík P., Fridrichová J., Uher P., Pršek J., Ondrejka M. (2014) Crystal chemistry of gadolinite-datolite group minerals. // The Canadian Mineralogist, vol. 52, pp. 625–642.
- Bačík P., Miyawaki R., Atencio D., Cámara F., Fridrichovna J. (2017) Nomenclature of gadolinite supergroup // European Journal of Mineralogy, vol. 29, pp. 1067–1082.
- Bellatreccia F., Della Ventura G., Cámara F. (2006) Datolite: a new occurrence in volcanic ejecta (Pitigliano, Toscana, Italy) and crystal-structure refinement // Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali, vol. 17, pp. 289–298.
- Blake R. L. (1965) Iron phyllosilicates of the Cuyuna District in Minnesota // The American Mineralogist, vol. 50, pp. 148–169.
- Brown E. H. (1967) The greenschist facies in part of Eastern Otago, New Zealand // Contributions to Mineralogy and Petrology, vol. 14, pp. 259–292.
- Brugger J., Gieré R. (1999) As, Sb, Be and Ce enrichment in minerals from a metamorphosed Fe-Mn deposit, Val Ferrera, eastern Swiss Alps // The Canadian Mineralogist, vol. 37, pp. 37–52.
- Brusnitsyn A. I. (2010) Mineralogy of Metamorphosed Manganese Deposits of the South Urals // Geology of Ore Deposits, vol. 52(7), pp. 551–565.
- Brusnitsyn A. I., Starikova E. V., Zhukov I. G. (2017) Mineralogy of low grade metamorphosed manganese sediments of the Urals: Petrological and geological applications // Ore Geology Review, vol. 85, pp. 140–152.
- Bubnova R.S., Firsova V.A., Filatov S.K. (2013). Software for determining the thermal expansion tensor and the graphic representation of its characteristic surface (Theta to Tensor-TTT) // Glass Physics and Chemistry, vol. 39, pp. 347–350.
- Cacho A., Melgarejo J.-C., Camprubí A., Torró L., Castillo-Oliver M., Torres B., Artiaga D., Tauler E., Martínez Á., Campeny M., Alfonso P., Arce-Burgoa O.R. (2019) Mineralogy and Distribution of Critical Elements in the Sn-W-Pb-Ag-Zn Huanuni Deposit, Bolivia // Minerals, vol. 9, pp. 753–779.
- Cámara F., Oberti R., Ottolini L., Della Ventura G., Bellatreccia F. (2008) The crystal chemistry of Li in gadolinite // The American Mineralogist, vol. 93, pp. 996–1004.
- Černá I., Černý P., Selway J. B., Chapman R. (2002) Paragenesis and origin of secondary beryll phosphates: beryllonite and hydroxylherderite from the Bep granitic pegmatite, southeastern Manitoba, Canada // The Canadian Mineralogist, vol. 40, pp. 1339–1345.
- Černý P., Ercit T. S. (2005) The classification of granitic pegmatites revisited // The Canadian Mineralogist, vol. 43, pp. 2005–2026.
- Chakrabarty A., Mitchell R. H., Ren M., Sen A. K., Pruseth K. L. (2013) Rinkite, cerianite-(Ce), and hingganite-(Ce) in syenite gneisses from the Sushina Hill Complex, India: occurrence, compositional data and petrogenetic significance // Mineralogical Magazine, vol. 77, pp. 3137–3153.
- Chukanov N. V. (2014) Infrared spectra of mineral species: extended library // Springer. 1703 pp.

- Chukanov N. V., Chervonnyi A. D.* (2016) Infrared Spectroscopy of Minerals and Related Compounds // Springer. 1109 pp.
- Cooper M. A., Hawthorne F. C.* (2018) Cation order in the crystal structure of ‘minasgeraisite-(Y)’ // Mineralogical Magazine, vol. 82, pp. 301–312.
- Dana J. D.* (1911) The system of mineralogy of James Dwight Dana. 1837-1868. 6th ed. 4th thousand, by Edward Salisbury Dana. Entirely rewritten and much enl. With appendices I and II, completing the work to 1909 // New-York, John Wiley & sons, pp. 510–512 & 760–761.
- Deer W. A., Howie R. A., Zussman J.* (1963) Rock-forming minerals, v. 3, sheet silicates // Geological Society, pp. 171–175.
- Demartin F., Pilati T., Diella V., Gentile P., Gramaccioli C. M.* (1993) A crystal-chemical investigation of alpine gadolinite // The Canadian Mineralogist, vol. 30, pp. 127–136.
- Demartin F., Minaglia A., Gramaccioli C. M.* (2001) Characterization of gadolinite-group minerals using crystallographic data only: the case of hingganite-(Y) from Cuasso al Monte, Italy // The Canadian Mineralogist, vol. 39, pp. 1105–1114.
- Ding X., Bai G., Yuan Z., Liu L.* (1984) Hingganite [(Y,Ce)BeSiO₄(OH)]: new data // Yanshi Kuangwu Ji Ceshi, vol. 3, pp. 46–48 (in Chinese).
- Dunn P. J., Leavens P. B., Norberg J.A., Ramik R. R.* (1981) Bannisterite: new chemical data and empirical formulae // The American Mineralogist, vol. 66, pp. 1063–1067.
- Dunn P. J., Peacor D.R., Nelen J.E., Ramik R.R.* (1983) Ganophyllite from Franklin, New Jersey; Pajsberg, Sweden; and Wales: new chemical data // Mineralogical Magazine, vol. 47, pp. 563–566.
- Dunn P. J., Peacor D. R., Sue Sh-Ch.* (1992) Franklinphilite, the manganese analog of stilpnomelane, from Franklin, New Jersey // The Mineralogical Record, vol. 23, pp. 465–468.
- Dunn P. J., Peacor D. R., Simmons W. B.* (1984) Lennilenapeite, the Mg-analogue of stilpnomelane, and chemical data on other stilpnomelane species from Franklin, New Jersey // Canadian Mineralogist, vol. 22, pp. 259–263.
- Eggleton R. A.* (1972) The crystal structure of stilpnomelane. Part II. The full cell // Mineralogical Magazine, vol. 38, pp. 693–711.
- Eggleton R. A., Bailey S. W.* (1971) The Crystal Structure of Stilpnomelane. Part I. The Subcell // Clays and Clay Minerals, vol. 13, pp. 49–63.
- Eggleton R. A., Chappell B. W.* (1978) The crystal structure of stilpnomelane. Part III: Chemistry and physical properties // Mineralogical Magazine, vol. 42, pp. 361–368.
- Eggleton R. A., Guggenheim S.* (1986) A re-examination of the structure of ganophyllite // Mineralogical Magazine, vol. 50, pp. 307–315.
- Eggleton R. A., Guggenheim S.* (1994) The use of electron optical methods to determine the crystal structure of a modulated phyllosilicate: parsettensite // The American Mineralogist, vol. 79, pp. 426–437.
- Erasmus R.M., Comins J.D.* (2019). Raman Scattering. In: Ida N., Meyendorf N. (eds) Handbook of Advanced Nondestructive Evaluation // Springer, Cham.
- Feininger T.* (1984) Stilpnomelane in metasomatic rocks associated with steatite and in regional schists, Quebec Appalachians // Canadian Mineralogist, vol. 22, pp. 423–435.
- Filho L., Chaves M., Dias C., Atencio D.* (2016) Recent mineral discoveries in the Coronel Murta, Taquaral, and Medina pegmatite fields, northeastern Minas Gerais, Brazil // International Engineering Journal, vol. 69, pp. 301–307.
- Foit F. F., Phillips M. W., Gibbs G. V.* (1973) A refinement of the crystal structure of datolite, CaBSiO₄(OH) // The American Mineralogist, vol. 58, pp. 909–914.
- Foord E.E., Gaines R.V., Crock J.G., Simmons W.B., Barbosa C. P.* (1986) Minasgeraisite, a new member of the gadolinite group from Minas Gerais, Brazil // The American Mineralogist, vol. 71, pp. 603–607.
- Frost R. L., Lópes A., Scholz R., Xi Y.* (2013) Infrared and Raman spectroscopic characterization of the arsenate mineral ceruleite Cu₂Al₇(AsO₄)₄(OH)₁₃·11.5(H₂O) // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, vol. 116, pp. 518–523.

Frost R.L., Scholz R., López A., Xi Y., Queiroz C., Belotti F. M., Filho M.C. (2014) Raman, infrared and near-infrared spectroscopic characterization of the herderite–hydroxylherderite mineral series // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 118, pp. 430–437.

Fu X., Wang A., Krawczynski M. J. (2017) Characterizing amorphous silicates in extraterrestrial materials: Polymerization effects on Raman and mid-IR spectral features of alkali and alkali earth silicate glasses // *Journal of Geophysical Research: Planets*, vol. 122, pp. 839–855.

Giuli G., Bindi L., Bonazzi P. (2000) Rietveld refinement of okayamalite, $\text{Ca}_2\text{SiB}_2\text{O}_7$: structural evidence for the B/Si order distribution // *The American Mineralogist*, vol. 85, pp. 1512–1515.

Gorelova L. A., Vereshchagin O. S., Cuchet S., Shilovskikh V., Pankin D. (2020) Low-Temperature Crystal Chemistry of Hingganite-(Y), from the Wannu Glacier, Switzerland // *Minerals*, vol. 10 (322).

Gorelova L. A., Panikorovskii T. L., Pautov L. A., Vereshchagin O. S., Krzhizhanovskaya M. G., Spiridonova D. V. (2021) Temperature-versus compositional-induced structural deformations of gadolinite group minerals with various Be/B ratio // *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 299.

Gorelova L. A., Vereshchagin O. S., Aslandukov A., Aslandukova A., Spiridonova D. V., Krzhizhanovskaya M. G., Kasatkin A. V., Dubrovinsky L. (2023) Hydroxylherderite ($\text{Ca}_2\text{Be}_2\text{P}_2\text{O}_8(\text{OH})_2$) stability under extreme conditions (up to 750°C/100 GPa) // *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 106, pp. 2622–2634.

Goryainov S. V., Krylov A. S., Vtyurin A. N., Pan Y. (2015) Raman study of datolite $\text{CaBSiO}_4(\text{OH})$ at simultaneously high pressure and high temperature // *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 46, pp. 177–181.

Graham C. M. (1976) A note on some Dalradian stilpnomelanes and their oxidation // *Mineralogical Magazine*, vol. 40, pp. 467–472.

Grout F. F., Thiel G. A. (1924) Notes on stilpnomelane // *The American Mineralogist*, vol. 9, pp. 228–231.

Gruner J. W. (1937) Composition and structure of stilpnomelane // *The American Mineralogist*, vol. 22, pp. 912–925.

Guggenheim S., Eggleton R. A. (1987) Modulated 2:1 layer silicates: Review, systematics, and predictions // *The American Mineralogist*, vol. 72, pp. 724–738.

Guggenheim S., Eggleton R. A. (1994) A comparison of the structures and geometric stabilities of stilpnomelane and parsettsite: a distance least-squares (DLS) study, *The American Mineralogist*, vol. 79, pp. 438–442.

Hallimond A. F. (1924) On stilpnomelane from North Wales // *Mineralogical Magazine*, vol. 20(104), pp. 193–197.

Hamberg A. (1890) Ueber Ganophyllit, ein Manganzeolith, von Harstigen // *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*, vol. 12, pp. 586–598.

Hansen S., Fälth L., Johnsen O. (1984) Bergslagite, a mineral with tetrahedral beryllioarsenate sheet anions // *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 160, pp. 73–80.

Harlow G. G., Hawthorne F. C. (2008) Herderite from Mogok, Myanmar, and comparison with hydroxyl-herderite from Ehrenfriedersdorf, Germany // *The American Mineralogist*, vol. 93, pp. 1545–1549.

Hawthorne F. C., Uvarova Yu. A., Sokolova E. A. (2018) A structure hierarchy for silicate minerals: sheet silicates // *Mineralogical Magazine*, vol. 83(1), pp. 3–55.

Heaney P. J., Post J. E. (1992) The crystal structure of bannisterite // *Clays and Clay Minerals*, vol. 40(2), pp. 129–144.

Heinrich A. R., Eggleton R. A., Guggenheim, S. (1994) Structure and polytypism of bementite, a modulated layer silicate // *The American Mineralogist*, vol. 79(1–2), pp. 91–106.

Holtstam D., Andersson U. B. (2007) The REE minerals of the Bastnäs-type deposits, south-central Sweden // *The Canadian Mineralogist*, vol. 45, pp. 1073–1114.

Huang X. L., Wang R. C., Chen X. M., Hu H., Liu C. S. (2002) Vertical variations in the mineralogy of the Yichun topaz-lepidolite granite, Jiangxi province, Southern China // *The Canadian Mineralogist*, vol. 40, pp. 1047–1068.

Hutton C. O. (1938). The stilpnomelane group of minerals // *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, vol. 25(163), pp. 172–206.

Hutton C. O. (1956) Further data on the stilpnomelane mineral group // *The American Mineralogist*, vol. 25(163), pp. 608–615.

Ito J. (1965) The synthesis of gadolinite // *Proceedings of the Japan Academy*, vol. 41(5), pp. 404–407.

Ito J., Hafner S. S. (1974) Synthesis and study of gadolinites // *The American Mineralogist*, vol. 59, pp. 700–708.

Jakob J. (1923) Vier Mangansilikate aus dem Val d'Err (Kt. Graubünden) // *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, vol. 3, pp. 227–237.

Jiang X., Wang N., Dong L., Molokeev M. S., Wang S., Liu Y., Guo S., Li W., Huang R., Wu S., Lii L., Lin Z. (2022) Integration of negative, zero and positive linear thermal expansion makes borate optical crystals light transmission temperature-independent // *Materials Horizons*, vol. 9, pp. 2207–2214.

Kato T. (1963) New data on the so-called bementite // *Mineralogical Journal of Japan*, vol. 14, pp. 165–178.

Kato T. (1980) The crystal structure of ganophyllite; monoclinic subcell // *Mineralogical Journal*, vol. 10(1), pp. 1–13.

King G. S. D., Sengier-Roberts L. (1988) Drugmanite, $Pb_2(Fe_{0.78}Al_{0.22})H(PO_4)_2(OH)_2$: its crystal structure and place in the datolite group // *Bulletin de Minéralogie*, vol. 111, pp. 431–437.

Klaproth M. H. (1802) Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper 3 // Rottmann, Berlin, pp. 52.

Klaproth M. H. (1806) Chemische Untersuchung des Datoliths // *Neues Allgemeines Journal der Chemie*, vol. 6, pp. 107–110.

Kräutner H. G., Medesan, A. (1969) On Stilpnomelane in Some Romanian Carpathian Crystalline Formations // *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, vol. 13, pp. 203–217.

Krzyszhanovskaya, M. G., Gorelova, L. A., Bubnova, R. S. Pekov I. V., Krivovichev S. V. (2018) High-temperature crystal chemistry of layered calcium borosilicates: $CaBSiO_4(OH)$ (datolite), $Ca_4B_5Si_3O_{15}(OH)_5$ ('bakerite') and $Ca_2B_2SiO_7$ (synthetic analogue of okayamalite) // *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 45, pp. 463–473.

Kuebler K.E. (2013) A combined electron microprobe (EMP) and Raman spectroscopic study of the alteration products in Martian meteorite MIL 03346 // *Journal of Geophysical Research: Planets*, vol. 118, pp. 347–368.

Kulikov I. V., Boyarskaya R. V. (1989) Hydrosaline melts in inclusions in fluorite from the Tyrnyauz deposit // *International Geology Review*, vol. 31 (10), pp. 1039–1054.

Larsen A. O. (ed.) (2010) *The Langesundsfjord. History, geology, pegmatites, minerals* // Bode Verlag GmbH, Salzhemmendorf, Germany, 240 p.

Larsen E. S., Shannon E. V. (1924) Ganophyllite from Franklin Furnace, New Jersey // *The American Mineralogist*, vol. 9, pp. 238–240.

Leavens P. B., Dunn P. J., Gaines R. V. (1978) Compositional and refractive index variations of the herderite-hydroxyl-herderite series // *The American Mineralogist*, vol. 63, pp. 913–917.

Majka J., Pršek J., Budzyn B., Bačik P., Barker A. K., Łodzinski M. (2011) Fluorapatite-hingganite-(Y) coronas as products of fluid induced xenotime-(Y) breakdown in the Skoddefjellet pegmatite // *Svalbard. Mineralogical Magazine*, vol. 75, pp. 159–167.

Mather J. D., Atherton M. P. (1965) Stilpnomelane from Dalradian, *Nature*, vol. 207, pp. 971–972.

- Matsubara S., Miyawaki R., Kato A., Yokoyama K., Okamoto A.* (1998) Okayamalite, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{SiO}_7$, a new mineral, boron analogue of gehlenite // *Mineralogical Magazine*, vol. 62, pp. 703–706.
- Matsubara S., Miyawaki R., Tiba T., Imai H.* (2000) Tamaite, the Ca-analogue of ganophyllite, from the Shiromaru mine, Okutama, Tokyo, Japan // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, vol. 95, pp. 79–83.
- Miyawaki R., Nakai I., Nagashima K.* (1984) A refinement of the crystal structure of gadolinite // *The American Mineralogist*, vol. 69, pp. 948–953.
- Miyawaki R., Nakai I., Nagashima K.* (1985) Structure of homilite, $\text{Ca}_{2.00}(\text{Fe}_{0.90}\text{Mn}_{0.03})\text{B}_{2.00}\text{Si}_{2.00}\text{O}_{9.86}(\text{OH})_{0.14}$ // *Acta Crystallographica*, vol. C41, pp. 13–15.
- Miyawaki R., Matsubara S., Yokoyama K., Okamoto A.* (2007) Hingganite-(Ce) and hingganite-(Y) from Tahara, Hirukawamura, Gifu Prefecture, Japan: the description on a new mineral species of the Ce-analogue of hingganite-(Y) with a refinement of the crystal structure of hingganite-(Y) // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, vol. 102, pp. 1–7.
- Moore J. G., Clague D. A.* (2011) Volcano growth and evolution of the island of Hawaii // *Geological Society of America Bulletin*, vol. 104(11), pp. 1471–1484.
- Murad E., Wagner U.* (1996) The thermal behaviour of an Fe-rich illite // *Clay Minerals*, vol. 31, pp. 45–52.
- Nagy B.* (1954) Multiplicity and disorder in the lattice of ekmanite // *American Mineralogist*, vol. 39, pp. 946–956.
- Nakagawa M., Santosh M., Maruyama S.* (2009) Distribution and mineral assemblages of bedded manganese deposits in Shikoku, Southwest Japan: Implications for accretion tectonics // *Gondwana Research*, vol. 16, pp. 609–621.
- Niggli E.* (1956) Stilpnomelan als gesteinsbildendes Mineral in den Schweizer Alpen // *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, vol. 36(2), pp. 511–514.
- Noe D. C., Veblen D. R.* (1999) Incommensurate modulation and the crystal structure of ganophyllite // *American Mineralogist*, vol. 84, pp. 1088–1098.
- Olmí F., Viti C., Bindi L., Bonazzi P., Menchetti S.* (2000) Second occurrence of okayamalite, $\text{Ca}_2\text{SiB}_2\text{O}_7$: chemical and TEM characterization. // *The American Mineralogist*, vol. 85, pp. 1508–1511.
- Ozawa T., Takahata T., Buseck P. R.* (1986) A hydrous manganese phyllosilicate with 12 Å basal spacing // *International Mineralogical Association meeting (abstract)*: p. 194.
- Paijkull S. R.* (1876) Homilit, ett mineral från Brevig i Norge // *Geologiska Föreningens i Stockholm Förhandlingar*, vol. 3, pp. 229–232.
- Palache C., Berman H., Frondel C.* (1951) Dana's system of mineralogy, 7th edn., vol. II // *John Wiley & Sons, New York*, 363 p.
- Paulmann C., Zietlow P., McCammon C., Salje E. K. H., Bismayer U.* (2019) Annealing of metamict gadolinite-(Y): X-ray diffraction, Raman, IR, and Mössbauer spectroscopy // *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 234, pp. 587–593.
- Peacor D. R., Dunn P. J., Simmons W. B.* (1984) Eggletonite, the Na analogue of ganophyllite // *Mineralogical Magazine*, vol. 48, pp. 93–96.
- Plimer I. R.* (1977) Bannisterite from Broken Hill, Australia // *Neues Jahrbuch für Mineralogie Monatshefte*, vol. 11, pp. 504–509.
- Pezzotta F., Diella V., Guastoni A.* (1999) Chemical and paragenetic data on gadolinite-group minerals from Baveno and Cuasso al Monte, southern Alps, Italy // *The American Mineralogist*, vol. 84, pp. 782–789.
- Pršek J., Ondrejka M., Bačik P., Budzyn B., Uher P.* (2010) Metamorphic-hydrothermal REE minerals in the Bacúch magnetite deposit, Western Carpathians, Slovakia: (Sr,S)-rich monazite-(Ce) and Nd-dominant hingganite // *The Canadian Mineralogist*, vol. 48, pp. 81–94.
- Raade G., Kolitsch U., Husdal T. A.* (2006) Si-rich bergslagite from a granitic pegmatite at Tennvatn, north Norway // *GFF*, vol. 128, pp. 65–68.

Rinaldi R., Gatta G. D., Angel R. J. (2010) Crystal chemistry and low-temperature behavior of datolite: A single-crystal X-ray diffraction study // *The American Mineralogist*, vol. 95, pp. 1413–1421.

Rogulina L. I., Sveshnikova O. L. (2008) The Nikolaevsky Base-Metal Skarn Deposit, Primorye, Russia // *Geology of Ore Deposits*, vol. 50 (1), pp. 60–74.

Ruiz-Galende P., Torre-Fdez I., Aramendia J., Gomez-Nubla L., Castro K., Arana G., Fdez-Ortiz de Vallejuelo S., Maguregui M., Medina J., G. Baonza V., Rull F., Madariaga J.M. (2020) New Raman-visible near-infrared database of inorganic and mineralogical planetary and terrestrial compounds and its implications for Mars: Phyllosilicates // *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 51, pp. 1750–1760.

Ruiz-Gómez S., Serrano A., Carabias I., Garía M.A., Hernando A., Mascaraque A., Pérez L., González Barrio M.A., Rodríguez de la Fuente O. (2017) Formation of a magnetite/hematite epitaxial bilayer generated with low energy ion bombardment // *Applied Physics Letters*, vol. 110 (093103).

Sameshima T., Kawachi Y. (1991) Coombsite, Mn analogue of zussmanite, and associated Mn-silicates, parsettsite and caryopilite, from Southeast Otago, New Zealand // *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, vol. 34, pp. 329–335.

Sato K. (1975) Stilpnomelane from the Fujigatani skarn ore deposit, Japan, and its bearing on the problem of ferrie and ferrous stilpnomelanes // *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Monatshefte*, vol. 4, pp. 179–191.

Segalstad T. V., Larsen A. O. (1978) Gadolinite-(Ce) from Skien, southern Oslo region, Norway. *The American Mineralogist*, vol. 63, pp. 188–195.

Shchipalkina N. V., Pekov I. V., Chukanov N.V., Biagioni C., Pasero M. (2019) Crystal chemistry and nomenclature of rhodonite-group minerals // *Mineralogical Magazine*, vol. 83(6), pp. 829-835.

Sheldrick G. M. (2008) A short history of SHELX // *Acta Crystallographica*, vol. A64, p. 112.

Škoda R., Plášil J., Čopjaková R., Novák M., Jonsson E., Vašinová Galiová M., Holtstam D. (2016) Gadolinite-(Nd), IMA 2016-013. CNMNC Newsletter No. 32, August 2016, page 916 // *Mineralogical Magazine*, vol. 80, pp. 915–922.

Škoda R., Plasil J., Copjakova R., Novak M., Jonsson E., Vasinova G. M., Holtstam, D. (2018) Gadolinite-(Nd), a new member of the gadolinite supergroup from the Fe-REE deposits of Bastnas-type, Sweden // *Mineralogical Magazine*, vol. 82, pp. 133–145.

Smith M. L., Frondel C. (1968) The related layered minerals ganophyllite, bannisterite, and stilpnomelane // *Mineralogical magazine*, vol. 36(283), pp. 893–913.

Smith W. C., Bannister F. A. (1948) Ganophyllite from the Benallt Mine, Rhiw, Carnarvonshire // *Mineralogical Magazine*, vol. 28, pp. 343–352.

Tarney J., Nicol A. W., Marriner G. F. (1973) The thermal transformation of datolite, CaBSiO₄(OH), to boron-melilite // *Mineralogical Magazine*, vol. 39, pp. 158–175.

Van Tassel R., Fransolet A.-M., Abraham K. (1979) Drugmanite, Pb₂(Fe³⁺, Al)(PO₄)₂(OH)·H₂O, a new mineral from Richelle, Belgium // *Mineralogical Magazine*, vol. 43, pp. 463–467.

Ventruiti G., Zema M., Scordari F., Pedrazzi G. (2008) Thermal behavior of a Ti-rich phlogopite from Mt. Vulture (Potenza, Italy): An in situ X-ray single-crystal diffraction study // *The American Mineralogist*, vol. 93, pp. 632–643.

Wang A., Freeman J. J., Jolliff B. L. (2015) Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates // *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 6(10), pp. 829–845.

Warr L. (2021) IMA–CNMNC approved mineral symbols // *Mineralogical Magazine*, vol. 85(3), pp. 291-320.

Yakovenchuk V. N., Krivovichev S.V., Pakhomovsky Ya. A., Ivanchyk G. Yu., Selivanova E. A., Menshikov Yu. P., Britvin S. N. (2007) Armbrusterite, K₅Na₆Mn³⁺Mn₁₄²⁺[Si₉O₂₂]₄

(OH)₁₀·4H₂O, a new Mn hydrous heterophyllosilicate from the Khibiny alkaline massif, Kola Peninsula, Russia // *American Mineralogist*, vol. 92(2–3), pp. 416–423.

Yui S. (2002) Stilpnomelane from Motoyasu Mine, Sikoku // *Notes on Rock-forming Minerals*, vol. 24, pp. 597–600.

Zen E. (1960) Metamorphism of lower Paleozoic rocks in the vicinity of the Taconic Range in west central Vermont // *American Mineralogist*, vol. 45, pp. 129–174.

Интернет-ресурсы:

Nickel-Strunz Classification: Primary Groups 10th edition. URL: <https://www.mindat.org/strunz.php>

The official IMA-CNMNC List Of Mineral Names. URL: <http://cnmnc.units.it/>

ICSD Database. URL: <https://icsd.fiz-karlsruhe.de/>

База RRUFF:

Bannisterite R06081. URL: <http://rruff.info/R060817/>

Bergslagite R060243. URL: <https://rruff.info/R060243>

Crystobalite R060648. URL: <https://rruff.info/R060648>

Datolite R050033. URL: <https://rruff.info/R050033>

Hematite R040024. URL: <https://rruff.info/R040024>

Hydroxylherderite R050518. URL: <https://rruff.info/R050518>

Minasgeraisite-(Y) R120134. URL: <https://rruff.info/R120134>

Pseudowollastonite R080145. URL: <https://rruff.info/R080145>

Stilpnomelane R060334. URL: <http://rruff.info/R060334/>

Stilpnomelane R070696. URL: <http://rruff.info/R060334/>

Wollastonite R120122. URL: <https://rruff.info/R120122>

Приложение 1. Список объектов исследования и примененных к ним методов изучения

Таблица 1. Изучаемые объекты и использованные методы

Номер образца (если есть)	Месторождение	Минеральный вид	Высокотемпературный РСА*	Химический состав	Рамановская спектроскопия	
					T = 27 °C	T = 27-350 °C
Использованное оборудование			Rigaku XtaLAB Synergy-S	Hitachi S-3400N	Jobin-Yvon LabRAM HR800	
R-Уш-3-5	Ушкатын-III (Центральный Казахстан)	Na-аналог парсеттенсита		+	+	+
КТ-1-95	Кызыл-Таш (Южный Урал, Россия)	Парсеттенсит		+	+	
КТ-44-96				+	+	+
БП-1	Южно-Файзулинское (Южный Урал, Россия)			+	+	
Уш318-106	Ушкатын-III (Центральный Казахстан)	Каюповаит		+	+	+
Ban3881	Брокен Хиллз (Австралия)	Баннистерит		+	+	+
Gan5579	Харстиген (Швеция)	Ганофиллит		+	+	
Mid348	Кукисвумчорское (Кольский полуостров, Россия)	Миддендорфит		+	+	
Stil12344	Дальнегорское (Приморье, Россия)	Стильномелан		+	+	
	Лонгбан (Швеция)	Бергслагит	+			
	Стокё (Норвегия)	Гомилит	+	+	+	
	Дальнегорское (Приморье, Россия)	Датолит	+	+	+	
	Ричелле (Бельгия)	Дрюгманит		+	+	
	пегматит Ягуарасу (Бразилия)	Минасжерайсит-(Y)	+	+	+	

Примечание: РСА – монокристалльный рентгеноструктурный анализ*

Приложение 2. Термическое поведение структур минералов надгруппы гадолинита

Таблица 1. Кристаллографическая информация и параметры уточнения для датолита.

Температура, °C	27	200	400	600	700
Точка	T01	T02	T03	T04	T05
Пр. гр., Z			P2 ₁ /c, 1		
a, Å	4.8262(2)	4.8353(3)	4.8460(4)	4.8552(3)	4.8618(3)
b, Å	7.5978(2)	7.6120(4)	7.6306(5)	7.6448(3)	7.6558(4)
c, Å	9.6156(3)	9.6274(5)	9.6408(6)	9.6483(5)	9.6562(6)
β , °	90.166(3)	90.131(5)	90.021(6)	89.930(5)	89.885(6)
Объем, Å ³	352.59(2)	354.35(3)	356.50(4)	358.11(3)	359.41(4)
Параметры съемки					
Длина волны, Å			0.71073		
Макс. 2 θ °	29.306	29.265	29.219	29.407	29.384
Диапазон индексов	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6
	-7 ≤ k ≤ 10	-7 ≤ k ≤ 10	-7 ≤ k ≤ 10	-7 ≤ k ≤ 10	-7 ≤ k ≤ 10
	-12 ≤ l ≤ 13	-11 ≤ l ≤ 12	-13 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ l ≤ 12
Число измеренных рефлексов	3498	3494	3521	3665	3578
Число уникальных рефлексов	864	869	876	884	885
Число рефлексов с (I > 2σ(I))	779	743	719	777	751
Уточнение структуры					
Число параметров	78	78	78	78	78
R _{int}	0.0413	0.0732	0.0872	0.0529	0.0611
R ₁ , все данные	0.0310	0.0422	0.0486	0.0345	0.0415
R ₁ , I > 2σ(I)	0.0261	0.0344	0.0369	0.0294	0.0328
wR ₂ , все данные	0.0642	0.0857	0.0868	0.0712	0.0763
wR ₂ , I > 2σ(I)	0.0598	0.0793	0.0791	0.0675	0.0709
Goof	1.136	1.126	1.024	1.101	1.068

Таблица 2. Длины связей (Å) и размеры полиэдров (Å³) в структуре датолита.

Температура, °C	27	200	400	600	700
Точка	T01	T02	T03	T04	T05
тетраэдры SiO ₄					
Si-O5	1.571(2)	1.570(3)	1.565(3)	1.568(2)	1.568(3)
Si-O4	1.656(2)	1.656(2)	1.653(2)	1.656(2)	1.656(2)
Si-O1	1.650(2)	1.653(3)	1.648(3)	1.650(2)	1.651(2)
Si-O3	1.643(2)	1.643(3)	1.642(3)	1.643(2)	1.642(2)
<Si-O>	1.630	1.630	1.627	1.629	1.629
Объем	2.209	2.212	2.200	2.209	2.209
тетраэдры BO ₄					
B-O2	1.495(4)	1.497(5)	1.499(5)	1.497(4)	1.496(4)
B-O4	1.467(3)	1.462(4)	1.460(4)	1.465(3)	1.465(3)
B-O1	1.476(4)	1.474(4)	1.484(4)	1.480(4)	1.481(4)
B-O3	1.478(4)	1.484(4)	1.482(4)	1.482(4)	1.483(4)
<B-O>	1.479	1.479	1.481	1.481	1.481
Объем	1.658	1.659	1.666	1.665	1.666
полиэдры CaO ₈					
Ca-O1	2.605(2)	2.619(3)	2.635(3)	2.646(2)	2.653(2)
Ca-O3	2.443(2)	2.448(3)	2.456(3)	2.462(2)	2.465(2)
Ca-O2	2.519(2)	2.521(3)	2.529(3)	2.528(2)	2.534(3)
Ca-O5	2.273(2)	2.275(2)	2.280(3)	2.283(2)	2.285(2)
Ca-O2	2.667(2)	2.674(3)	2.682(3)	2.689(2)	2.693(3)
Ca-O4	2.411(2)	2.417(3)	2.422(3)	2.425(2)	2.429(2)
Ca-O5	2.277(2)	2.279(3)	2.289(3)	2.288(2)	2.291(3)
Ca-O1	2.655(2)	2.663(3)	2.674(3)	2.684(2)	2.689(2)
<Ca-O>	2.481	2.487	2.496	2.5005	2.505
Объем	26.031	26.196	26.480	26.607	26.750
связь H-O					
H-O2	0.77(3)	0.79(5)	0.85(5)	0.76(4)	0.78(4)

Таблица 3. Кристаллографическая информация и параметры уточнения для окаямалита, полученного из датолита.

Температура, °C	27		750	
Точка	T01		T02	
Пр. гр.	<i>P</i> -42 ₁ <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2	<i>P</i> -42 ₁ <i>m</i>	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2
<i>a</i> , Å	7.1288(6)	7.1323(9)	7.235(1)	7.245(2)
<i>b</i> , Å	= <i>a</i>	7.129(1)	= <i>a</i>	7.225(2)
<i>c</i> , Å	4.8227(7)	4.8213(6)	4.858(1)	4.858(1)
Объем, Å ³	245.09(5)	245.13(6)	254.3(1)	254.3(1)
Параметры съемки				
Длина волны, Å			0.71073	
Макс. 2θ°	33.201	33.203	29.496	29.524
Диапазон индексов	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 10	-10 ≤ <i>h</i> ≤ 7	-9 ≤ <i>h</i> ≤ 8	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 9
	-7 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-10 ≤ <i>k</i> ≤ 10	-6 ≤ <i>k</i> ≤ 9	-9 ≤ <i>k</i> ≤ 8
	-7 ≤ <i>l</i> ≤ 7	-7 ≤ <i>l</i> ≤ 7	-6 ≤ <i>l</i> ≤ 6	-6 ≤ <i>l</i> ≤ 6
Число измеренных рефлексов	3766	3691	2211	2160
Число уникальных рефлексов	496	864	358	622
Число рефлексов с (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>))	442	735	220	371
Уточнение структуры				
Число параметров	35	57	34	57
R _{int}	0.0728	0.0617	0.1575	0.1135
R ₁ , все данные	0.0824	0.0868	0.1240	0.1310
R ₁ , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	0.0732	0.0717	0.0860	0.0888
wR ₂ , все данные	0.1818	0.1764	0.2734	0.2782
wR ₂ , <i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)	0.1744	0.1673	0.2366	0.2351
Goof	1.198	1.204	1.117	1.049

Таблица 4. Длины связей (\AA) и размеры полиэдров (\AA^3) в структуре окаймалита, полученного из датолита и уточненного в тетрагональной симметрии.

Температура, °C	27	750
Точка	T01	T02
тетраэдры SiO ₄		
Si-O3×4	1.636(6)	1.639(10)
<Si-O>	1.636	1.639
Объем	2.239	2.252
тетраэдры BO ₄		
B-O1	1.390(13)	1.37(3)
B-O2	1.474(10)	1.475(18)
B-O3×2	1.594(11)	1.67(2)
<B-O>	1.513	1.547
Объем	1.749	1.856
полиэдры CaO ₈		
Ca-O1×2	2.460(6)	2.486(11)
Ca-O1a	2.337(7)	2.345(12)
Ca-O2	2.346(8)	2.399(11)
Ca-O3×2	2.594(7)	2.608(11)
Ca-O3a×2	2.363(7)	2.405(11)
<Ca-O>	2.440	2.468
Объем	24.726	25.614

Таблица 4. Длины связей (Å) и размеры полиэдров (Å³) в структуре окаймалита, полученного из датолита и уточненного в ромбической симметрии

Температура, °C	27	750
Точка	T01	T02
тетраэдры SiO ₄		
Si-O3×2	1.636(7)	1.641(11)
Si-O4×2	1.638(7)	1.632(11)
<Si-O>	1.637	1.637
Объем	2.245	2.242
тетраэдры BO ₄		
B-O1	1.390(11)	1.398(18)
B-O2	1.481(9)	1.476(16)
B-O3	1.596(10)	1.655(18)
B-O4	1.592(10)	1.663(18)
<B-O>	1.514	1.548
Объем	1.751	1.863
полиэдры CaO ₈		
Ca-O1	2.457(6)	2.491(10)
Ca-O1a	2.452(6)	2.474(11)
Ca-O1b	2.335(6)	2.333(10)
Ca-O2	2.344(7)	2.404(11)
Ca-O3	2.595(7)	2.614(11)
Ca-O3a	2.363(7)	2.408(11)
Ca-O4	2.365(7)	2.408(11)
Ca-O4a	2.592(7)	2.610(11)
<Ca-O>	2.438	2.468
Объем	24.669	25.588

Таблица 5. Кристаллографическая информация и параметры уточнения для гомилита.

Температура, °C	27	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750
Точка	T01	T02	T03	T04	T05	T06	T07	T08	T09	T10	T11	T12	T13	T14	T15
Пр. гр., Z	P2 ₁ /c, 1														
a, Å	4.7756(2)	4.7770(2)	4.7764(2)	4.7842(2)	4.7851(2)	4.7824(2)	4.7779(5)	4.7762(4)	4.7814(4)	4.7784(3)	4.7864(2)	4.7822(2)	4.7861(2)	4.7856(2)	4.7741(3)
b, Å	7.6094(3)	7.6188(3)	7.6238(3)	7.6258(3)	7.6281(3)	7.634(4)	7.6415(8)	7.6490(5)	7.6451(7)	7.6601(4)	7.6748(4)	7.6775(4)	7.6865(3)	7.6824(3)	7.6497(5)
c, Å	9.7695(3)	9.7771(4)	9.7783(4)	9.7836(4)	9.7846(3)	9.7846(5)	9.7902(8)	9.7980(6)	9.8036(8)	9.8169(7)	9.8323(5)	9.8327(4)	9.8426(4)	9.8385(4)	9.8016(6)
β, °	90.544(3)	90.561(4)	90.610(4)	90.588(4)	90.602(3)	90.584(4)	90.563(9)	90.526(7)	90.417(7)	90.529(5)	90.482(4)	90.517(4)	90.513(4)	90.520(4)	90.552(5)
Объем, Å ³	355.00(2)	355.82(3)	356.05(3)	356.92(3)	357.07(2)	357.20(3)	357.43(6)	357.94(4)	358.35(5)	359.31(4)	361.17(3)	360.99(3)	362.08(3)	361.69(3)	357.94(4)
Параметры съемки															
Длина волны, Å	0.71073														
Макс. 2θ°	29.299	29.270	29.255	29.232	29.217	29.070	29.278	29.290	29.279	29.242	29.138	29.188	29.161	29.165	29.143
Диапазон индексов	-5 ≤ h ≤ 6	-5 ≤ h ≤ 6	-5 ≤ h ≤ 6	-5 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6	-4 ≤ h ≤ 6	-3 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 5	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 5	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6
	-9 ≤ k ≤ 10	-9 ≤ k ≤ 10	-9 ≤ k ≤ 10	-9 ≤ k ≤ 10	-9 ≤ k ≤ 10	-10 ≤ k ≤ 9	-10 ≤ k ≤ 4	-10 ≤ k ≤ 7	-10 ≤ k ≤ 7	-10 ≤ k ≤ 9	-10 ≤ k ≤ 10	-10 ≤ k ≤ 10	-10 ≤ k ≤ 10	-10 ≤ k ≤ 10	-10 ≤ k ≤ 10
	-11 ≤ l ≤ 12	-11 ≤ l ≤ 12	-11 ≤ l ≤ 12	-11 ≤ l ≤ 12	-11 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ l ≤ 11	-13 ≤ l ≤ 10	-12 ≤ l ≤ 12	-13 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ l ≤ 13	-13 ≤ l ≤ 11	-11 ≤ l ≤ 12	-12 ≤ l ≤ 11	-11 ≤ l ≤ 12	-11 ≤ l ≤ 12
Число измеренных рефлексов	3674	3734	3738	3749	3741	1965	1185	2520	2444	2638	3860	3768	3790	3781	3751
Число уникальных рефлексов	851	859	861	859	870	786	698	841	832	821	871	884	885	883	881
Число рефлексов с (I > 2σ(I))	744	747	739	745	748	697	537	710	716	694	743	754	754	745	696
Уточнение структуры															
Число параметров	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79	79
R _{int}	0.0357	0.0355	0.0367	0.0367	0.0348	0.0257	0.0703	0.0425	0.0372	0.0474	0.0374	0.0343	0.0343	0.0322	0.0483
R ₁ , все данные	0.0388	0.0426	0.0424	0.0433	0.0427	0.0377	0.0737	0.0457	0.0429	0.0517	0.0488	0.0423	0.0407	0.0426	0.0561
R ₁ , I > 2σ(I)	0.0307	0.0329	0.0313	0.0329	0.0330	0.0324	0.0565	0.0374	0.0363	0.0432	0.0347	0.0330	0.0328	0.0334	0.0379
wR ₂ , все данные	0.0813	0.0914	0.0901	0.0909	0.0889	0.0825	0.1717	0.0933	0.0905	0.1241	0.0921	0.0875	0.0843	0.0873	0.0945
wR ₂ , I > 2σ(I)	0.0746	0.0832	0.0814	0.0829	0.0805	0.0801	0.1548	0.0892	0.0867	0.1207	0.0842	0.0821	0.0797	0.0820	0.0864
Goof	1.078	1.186	1.158	1.157	1.123	1.037	1.108	1.047	1.053	1.358	1.118	1.068	1.026	1.063	1.044

Таблица 6. Длины связей (Å) и объемы полиэдров (Å³) в структуре гомилита.

Температура, °C	27	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600	650	700	750
Точка	T01	T02	T03	T04	T05	T06	T07	T08	T09	T10	T11	T12	T13	T14	T15
тетраэдры SiO ₄															
Si-O5	1.568(2)	1.567(4)	1.566(3)	1.570(4)	1.566(3)	1.562(3)	1.561(6)	1.562(4)	1.561(4)	1.559(5)	1.565(4)	1.563(4)	1.567(3)	1.561(4)	1.565(4)
Si-O3	1.660(2)	1.662(3)	1.660(3)	1.664(3)	1.665(3)	1.662(3)	1.664(6)	1.668(3)	1.669(3)	1.673(5)	1.675(3)	1.674(3)	1.675(3)	1.675(3)	1.670(4)
Si-O2	1.639(2)	1.644(3)	1.643(3)	1.644(3)	1.641(3)	1.639(3)	1.639(6)	1.640(3)	1.639(3)	1.650(5)	1.641(4)	1.643(3)	1.642(3)	1.642(3)	1.640(4)
Si-O4	1.648(2)	1.650(3)	1.650(3)	1.649(3)	1.651(3)	1.653(3)	1.660(6)	1.652(3)	1.654(3)	1.661(5)	1.660(4)	1.653(3)	1.655(3)	1.655(3)	1.651(4)
<Si-O>	1.629	1.631	1.629	1.632	1.631	1.629	1.631	1.630	1.631	1.636	1.635	1.633	1.635	1.633	1.632
Объем	2.205	2.214	2.208	2.218	2.214	2.206	2.216	2.212	2.213	2.234	2.231	2.224	2.229	2.222	2.216
тетраэдры BO ₄															
B-O1	1.428(5)	1.437(5)	1.426(5)	1.429(5)	1.433(5)	1.428(5)	1.426(10)	1.428(6)	1.431(5)	1.430(7)	1.430(5)	1.426(5)	1.427(5)	1.422(5)	1.418(6)
B-O4	1.553(4)	1.551(5)	1.558(5)	1.554(5)	1.557(5)	1.564(5)	1.547(9)	1.570(5)	1.567(6)	1.566(7)	1.579(5)	1.581(5)	1.583(5)	1.582(5)	1.578(6)
B-O2	1.513(4)	1.508(5)	1.510(5)	1.508(5)	1.508(5)	1.511(5)	1.520(9)	1.506(5)	1.509(5)	1.502(7)	1.511(5)	1.509(5)	1.508(5)	1.509(5)	1.508(6)
B-O3	1.529(4)	1.532(5)	1.534(5)	1.531(5)	1.533(5)	1.533(5)	1.538(9)	1.536(5)	1.537(6)	1.530(7)	1.540(5)	1.540(5)	1.546(5)	1.546(5)	1.542(6)
<B-O>	1.506	1.507	1.508	1.505	1.508	1.509	1.508	1.510	1.511	1.507	1.515	1.514	1.516	1.515	1.512
Объем	1.734	1.738	1.736	1.732	1.740	1.743	1.739	1.746	1.750	1.736	1.763	1.760	1.768	1.763	1.752
полиэдры CaO ₈															
Ca-O5	2.289(3)	2.286(4)	2.288(3)	2.289(4)	2.291(3)	2.293(3)	2.284(5)	2.294(4)	2.293(4)	2.286(5)	2.294(4)	2.296(4)	2.297(3)	2.299(4)	2.294(4)
Ca-O1	2.507(3)	2.505(3)	2.510(3)	2.511(3)	2.512(3)	2.513(3)	2.512(6)	2.512(4)	2.510(3)	2.516(5)	2.518(4)	2.522(3)	2.523(3)	2.524(3)	2.517(4)
Ca-O4	2.444(3)	2.445(3)	2.444(3)	2.451(3)	2.449(3)	2.447(3)	2.438(5)	2.452(3)	2.453(3)	2.450(4)	2.458(4)	2.462(3)	2.465(3)	2.463(3)	2.459(4)
Ca-O2	2.650(3)	2.657(3)	2.660(3)	2.662(3)	2.666(3)	2.665(3)	2.674(6)	2.679(3)	2.674(3)	2.673(5)	2.685(4)	2.686(3)	2.690(3)	2.688(3)	2.686(4)
Ca-O2	2.624(3)	2.623(3)	2.627(3)	2.632(3)	2.632(3)	2.637(3)	2.638(6)	2.637(4)	2.645(3)	2.651(4)	2.655(4)	2.656(3)	2.659(3)	2.660(3)	2.656(4)
Ca-O5	2.306(3)	2.312(4)	2.312(4)	2.309(4)	2.313(4)	2.311(4)	2.316(6)	2.302(4)	2.304(4)	2.317(5)	2.311(4)	2.310(4)	2.312(3)	2.313(4)	2.307(4)
Ca-O3	2.406(3)	2.408(3)	2.408(3)	2.410(3)	2.410(3)	2.412(3)	2.411(6)	2.417(3)	2.423(4)	2.428(5)	2.428(4)	2.425(3)	2.427(3)	2.426(3)	2.429(4)
Ca-O1	2.643(3)	2.642(3)	2.644(3)	2.649(3)	2.649(3)	2.649(3)	2.646(6)	2.660(4)	2.663(4)	2.668(4)	2.676(4)	2.675(3)	2.676(3)	2.680(3)	2.672(4)
<Ca-O>	2.484	2.485	2.487	2.489	2.490	2.491	2.490	2.494	2.495	2.499	2.503	2.504	2.506	2.507	2.503
Объем	25.966	25.982	26.052	26.133	26.154	26.167	26.122	26.242	26.284	26.339	26.498	26.531	26.598	26.622	26.512
октаэдры FeO ₆															
Fe-O1 (x2)	2.037(3)	2.037(3)	2.040(3)	2.041(3)	2.038(3)	2.036(3)	2.040(5)	2.030(3)	2.034(3)	2.028(4)	2.030(3)	2.029(3)	2.034(3)	2.032(3)	2.040(3)
Fe-O3 (x2)	2.182(3)	2.180(3)	2.185(3)	2.184(3)	2.188(3)	2.186(3)	2.182(5)	2.178(3)	2.174(3)	2.170(4)	2.182(3)	2.180(3)	2.183(3)	2.182(3)	2.185(3)
Fe-O4 (x2)	2.241(3)	2.242(3)	2.243(3)	2.249(3)	2.247(3)	2.248(3)	2.254(5)	2.248(3)	2.245(3)	2.247(4)	2.249(3)	2.249(3)	2.250(3)	2.251(3)	2.256(3)
<Fe-O>	2.153	2.153	2.156	2.158	2.157	2.157	2.159	2.152	2.151	2.149	2.154	2.153	2.156	2.155	2.160
Объем	12.110	12.102	12.150	12.166	12.164	12.156	12.195	12.093	12.082	12.021	12.130	12.118	12.175	12.161	12.228

Таблица 7. Кристаллографическая информация и параметры уточнения для окаймалита, полученного из гомилаита.

Температура, °C	27	150	300	450	600	750	500	250	27
Точка	T01	T02	T03	T04	T05	T06	T07	T08	T09
Пр. гр., Z	<i>P4₂m, 1</i>								
<i>a</i> (<i>b</i>), Å	7.2724(4)	7.2832(5)	7.2987(5)	7.3115(6)	7.3303(7)	7.3460(5)	7.3239(4)	7.2993(4)	7.2747(3)
<i>c</i> , Å	4.8365(4)	4.8390(5)	4.8481(6)	4.8560(7)	4.8611(8)	4.8734(5)	4.8604(4)	4.8462(4)	4.8363(4)
Объем, Å ³	255.79(4)	256.68(4)	258.27(5)	259.59(5)	261.20(7)	262.99(4)	260.71(4)	258.20(3)	255.95(3)
β , °									
Объем, Å ³	0.71073								
Параметры съемки	29.308	29.266	29.200	29.145	29.389	29.317	29.254	29.200	29.300
Длина волны, Å	-10 ≤ h ≤ 9	-9 ≤ h ≤ 10	-10 ≤ h ≤ 9	-9 ≤ h ≤ 9	-9 ≤ h ≤ 10	-7 ≤ h ≤ 9	-10 ≤ h ≤ 9	-9 ≤ h ≤ 10	-9 ≤ h ≤ 10
Макс. 2 θ	-6 ≤ k ≤ 9	-9 ≤ k ≤ 6	-9 ≤ k ≤ 6	-6 ≤ k ≤ 9	-6 ≤ k ≤ 9	-9 ≤ k ≤ 9	-6 ≤ k ≤ 9	-9 ≤ k ≤ 6	-9 ≤ k ≤ 6
Диапазон индексов	-6 ≤ l ≤ 6	-6 ≤ l ≤ 6	-6 ≤ l ≤ 6	-6 ≤ l ≤ 6	-6 ≤ l ≤ 6	-6 ≤ l ≤ 5	-6 ≤ l ≤ 6	-6 ≤ l ≤ 6	-6 ≤ l ≤ 6
	2304	2315	2330	2253	2513	2553	2376	2350	2346
	365	365	366	360	370	364	369	366	361
Число измеренных рефлексов	311	296	274	243	245	278	298	310	316
Число уникальных рефлексов									
Уточнение структуры									
Число параметров	35	35	35	35	35	35	35	35	35
R _{int}	0.0505	0.0548	0.0661	0.0851	0.0960	0.0514	0.0452	0.0436	0.0418
R ₁ , все данные	0.0461	0.0601	0.0751	0.0901	0.0974	0.0549	0.0524	0.0454	0.0426
R ₁ , I > 2 σ (I)	0.0353	0.0413	0.0458	0.0478	0.0512	0.0354	0.0374	0.0354	0.0334
wR ₂ , все данные	0.0780	0.1027	0.1068	0.1238	0.1103	0.0947	0.0842	0.0856	0.0854
wR ₂ , I > 2 σ (I)	0.0730	0.0922	0.0948	0.1062	0.0988	0.0873	0.0794	0.0820	0.0809
Goof	1.093	1.068	1.106	1.024	1.020	1.069	1.062	1.069	1.066

Таблица 8. Длины связей (Å) и объемы полиэдров (Å³) в структуре окаймалита, полученного из гомилита.

Температура, °C	27	150	300	450	600	750	500	250	27
Точка	T01	T02	T03	T04	T05	T06	T07	T08	T09
тетраэдры SiO ₄									
Si–O3 (x6)	1.668(4)	1.670(5)	1.669(6)	1.677(7)	1.670(7)	1.675(4)	1.671(5)	1.671(4)	1.672(4)
<Si–O>	1.668	1.670	1.669	1.677	1.670	1.675	1.671	1.671	1.672
Объем	2.374	2.381	2.379	2.410	2.375	2.401	2.384	2.386	2.390
тетраэдры BO ₄									
B–O3 (x2)	1.614(6)	1.614(8)	1.628(8)	1.634(10)	1.640(10)	1.641(7)	1.635(7)	1.620(6)	1.610(6)
B–O1	1.419(8)	1.413(9)	1.418(10)	1.420(11)	1.416(12)	1.416(8)	1.412(8)	1.421(7)	1.424(7)
B–O2	1.510(6)	1.517(7)	1.511(7)	1.498(8)	1.507(9)	1.516(6)	1.518(6)	1.510(5)	1.505(5)
<B–O>	1.539	1.540	1.546	1.546	1.550	1.554	1.550	1.543	1.537
Объем	1.843	1.842	1.867	1.867	1.881	1.891	1.879	1.856	1.837
полиэдры CaO ₈									
Ca–O1	2.492(4)	2.496(5)	2.503(5)	2.511(7)	2.520(6)	2.519(4)	2.516(4)	2.504(4)	2.494(4)
Ca–O2	2.383(5)	2.384(6)	2.402(7)	2.399(8)	2.407(8)	2.426(5)	2.409(5)	2.398(5)	2.386(5)
Ca–O3	2.613(4)	2.613(6)	2.613(6)	2.609(7)	2.631(7)	2.631(5)	2.625(5)	2.618(4)	2.609(4)
Ca–O1	2.492(4)	2.496(5)	2.503(5)	2.511(7)	2.520(6)	2.519(4)	2.516(4)	2.504(4)	2.494(4)
Ca–O3	2.387(4)	2.394(6)	2.400(6)	2.409(7)	2.414(7)	2.419(5)	2.411(5)	2.398(4)	2.388(4)
Ca–O3	2.613(4)	2.613(6)	2.613(6)	2.609(7)	2.631(7)	2.631(5)	2.625(5)	2.618(4)	2.609(4)
Ca–O3	2.387(4)	2.394(6)	2.400(6)	2.409(7)	2.414(7)	2.419(5)	2.411(5)	2.398(4)	2.388(4)
Ca–O1	2.360(4)	2.362(5)	2.362(6)	2.365(7)	2.360(6)	2.372(5)	2.364(5)	2.362(4)	2.362(4)
<Ca–O>	2.466	2.469	2.475	2.478	2.487	2.492	2.485	2.475	2.466
Объем	25.502	25.602	25.772	25.873	26.165	26.308	26.085	25.778	25.495

Таблица 9. Кристаллографическая информация и параметры уточнения для «минасжерайсита-(Y)».

Температура, °C	27	150	300	450	600	700	800	900	1000
Точка	T01	T02	T03	T04	T05	T06	T07	T08	T09
Пр. гр., Z	<i>P2₁/c, 1</i>								
<i>a</i> , Å	4.7560(4)	4.7587(3)	4.7640(3)	4.7649(4)	4.7727(4)	4.7727(4)	4.7789(5)	4.7756(7)	4.7513(10)
<i>b</i> , Å	7.6721(5)	7.6796(4)	7.6938(4)	7.7003(5)	7.7191(6)	7.7220(5)	7.7317(7)	7.6917(12)	7.6230(18)
<i>c</i> , Å	9.9678(7)	9.9669(6)	9.9735(7)	9.9767(7)	9.9881(8)	9.9878(8)	10.0003(9)	10.0012(14)	10.0282(18)
β , °	90.265(7)	90.263(6)	90.294(6)	90.347(7)	90.336(8)	90.425(7)	90.396(8)	90.218(13)	90.276(18)
Объем, Å ³	363.71(5)	364.24(4)	365.56(4)	366.05(4)	367.97(5)	368.09(5)	369.49(6)	367.37(9)	363.21(13)
Параметры съемки									
Длина волны, Å	0.71073								
Макс. $2\theta^\circ$	29.416	29.083	29.066	29.283	29.330	29.268	29.171	29.161	29.015
Диапазон индексов	$-5 \leq h \leq 6$	$-5 \leq h \leq 6$	$-6 \leq h \leq 5$	$-5 \leq h \leq 6$	$-6 \leq h \leq 5$	$-6 \leq h \leq 6$	$-6 \leq h \leq 6$	$-6 \leq h \leq 6$	$-6 \leq h \leq 6$
	$-8 \leq k \leq 10$	$-7 \leq k \leq 10$	$-7 \leq k \leq 10$	$-7 \leq k \leq 10$	$-8 \leq k \leq 10$	$-7 \leq k \leq 10$	$-7 \leq k \leq 10$	$-7 \leq k \leq 10$	$-7 \leq k \leq 10$
	$-12 \leq l \leq 13$	$-12 \leq l \leq 13$	$-13 \leq l \leq 12$	$-12 \leq l \leq 13$	$-13 \leq l \leq 12$	$-13 \leq l \leq 13$	$-13 \leq l \leq 13$	$-13 \leq l \leq 13$	$-13 \leq l \leq 13$
Число измеренных рефлексов	3555	3535	3561	3576	3587	3665	3597	3448	3420
Число уникальных рефлексов	872	873	874	879	880	897	897	889	872
Число рефлексов с ($I > 2\sigma(I)$)	752	767	706	705	671	658	637	484	430
Уточнение структуры									
Число параметров	81	77	76	77	77	77	76	76	76
R_{int}	0.0965	0.0638	0.1067	0.0709	0.0864	0.1145	0.1014	0.1510	0.2129
R_1 , все данные	0.0938	0.0738	0.1048	0.0789	0.0841	0.1069	0.0916	0.1531	0.2167
R_1 , $I > 2\sigma(I)$	0.0630	0.0627	0.0642	0.0588	0.0611	0.0631	0.0569	0.0696	0.1095
wR_2 , все данные	0.1388	0.1347	0.1507	0.1335	0.1421	0.1433	0.1334	0.1753	0.3310
wR_2 , $I > 2\sigma(I)$	0.1255	0.1312	0.1343	0.1265	0.1323	0.1261	0.1203	0.1368	0.2747
Goof	1.222	1.211	1.267	1.087	1.060	1.027	0.921	1.033	1.042

Таблица 10. Длины связей (Å) и размеры полиэдров (Å³) в структуре «минасжерайсита-(Y)».

Температура, °C	27	150	300	450	600	700	800	900	1000
Точка	T01	T02	T03	T04	T05	T06	T07	T08	T09
тетраэдры SiO ₄									
Si-O4	1.639(9)	1.623(9)	1.629(10)	1.629(9)	1.633(10)	1.628(10)	1.625(9)	1.622(11)	1.63(3)
Si-O3	1.631(10)	1.629(9)	1.632(10)	1.631(9)	1.634(10)	1.623(10)	1.634(9)	1.636(10)	1.62(3)
Si-O2	1.605(9)	1.611(9)	1.612(10)	1.600(9)	1.609(10)	1.598(10)	1.595(9)	1.601(11)	1.59(3)
Si-O1	1.647(10)	1.643(10)	1.646(11)	1.650(10)	1.654(10)	1.660(10)	1.658(10)	1.651(10)	1.69(3)
<Si-O>	1.631	1.626	1.630	1.623	1.633	1.627	1.628	1.628	1.63
Объем	2.218	2.202	2.215	2.208	2.228	2.205	2.208	2.203	2.21
тетраэдры T2O ₄									
T2-O5	1.570(14)	1.574(13)	1.598(14)	1.573(13)	1.593(14)	1.591(13)	1.589(13)	1.590(18)	1.62(5)
T2-O1	1.629(15)	1.622(14)	1.620(15)	1.629(14)	1.629(15)	1.628(15)	1.635(15)	1.653(16)	1.76(5)
T2-O3	1.630(15)	1.639(14)	1.637(15)	1.650(14)	1.621(15)	1.648(15)	1.661(14)	1.641(16)	1.57(5)
T2-O4	1.618(14)	1.630(14)	1.617(15)	1.617(14)	1.634(15)	1.624(15)	1.632(14)	1.649(17)	1.64(5)
<T2-O>	1.612	1.616	1.618	1.617	1.619	1.623	1.629	1.633	1.64
Объем	2.134	2.152	2.161	2.153	2.163	2.177	2.199	2.210	2.24
полиэдры YO ₈									
Y-O3	2.412(9)	2.410(8)	2.413(10)	2.417(8)	2.427(9)	2.429(9)	2.428(9)	2.414(9)	2.44(3)
Y-O4	2.762(9)	2.779(9)	2.779(10)	2.793(9)	2.798(10)	2.814(10)	2.817(9)	2.771(10)	2.72(3)
Y-O2	2.277(9)	2.270(8)	2.272(9)	2.277(8)	2.278(9)	2.279(9)	2.285(9)	2.295(10)	2.33(3)
Y-O5	2.469(10)	2.467(9)	2.470(10)	2.472(9)	2.482(10)	2.483(10)	2.489(10)	2.485(11)	2.45(3)
Y-O5	2.598(10)	2.614(10)	2.610(10)	2.616(10)	2.625(10)	2.622(10)	2.622(10)	2.562(11)	2.52(3)
Y-O2	2.297(8)	2.300(8)	2.298(9)	2.304(9)	2.300(9)	2.304(9)	2.306(9)	2.310(11)	2.31(3)
Y-O1	2.414(9)	2.418(9)	2.426(10)	2.419(9)	2.414(10)	2.423(10)	2.423(9)	2.432(11)	2.37(3)
Y-O4	2.479(10)	2.484(9)	2.490(10)	2.494(9)	2.501(10)	2.498(10)	2.505(9)	2.513(10)	2.55(3)
<Y-O>	2.463	2.468	2.470	2.474	2.478	2.482	2.485	2.473	2.46
Объем	25.372	25.506	25.536	25.645	25.751	25.854	25.935	25.570	25.17
октаэдры MnO ₆									
Mn-O3 (x2)	2.295(9)	2.303(8)	2.315(10)	2.309(8)	2.312(9)	2.324(9)	2.323(8)	2.333(9)	2.26(3)
Mn-O1 (x2)	2.209(9)	2.219(9)	2.212(10)	2.218(9)	2.228(10)	2.213(10)	2.221(9)	2.189(11)	2.10(3)
Mn-O5 (x2)	2.047(9)	2.026(9)	2.019(10)	2.019(9)	2.011(10)	2.004(9)	1.992(9)	1.996(10)	1.99(3)
<Mn-O>	2.184	2.183	2.182	2.182	2.184	2.180	2.179	2.173	2.12
Объем	13.062	13.031	12.990	12.987	13.010	12.938	12.908	12.789	11.96

Таблица 11. Кристаллографическая информация и параметры уточнения для бергслагита

Температура, °C	-173	-73	27	100	200	400	500	600	700
Точка	T01	T02	T03	T04	T05	T07	T08	T09	T10
Пр. гр., Z	P2 ₁ /c, 1								
a, Å	4.8792(3)	4.8857(2)	4.8916(1)	4.8899(2)	4.8955(2)	4.9109(2)	4.9183(3)	4.9208(2)	4.9296(3)
b, Å	7.7839(3)	7.7943(3)	7.8014(2)	7.7993(3)	7.8137(4)	7.8407(4)	7.8548(4)	7.8612(3)	7.8809(4)
c, Å	10.1113(5)	10.1118(4)	10.1208(2)	10.1105(3)	10.1220(4)	10.1388(4)	10.1517(4)	10.1543(5)	10.1668(5)
β, °	90.013(5)	90.051(3)	90.096(2)	90.123(4)	90.139(4)	90.223(4)	90.262(5)	90.309(4)	90.347(5)
Объем, Å ³	384.02(3)	385.06(3)	386.23(1)	385.59(2)	387.19(3)	390.39(3)	392.18(3)	392.80(3)	394.97(4)
Параметры съемки									
Длина волны, Å	0.71073								
Макс. 2θ°	33.627	35.085	25.242	29.292	28.966	29.281	29.095	29.704	29.638
Диапазон индексов	-7 ≤ h ≤ 6	-7 ≤ h ≤ 7	-7 ≤ h ≤ 7	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6	-6 ≤ h ≤ 6
	-12 ≤ k ≤ 12	-12 ≤ k ≤ 12	-12 ≤ k ≤ 12	-10 ≤ k ≤ 10	-10 ≤ k ≤ 10	-10 ≤ k ≤ 10	-10 ≤ k ≤ 10	-10 ≤ k ≤ 10	-10 ≤ k ≤ 10
	-15 ≤ l ≤ 11	-15 ≤ l ≤ 15	-16 ≤ l ≤ 16	-13 ≤ l ≤ 8	-13 ≤ l ≤ 8	-13 ≤ l ≤ 9	-13 ≤ l ≤ 8	-13 ≤ l ≤ 9	-13 ≤ l ≤ 9
Число измеренных рефлексов	6281	15799	16066	4348	4020	4028	3627	4107	4194
Число уникальных рефлексов	1328	1591	1666	945	934	958	947	972	1000
Число рефлексов с (I > 2σ(I))	1060	1355	1525	812	791	797	794	809	802
Уточнение структуры									
Число параметров	73	73	73	73	73	73	73	73	73
R _{int}	0.0593	0.0694	0.0370	0.0314	0.0393	0.0380	0.0340	0.0351	0.0398
R ₁ , все данные	0.0501	0.0524	0.0307	0.0300	0.0343	0.0373	0.0413	0.0361	0.0490
R ₁ , I > 2σ(I)	0.0322	0.0365	0.0254	0.0218	0.0251	0.0258	0.0298	0.0259	0.0323
wR ₂ , все данные	0.0682	0.0685	0.0544	0.0577	0.0655	0.0608	0.0672	0.0665	0.0699
wR ₂ , I > 2σ(I)	0.0642	0.0651	0.0532	0.0552	0.0626	0.0579	0.0640	0.0624	0.0660
Goof	1.027	1.160	1.183	1.089	1.066	1.104	1.109	1.093	1.065

Таблица 12. Длины связей (Å) и размеры полиэдров (Å³) в структуре бергслагита.

Температура, °С	-173	-73	27	100	200	400	500	600	700
Точка	T01	T02	T03	T04	T05	T07	T08	T09	T10
тетраэдры AsO ₄									
As–O3	1.694(3)	1.696(3)	1.694(2)	1.690(3)	1.689(3)	1.688(3)	1.690(3)	1.689(3)	1.695(4)
As–O2	1.683(3)	1.686(2)	1.685(2)	1.684(3)	1.682(3)	1.679(3)	1.682(4)	1.685(3)	1.683(4)
As–O1	1.654(3)	1.658(3)	1.656(2)	1.653(3)	1.650(3)	1.650(3)	1.653(4)	1.652(3)	1.649(4)
As–O4	1.690(3)	1.695(3)	1.693(2)	1.691(3)	1.689(3)	1.688(3)	1.687(3)	1.685(3)	1.687(4)
<As–O>	1.681	1.684	1.682	1.680	1.678	1.676	1.678	1.678	1.678
Объем	2.424	2.439	2.432	2.422	2.413	2.408	2.415	2.414	2.418
тетраэдры BeO ₄									
Be–O4	1.625(5)	1.625(5)	1.627(3)	1.628(5)	1.622(6)	1.626(6)	1.628(7)	1.637(6)	1.635(7)
Be–O3	1.650(5)	1.650(5)	1.649(3)	1.642(5)	1.644(5)	1.656(5)	1.657(6)	1.656(5)	1.657(7)
Be–O2	1.639(5)	1.637(5)	1.640(3)	1.636(5)	1.640(5)	1.645(5)	1.653(7)	1.644(6)	1.655(7)
Be–O5	1.612(6)	1.607(5)	1.607(3)	1.608(6)	1.608(6)	1.610(6)	1.606(7)	1.604(7)	1.604(8)
<Be–O>	1.632	1.630	1.631	1.628	1.629	1.634	1.636	1.635	1.638
Объем	2.210	2.202	2.206	2.196	2.200	2.220	2.228	2.225	2.234
полиэдры CaO ₈									
Ca–O5	2.586(3)	2.592(3)	2.597(2)	2.597(3)	2.606(3)	2.612(4)	2.620(4)	2.625(4)	2.631(4)
Ca–O4	2.417(3)	2.418(3)	2.424(2)	2.424(3)	2.433(3)	2.439(3)	2.445(4)	2.445(4)	2.452(4)
Ca–O1	2.379(3)	2.381(3)	2.385(2)	2.382(3)	2.387(3)	2.393(3)	2.396(4)	2.397(4)	2.405(4)
Ca–O3	2.579(3)	2.582(3)	2.588(2)	2.595(3)	2.600(3)	2.615(4)	2.618(4)	2.622(4)	2.627(4)
Ca–O3	2.700(3)	2.706(3)	2.713(2)	2.716(3)	2.724(3)	2.743(3)	2.753(3)	2.760(3)	2.769(4)
Ca–O2	2.439(3)	2.442(3)	2.445(2)	2.441(3)	2.449(3)	2.459(3)	2.461(4)	2.462(3)	2.469(4)
Ca–O5	2.487(3)	2.488(3)	2.489(2)	2.490(3)	2.494(3)	2.503(3)	2.508(4)	2.509(4)	2.517(4)
Ca–O1	2.383(3)	2.381(3)	2.383(2)	2.383(3)	2.387(3)	2.390(3)	2.389(4)	2.390(3)	2.395(4)
<Ca–O>	2.496	2.499	2.503	2.503	2.510	2.519	2.524	2.526	2.533
Объем	26.447	26.524	26.668	26.662	26.889	27.185	27.331	27.402	27.620