

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ СО ШПИНЕЛЕВЫМИ МОДУЛЯМИ И НОВЫЕ ДАННЫЕ О СИММЕТРИИ, СТРУКТУРЕ И ОСОБЕННОСТЯХ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ В ТАШЕЛГИТЕ  $\text{CaMgFe}^{2+}\text{Al}_9\text{O}_{16}(\text{OH})$** **Е.С. Зарубина<sup>1</sup>, Р.К. Расцветаева<sup>2</sup>, В.С. Русаков<sup>3</sup>, А.Г. Николаев<sup>4</sup>, Ф.Г. Вагизов<sup>5</sup>, А.И. Бахтин<sup>4</sup>, Д.А. Варламов<sup>6</sup>, Н.В. Чуканов<sup>7</sup>, С.А. Ананьев<sup>8</sup>, С.М. Аксенов<sup>1,2,9</sup>**<sup>1</sup>Лаборатория арктической минералогии ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты, Россия<sup>2</sup>НИИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия<sup>3</sup>Физический факультет, Московский государственный университет, Москва, Россия<sup>4</sup>Институт геологии и нефтегазовых технологий, Казанский федеральный университет, Казань, Россия<sup>5</sup>Институт физики, Казанский федеральный университет, Казань, Россия<sup>6</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, Черноголовка, Россия<sup>7</sup>ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия<sup>8</sup>Институт цветных металлов, Сибирский федеральный университет, Красноярск, Россия<sup>9</sup>Геологический институт, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия

E-mail: aks.crys@gmail.com

Статья поступила  
14.07.2023С доработки  
30.01.2024Принята к публикации  
07.02.2024

На основе полученных ранее дифракционных данных выполнено повторное уточнение кристаллической структуры минерала ташелгита с идеализированной формулой  $\text{CaMgFe}^{2+}\text{Al}_9\text{O}_{16}(\text{OH})$  в рамках ромбической пространственной группы *Pbam* (параметры элементарной ячейки:  $a = 17.1823(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 23.5718(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.6973(5) \text{ \AA}$ ). Тонкие детали кристаллической структуры и особенности распределения катионов по позициям выполнены на основе прецизионных данных мессбауэровской и оптической спектроскопии. Установлено, что, несмотря на повышение симметрии, основной мотив и характер распределения катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям сохраняется. Тем не менее, из-за меньшего числа независимых позиций в модели пространственной группы *Pbam* распределение становится менее упорядоченным по сравнению с моделью пространственной группы *Pc*. Возникновение минерала ташелгита, который имеет сложную структуру со шпинелевыми модулями в основе, хорошо согласуется с наличием ассоциирующих минералов, в частности магнетита и герцинита (структурный тип шпинели), а также хибонита, структура которого также содержит шпинелевые модули. Проведен сравнительный кристаллохимический и модулярный анализ природных и синтетических соединений, содержащих шпинелевые модули.

DOI: 10.26902/JSC\_id127721

EDN: BFCIQX

**Ключевые слова:** ташелгит, мессбауэровская спектроскопия, оптическая спектроскопия, шпинель, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ.**ВВЕДЕНИЕ**

Ташелгит впервые найден Е.И. Нефедовым в известковых скарноидах Горной Шории вблизи реки Ташелга (Западная Сибирь) и описан как сложный оксид Al, Mg, Ca и Fe, образующий

сростки кристаллов сине-зеленого цвета в виде очень тонких иголочек длиной до 2 мм. К сожалению, предложенное Е.И. Нефедовым название «лодочниковит» (в честь советского геолога и петрографа В.Н. Лодочникова) так и не было официально закреплено за данным минералом, поскольку он не прошел официальную процедуру утверждения в качестве самостоятельного минерального вида. Несмотря на это, для него описаны все необходимые оптические и физические параметры, а также определены сопутствующие минералы, среди которых преобладает кальцит. В ассоциации также присутствуют хибонит, гроссуляр, везувиан, магнетит, герцинит, лейкосапфир, апатит и перовскит.

Только по прошествии более чем полувека были определены количественный химический состав, кристаллическая структура, термические и спектроскопические характеристики ташелгита [1]. Химический состав минерала изучен электронно-зондовым методом, а его эмпирическая формула имеет вид ( $Z = 8$ )  $\text{H}_{1.27}\text{Ca}_{0.90}\text{Mg}_{1.06}\text{Mn}_{0.04}\text{Fe}_{1.00}^{2+}\text{Fe}_{0.11}^{3+}\text{Al}_{8.80}\text{O}_{17.00}$ , который соответствует идеализированной формуле  $\text{CaMgFe}^{2+}\text{Al}_9\text{O}_{16}(\text{OH})$  [1]. Степень окисления железа определена по соотношению интегральных интенсивностей линий  $\text{Fe } K\beta_5$  и  $\text{Fe } K\beta_1$  в спектре рентгеновского излучения. Присутствие гидроксильных групп подтверждено ИК спектроскопией. Первоначальное рентгеноструктурное исследование ташелгита выполнено в моноклинной (псевдоромбической) сингонии в рамках пространственной группы  $Pc$  (параметры элементарной ячейки:  $a = 5.6973(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 23.5718(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.1823(4) \text{ \AA}$ ;  $\beta = 90.046(3)^\circ$ ;  $V = 2307.5(1) \text{ \AA}^3$  [2, 3]). Выбор моноклинной пространственной группы связан с наличием в массиве дифракционных данных некоторого числа отражений, нарушающих более высокую симметрию.

Из-за сильной псевдосимметричности кристаллической структуры ташелгита выполнено повторное уточнение с использованием полученного ранее массива дифракционных данных [2, 3], а также получена новая информация о распределении катионов железа на основе мессбауэровской и оптической спектроскопии. Поскольку кристаллическая структура ташелгита содержит шпинелевые модули, в статье также обсуждается кристаллохимия родственных природных и синтетических соединений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Рентгеноструктурный анализ.** Экспериментальный набор дифракционных данных получен в полной сфере обратного пространства с использованием монокристалльного дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction, оснащенного CCD-детектором [2], параметры элементарной ячейки:  $a = 5.6973(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.1823(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 23.5718(5) \text{ \AA}$ . Анализ дифракционных отражений показал, что из всего массива дифракционных данных, содержащего 46107 отражений с  $I > 3\sigma(I)$ , моноклинной пространственной группе  $Pc$  не соответствуют лишь 23 отражения типа  $h0l$  с  $l = 2n + 1$  [2]. При этом формальный анализ с помощью программы Platon [4] указывал на сильную псевдосимметрию и пространственную группу  $Pmcb$  (нестандартная установка пространственной группы  $Pbam$ ), которой не соответствовало 31 отражение типов  $h0l$  с  $l = 2n + 1$  и  $hk0$  с  $k = 2n$  в массиве отражений с  $I > 3\sigma(I)$ . Поскольку количество отражений, не соответствующих пространственной группе  $Pmcb$ , отличалось всего на восемь от таковых с пространственной группой  $Pc$ , было решено повторно уточнить кристаллическую структуру ташелгита в рамках ромбической сингонии с использованием 46076 отражений с  $I > 3\sigma(I)$ . Дальнейшее уточнение выполнено на основе стандартной установки с параметрами элементарной ячейки  $a = 23.5718(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 17.1823(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.6973(1) \text{ \AA}$ ; пространственная группа  $Pbam$ . После усреднения эквивалентных отражений ( $R_{\text{int}} = 5.34\%$ ) осталось 3482 отражения с  $I > 3\sigma(I)$  ( $\theta_{\text{max}} = 54.57^\circ$ ;  $\sin\theta/\lambda < 1.147 \text{ \AA}^{-1}$ ), из которых 2687 ( $\theta_{\text{max}} = 45^\circ$ ;  $\sin\theta/\lambda < 0.9 \text{ \AA}^{-1}$ ) использованы для дальнейшего поиска и уточнения кристаллической структуры ташелгита. Характеристика кристалла и эксперимента приведены в табл. 1.

Модель кристаллической структуры получена методом «charge flipping» [5] с помощью программы JANA2006 [6] и уточнена до итогового значения  $R_1 = 4.71\%$  в анизотропном приближении атомных смещений. Из-за сложного химического состава и большого числа струк-

## Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры ташелгита

Параметр	CaMgFe <sup>2+</sup> Al <sub>9</sub> O <sub>16</sub> (OH)
Кристаллоструктурные данные	
<i>T</i> , К	293
Сингония	Ромбическая
Пространственная группа	<i>Pbam</i>
Параметры ячейки	
<i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> , Å	17.1823(1), 23.5718(4), 5.6973(5)
<i>V</i> , Å <sup>3</sup>	2307.51(7)
<i>Z</i>	8
<i>D<sub>x</sub></i> , г/см <sup>3</sup>	3.672
Размеры кристалла, мм	0.03×0.02×0.35
Форма кристалла	Удлиненно-призматическая
Цвет кристалла	Сине-зеленый
Характеристики эксперимента	
Дифрактометр	Xcalibur Oxford Diffraction (CCD-детектор)
Тип излучения	MoK <sub>α</sub>
$\lambda$ , Å	0.71069
Коэффициент поглощения $\mu$ , мм <sup>-1</sup>	2.745
<i>F</i> (000)	2497
$\theta_{\text{мин}}-\theta_{\text{макс}}$ , град.	4.29–54.57
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	–36 < <i>h</i> < 38, –50 < <i>k</i> < 47, –12 < <i>l</i> < 11
Число отражений общее / усредненных / независимых $I > 3\sigma(I)$	46107 / 3482 / 2687
Результаты уточнения	
Метод уточнения	МНК по $F^2$
$R_1$ / $wR_2$	4.71 / 7.41
$R_{\text{уср}}$ , %	5.34
Число уточняемых параметров	315
Весовая схема	$1/(\sigma^2 I + 0.0016 I^2)$
$\Delta\rho_{\text{мин}} / \Delta\rho_{\text{макс}}$ , е/Å <sup>3</sup>	–1.66 / 2.19
GOOF	1.26

турных позиций распределение катионов проводилось на основе кристаллохимических критериев (средние расстояния катион-анион в позиции, а также число электронов  $e_{\text{calc}}$  [7]) с учетом данных мессбауэровской и оптической спектроскопии. Окончательные координаты позиций, заселенности и параметры атомных смещений приведены в табл. S1 и S2 (Supplementary Materials\*), а основные межатомные расстояния – в табл. 2. Позиции атомов кислорода OH-групп найдены посредством расчета локального баланса валентностей [8, 9] (табл. S3, Supplementary Materials) и подтверждены ИК спектром.

**Мессбауэровская спектроскопия.** Степень окисления железа, а также особенности его распределения по позициям в кристаллической структуре ташелгита установлены по данным

\* Supplementary materials для этой статьи доступны для авторизованных пользователей по ссылке doi 10.26902/JSC\_id127721.

## Межатомные расстояния (Å) в структуре ташелгита

<b>M1</b>	O11	1.948(3)×2	<b>M8</b>	O14	1.867(3)	<b>T5</b>	O3	1.740(4)
	O9	1.964(3)×4 <1.959>		O5	1.890(3)		O13	1.789(3)×2
<b>M2</b>	O13	1.887(3)×2	<b>M9</b>	O18	1.900(3)	<b>T6</b>	O23	1.845(4)
	O25	1.909(3)×2		O22	1.917(3)		O3	1.727(4)
	O16	1.928(4)		O20	1.934(3)		O5	1.751(4)
	O26	2.028(4) <1.925>		O24	1.954(3) <1.910>		O19	1.764(3)×2 <1.752>
<b>M3</b>	O14	1.858(4)	<b>M10</b>	O8	1.894(4)×2	<b>T7</b>	O2	1.761(4)
	O21	1.862(4)		O15	1.904(3)×4 <1.901>		O22	1.778(3)×2
	O20	1.935(3)×2		O20	1.885(3)×2		O4	1.779(4)
	O19	1.947(3)×2 <1.914>		O25	1.906(3)×2		<b>T8</b>	OH1
<b>M4</b>	O11	1.893(3)	O12	1.915(5)	O17	1.776(3)×2		
	O25	1.895(3)	O24	1.926(4) <1.904>	O26	1.821(4)		
	O9	1.895(3)	<b>M11</b>	O10	1.885(4)	<1.772>		
	O12	1.907(3)		O17	1.888(3)×2	<b>Ca1</b>	OH1	2.318(5)
	O26	1.989(3)		O9	1.907(3)×2		O4	2.390(4)
	O23	2.003(3) <1.930>		O23	2.034(4) <1.918>		O19	2.406(3)×2
<b>M5</b>	O7	1.871(4)		<b>T1</b>	O12		1.965(5)	O13
	O18	1.888(4)			O9	1.975(3)×2	O2	2.962(4)
	O22	1.913(3)×2	O21		2.004(4) <1.980>	O3	3.185(2)×2 <2.513>	
	O15	1.970(3)×2 <1.921>	<b>T2</b>		O8	1.965(5)	<b>Ca2</b>	O5
<b>M6</b>	O7	1.890(3)		O18	1.975(3)×2	OH6		2.380(4)
	O4	1.904(3)		O25	2.004(4) <1.980>	O17		2.425(3)×2
	O8	1.914(3)		<b>T3</b>	O20	1.953(3)×2		O3
	O13	1.917(3)	O11		1.963(4)	O22		2.563(3)×2 <2.423>
	O16	1.937(3)	O10		1.966(4) <1.959>			
	O15	1.940(3) <1.917>						
<b>M7</b>	O2	1.882(3)	<b>T4</b>	O24	1.893(4)			
	O21	1.895(3)		O15	1.906(3)×2			
	OH6	1.899(3)		O16	1.910(4) <1.904>			
	O19	1.925(3)						
	O10	1.927(3)						
	O17	1.953(3) <1.914>						

мессбауэровской спектроскопии. Образец порошка минерала изучен при комнатной температуре с помощью мессбауэровского спектрометра MC1101Э. В качестве источника выступали ядра  $^{57}\text{Co}$  в матрице Rh. Калибровка мессбауэровского спектрометра осуществлялась при комнатной

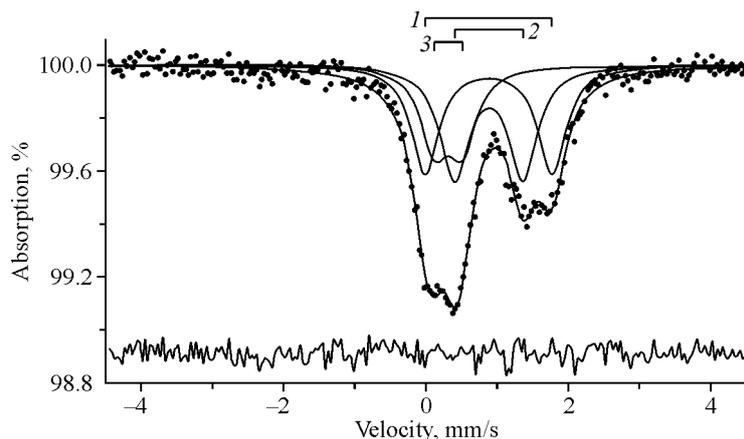


Рис. 1. Мессбауэровский спектр ташелгита; 1, 2 и 3 – соответствующие дублеты

температуре с помощью стандартного поглотителя  $\alpha$ -Fe. Анализ мессбауэровского спектра (рис. 1), выполненный с помощью программы SpectrRelax [10], показал, что он состоит из трех квадрупольных дублетов (1, 2 и 3) с соотношением интенсивностей (%)  $I(1):I(2):I(3) = 36.5(14):37.6(13):25.9(9)$  и сверхтонкими параметрами: изомерными сдвигами  $\delta(1) = 0.882(9)$  мм/с,  $\delta(2) = 0.882(9)$  мм/с,  $\delta(3) = 0.316(19)$  мм/с и квадрупольными расщеплениями  $\Delta(1) = 1.776(18)$  мм/с,  $\Delta(2) = 0.958(21)$  мм/с,  $\Delta(3) = 0.389(27)$  мм/с. Очевидно, что дублеты (1) и (2) соответствуют двухвалентным ионам железа в тетраэдрической и, вероятно, октаэдрической координации, а (3) – трехвалентным ионам железа в тетраэдрической и октаэдрической координации. При этом, количество  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  от общего содержания ( $\Sigma\text{Fe}$ ) составляет 74 % и 26 % соответственно, что эквивалентно 0.82 и 0.29 атомам на формулу.

**Оптическая спектроскопия в видимой области.** Оптические спектры ташелгита записаны на приборе МСФУ-М в области 400–800 нм. В спектрах обнаружены две широкие интенсивные полосы поглощения при 650 нм, 735 нм и слабые узкие при 463 нм, 510 нм, 515 нм, 560 нм (рис. 2). Последние по своему положению в спектре и соотношению их относительных интенсивностей отвечают спин-запрещенным электронным переходам в ионах железа [11, 12], поэтому могут быть связаны с ионами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в октаэдрических и в тетраэдрических позициях в структуре ташелгита.

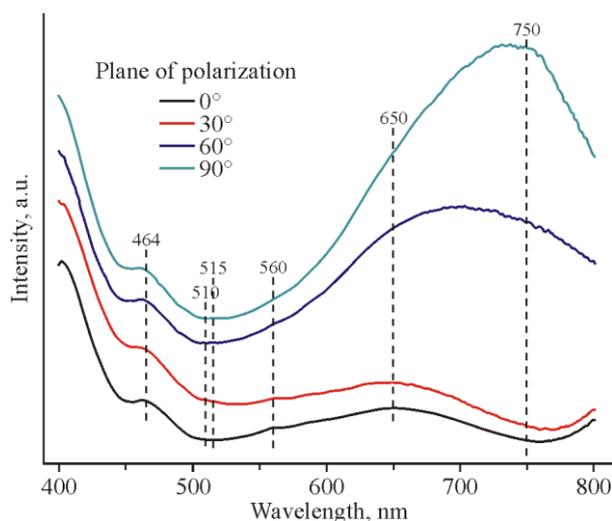


Рис. 2. Оптические спектры ташелгита при разной ориентировке кристалла

Большая ширина, большая интенсивность, положение в спектре и сильная поляризационная зависимость полос поглощения с максимумами при 650 нм и 735 нм позволяет отождествлять их с обменно-связанными парами разновалентных ионов железа ( $\text{Fe}^{2+}\text{--Fe}^{3+}$ ) находящихся в соседних полиэдрах в структуре минерала. Полоса 735 нм проявляет наибольшую интенсивность и более строгую поляризационную зависимость. В спектрах с поляризацией  $E\parallel c$  она отсутствует и появляется, когда плоскость поляризации составляет угол около  $60^\circ$  с осью  $c$ . Когда этот угол равен  $90^\circ$  (т.е. в поляризации  $E\perp c$ ), полоса при 735 нм достигает максимальной интенсивности. Указанные особенности полосы 735 нм позволяют соотнести ее с парами  $\text{Fe}^{2+}\text{--Fe}^{3+}$ , в которых происходит орбитальное обменное взаимодействие за счет лобового перекрытия  $d$ -орбиталей соседствующих ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  в полиэдрах, связанных общим ребром. При этом в обменной паре  $\text{Fe}^{2+}\text{--Fe}^{3+}$  электрон с  $d$ -орбиталью иона  $\text{Fe}^{3+}$  порождает изменения заряда  $\text{Fe}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$ , а  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Fe}^{2+}$ . Поэтому орбитальный обмен обычно называют переносом заряда  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ , а отвечающее ему поглощение в оптических спектрах – полосами переноса заряда. Орбитальный обмен кристаллохимически стимулируется стремлением структуры кристалла к электростатическому равновесию при изоморфных замещениях. Такая ситуация в структуре ташелгита может создаваться, когда ион  $\text{Fe}^{2+}$  находится в октаэдрической позиции, замещая  $^{\text{VI}}\text{Al}$  в лентах Al-октаэдров, простирающихся вдоль параметра  $a$ , а ион  $\text{Fe}^{3+}$  – в соседнем октаэдре, замещая Al в дискретных Al-октаэдрах, служащих «распорками» между соседними лентами. Поэтому полосу поглощения при 735 нм в спектрах ташелгита следует относить к переносу заряда  $^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+} \rightarrow ^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ . Аналогичные полосы в спектрах многих минералов располагаются в области 600–800 нм [12, 13].

Полоса поглощения при 650 нм по положению отвечает энергии термина  $^3T_1(^3H)$  в ионах  $^{\text{IV}}\text{Fe}^{2+}$ ,  $^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}$ , а также энергии термов  $^4T_1(^4G)$  в ионах  $^{\text{IV}}\text{Fe}^{3+}$  и  $^4T_2(^4G)$  в ионах  $^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$  в спектрах многих минералов [11–13]. Однако в спектре ташелгита полоса при 650 нм более интенсивная и более широкая, чем в таковых других минералов. Полоса поглощения при 650 нм ташелгита не проявляет строгой поляризационной зависимости в отличие от более сильной полосы при 735 нм. Она присутствует во всех спектрах с разной поляризацией света. Однако она несколько интенсивнее, когда плоскость поляризации составляет с осью  $a$  угол порядка  $60^\circ$ . Отмеченные особенности позволяют отождествить полосу при 650 нм с электронными переходами в обменно-связанных (спин-связанных) парах  $\text{Fe}^{2+}\text{--Fe}^{3+}$ , когда в каждом из ионов пары происходят самостоятельные электронные переходы из основного состояния иона на терм возбужденного состояния (эти термы были указаны). Энергии данных переходов, накладываясь друг на друга, формируют общую полосу поглощения обменно-связанной пары в целом, которая становится и более широкой, и более интенсивной, чем у изолированных ионов. Ее интенсивность существенно возрастает вследствие спинового характера обмена, когда спин отдельного иона уже не является рабочим квантовым числом и ему на смену приходит общий спин ионов обменно-связанной пары. Спин-запрещенные переходы изолированных ионов в обменно-связанной паре становятся спин-разрешенными, что вызывает их усиление в сотни раз. Отмеченные особенности позволяют отождествить полосу при 650 нм с обменно-связанными парами  $^{\text{IV}}\text{Fe}^{2+}\text{--}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}$ , в которых ионы  $\text{Fe}^{2+}$  заселяют тетраэдры, служащие стыковке лент в слои, а ионы  $\text{Fe}^{3+}$  находятся в октаэдрах, замещая  $^{\text{VI}}\text{Al}$  дискретных «распорок» между лентами. В этих парах  $\text{Fe}^{2+}\text{--Fe}^{3+}$  соседствующие полиэдры ионов железа не имеют общих ребер. Они объединяются через одну общую (мостиковую кислородную) вершину, посредством которой согласовывают спиновое движение своих электронов. Такой обмен называется спиновым в отличие от рассмотренного прямого орбитального обмена для полосы при 735 нм. Вектор обменной связи в парах  $\text{Fe}^{2+}\text{--Fe}^{3+}$  ориентирован косо по отношению ко всем трем осям структуры ташелгита, и поэтому полоса при 650 нм не имеет строгой поляризации. В поляризации  $E\perp C$  полоса при 735 нм перекрывает полосу при 650 нм, поглощая ее. Последняя полоса проявляется в спектре лишь как точка перегиба при 650 нм. В этой поляризации ташелгит характеризуется наиболее интенсивным поглощением с окном пропускания в сине-зеленой области. В поляризации  $E\parallel C$  поглощение уменьшается, а окно пропускания уширяется, охватывая синюю, зеленую и желтую области спектра.

Приведем значения молярного коэффициента поглощения  $\varepsilon$  ( $\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ ) для полос поглощения различного типа, взятые из работы [14]: у спин-запрещенных полос  $\varepsilon = 0.1\text{--}0.01$ ; у спин-разрешенных полос  $\varepsilon \approx 10$ ; у полос переноса заряда  $\varepsilon \approx 100$ . Эти данные показывают, что спин-разрешенная полоса поглощения при 650 нм, отвечающая спиновому обмену в парах  $\text{Fe}^{2+}\text{--}\text{Fe}^{3+}$  в спектрах ташелгита, должна увеличивать свою интенсивность в сравнении со спин-запрещенными полосами 464 нм, 510 нм, 515 нм, 560 нм не менее, чем в 100 раз. Интенсивность полос поглощения можно выразить величиной амплитуды ее максимума от базовой линии. Для спин-запрещенных полос в спектре ташелгита (рис. 2) величина этой амплитуды в среднем составляет 1.14 мм, для полосы 650 нм (спинового обмена) – 5.7 мм, а для 735 нм (орбитального обмена) – 48 мм. Теоретически полоса при 650 нм должна иметь амплитуду 114 мм вместо реальных 5.7 мм. Следовательно, это уменьшение вызвано снижением количества железа в спин-связанных парах. Реальное количество железа (%) в таких парах  $\text{Fe}^{2+}\text{--}\text{Fe}^{3+}$  можно вычислить из пропорциональных соотношений,  $X = 0.58 \cdot 5.7/114 = 0.029$  а.е., т.е. 2.6 % от всего железа. Аналогично находим количество железа в орбитально-связанных парах  $\text{Fe}^{2+}\text{--}\text{Fe}^{3+}$ . Оно оказалась равным  $X = 0.58 \cdot 48/1140 = 0.0244$  а.е., т.е. 2.2 % от всего железа.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Модели кристаллических структур ташелгита, полученные и уточненные в рамках моноклинной пространственной группы  $Pc$  и ромбической пространственной группы  $Pbam$ , топологически идентичны (разброс расстояний между соответствующими парами эквивалентных позиций в моноклинной и ромбической моделях составляет менее  $0.1 \text{ \AA}$ ), а основные отличия заключаются в характере распределения катионов по тетраэдрическим позициям.

Согласно данным химического анализа, кристаллохимическим критериям, а также с учетом данных мессбауэровской и оптической спектроскопии, катионы в структуре ташелгита распределены по позициям следующим образом: октаэдры  $M1\text{--}9O_6$  соединяются по ребрам, слагают ленты, являющиеся вырезкой из шпинелевого слоя (рис. 3), и заселены атомами Al. Полученные значения расстояний  $\langle M\text{--}O \rangle$  колеблются в пределах от  $1.901 \text{ \AA}$  до  $1.959 \text{ \AA}$ . В октаэдре  $M10O_6$  установлена примесь  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (0.1 атома), и незначительная примесь  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  определена также в октаэдре  $M4O_6$  (0.03 атома на формульную единицу, а./ф.е.). Алюминий также заселяет  $M10O_6$ -октаэдр ( $\langle M\text{--}O \rangle = 1.904 \text{ \AA}$ ) и октаэдр  $M11O_6$  ( $\langle M\text{--}O \rangle = 1.98 \text{ \AA}$ ), которые служат распорками между лентами. При этом в октаэдре  $M11O_6$  также установлена небольшая примесь  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  (0.03 а./ф.е.).

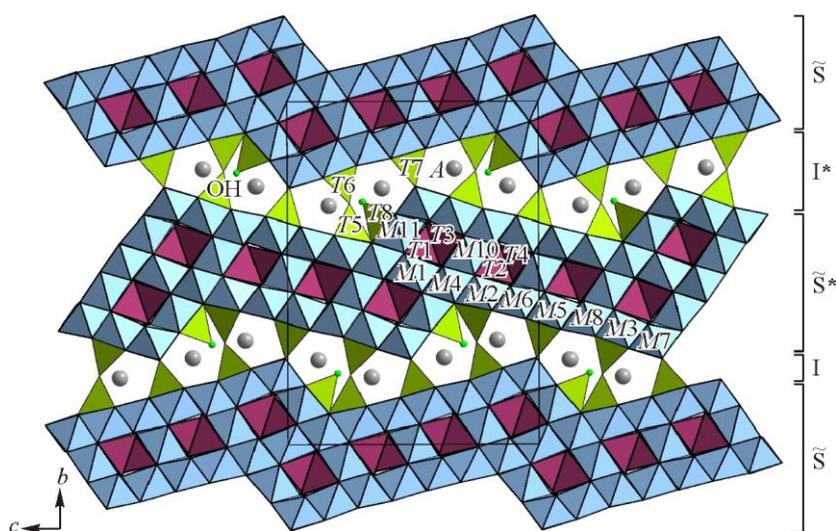


Рис. 3. Общий вид кристаллической структуры ташелгита и особенности его модулярного строения

Тетраэдры  $T1-4$  со средними расстояниями  $\langle T-O \rangle = 1.904-1.980 \text{ \AA}$  располагаются внутри модулей шпинелевого типа и заселены преимущественно атомами  $Fe^{2+}$  и  $Mg$ . Тетраэдр  $T1O_4$  заселен двухвалентным железом (0.59 а./ф.е.) и магнием (0.33 а./ф.е.) с небольшой примесью марганца (0.08 а./ф.е.); тетраэдр  $T2O_4$  –  $Fe^{2+}$  (0.57 а./ф.е.),  $Mg$  (0.43 а./ф.е.); тетраэдр  $T3O_4$  –  $Fe^{2+}$  (0.45 а./ф.е.),  $Mg$  (0.54 а./ф.е.) и  $Fe^{3+}$  (0.01 а./ф.е.); тетраэдр  $T4O_4$  заселен 0.37 а./ф.е.  $Fe^{3+}$  и 0.63 а./ф.е.  $Mg$ .

В кристаллической структуре ташелгита алюминий играет разноплановую роль и, наряду с октаэдрической координацией, также заселяет тетраэдры, объединяющие шпинелевые модули в трехмерный псевдокаркас. Тетраэдры  $T5$  и  $T6$  с расстояниями  $\langle T-O \rangle = 1.752-1.791 \text{ \AA}$  образуют диортогруппы. При этом в тетраэдре  $T5O_4$  присутствует небольшая примесь  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  (0.06 а./ф.е.). Одиночные тетраэдры  $T7O_4$  и  $T8O_4$  ( $\langle T-O \rangle = 1.772-1.774 \text{ \AA}$ ) своими вершинами участвуют в объединении слоев, в том числе и посредством водородных связей ОН-групп, расположенных в свободных вершинах тетраэдров.

Атомы кальция заселяют позиции  $A$ , располагающиеся в межслоевом пространстве, и образуют два типа полиэдров: девятивершинник  $A1O_{10}$  ( $\langle A1-O \rangle = 2.513 \text{ \AA}$ ), в котором наряду с  $Ca$  присутствует примесь  $Mg$  (0.2 а./ф.е.), и семивершинник  $A2O_7$  ( $\langle A2-O \rangle = 2.423 \text{ \AA}$ ).

Уточненная кристаллохимическая формула ташелгита может быть представлена в виде ( $Z = 4$ ):  $IX[Ca_{0.8}Mg_{0.2}]^{VII}[Ca]^{IV}[Fe_{1.61}^{2+}Fe_{0.39}^{3+}Mg_{1.92}Mn_{0.08}]^{VI}[Al_{13.88}Fe_{0.09}^{3+}Fe_{0.03}^{2+}]^V[Al_{1.9}Fe_{0.10}^{3+}]^{IV}[Al_2]O_{32.36}(OH)_{1.64}$ .

Несмотря на повышение симметрии по сравнению с ранее полученными данными [2], основной мотив и характер распределения катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям сохраняется. Хотя из-за меньшего числа независимых позиций в модели пространственной группы  $P6am$  распределение становится менее упорядоченным по сравнению с моделью пространственной группы  $Pc$ , при более высокой симметрии содержится меньше корреляций в параметрах атомных смещений, связанных псевдосимметрией.

### Применяемые в настоящее время обозначения модулей шпинелевого типа

**S** – слоистый модуль со стехиометрией  $\{TMO_4\}$ , где  $T$  и  $M$  – тетраэдрические и октаэдрические катионы соответственно, представляющий собой вырезку из структуры шпинели по (111);

$\tilde{S}$  – волнообразный аналог слоистого **S**-модуля;

**S\*** и  $\tilde{S}^*$  – модули, связанные с исходными модулями **S**- и  $\tilde{S}$ -типов поворотом на определенный угол относительно оси, перпендикулярной плоскости модуля;

**S** – слоистый модуль, представляющий собой вырезку из структуры шпинели по (011).

### Модулярная кристаллическая структура ташелгита

Как уже отмечено [2], кристаллическая структура ташелгита уникальна по своей сложности и разнообразию и содержит функционально различные атомы  $Al$  с тремя типами координации: октаэдры, изолированные тетраэдры и тетраэдрические диортогруппы (рис. 3). Ее основу составляют необычные двумерные гофрированные модули шпинелевого типа, которые объединяются с помощью отдельных тетраэдров и тетраэдрических диортогрупп, формируя плотный гетерополиэдрический псевдокаркас с общей формулой  $\{T_8M_{14}O_{33}\phi\}$  ( $Z = 4$ ), где  $T$  – катионы, располагающиеся в тетраэдрах  $T\phi_4$ ,  $M$  – катионы, располагающиеся в октаэдрах  $M\phi_6$ ,  $\phi$  – свободные апикальные вершины тетраэдров  $T\phi_4$ . Отрицательный заряд псевдокаркаса компенсируется за счет атомов кальция, которые размещаются в крупных полиэдрах  $CaO_n$  ( $n = 7, 9$ ) в пространстве между соседними гофрированными модулями шпинелевого типа.

С учетом принципов модулярной кристаллографии [15–17] в структуре ташелгита можно выделить два типа модулей, параллельных (010) ( $Z = 2$ ):

– волнообразный слоистый модуль шпинелевого типа ( $\tilde{S}$ -модуль) с общей формулой  $\{T_8M_{16}O_{32}\} = 8 \cdot \{TM_2O_4\}$ ;

– промежуточный **I**-модуль, который содержит одиночные тетраэдры, тетраэдрические диортогруппы и октаэдры, а также внекаркасные А-катионы, и характеризуется сложным составом  $\{A_4T_8M_{12}O_{34}\Phi_2\} = 2 \cdot \{A_2[T_2O_7][TO_4][TO_3\Phi]M_6O_3\}$ .

Благодаря действию операции симметрии  $[-a_{1/4}-]$  модули укладываются вдоль параметра *b* со сдвигом на  $1/2a$ , формируя последовательность  $\tilde{S}\tilde{S}^*\tilde{I}^*$ . Таким образом, в общем виде формулу ташелгита можно записать следующим образом ( $Z = 4$ ):  $[\tilde{S}\{T_4M_8O_{16}\} \tilde{I}\{A_2T_4M_6O_{17}\Phi}]$ .

**Надгруппа шпинели** объединяет большое число природных [18] и синтетических соединений [19] со стехиометрией  $AB_2X_4$ , где *A* и *B* – катионы, располагающиеся в тетраэдрах и октаэдрах кристаллической структуры соответственно. Основу кристаллической структуры составляет трехслойная плотнейшая упаковка, образованная X-анионами [20, 21]. Особенности структурного типа шпинели проявляются в формировании большого числа различных модулярных структур. Так, при исследовании фазовых переходов «оливин–шпинель» при высоких давлениях обнаружены промежуточные фазы, которые объединяются в структурное семейство *шпинеллоидов* [22, 23]. При этом кристаллические структуры шпинеллоидов могут быть получены из изолированных и неизолированных модулей [24], которые способны чередоваться в различных направлениях.

Семейство шпинеллоидов можно рассматривать в рамках OD-теории («order–disorder») [16, 25, 26] как состоящие из двух типов неполярных слоев OD с векторами  $\mathbf{a} = (\mathbf{a}_{\text{cub}} + \mathbf{b}_{\text{cub}})/2$ ,  $\mathbf{b} = (\mathbf{a}_{\text{cub}} - \mathbf{b}_{\text{cub}})/4$ ,  $\mathbf{c} = \mathbf{c}_{\text{cub}}$  (где  $\mathbf{a}_{\text{cub}}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{cub}}$  и  $\mathbf{c}_{\text{cub}}$  соответствуют векторам кубической ячейки шпинели) и относящихся к категории IV [16]:

- $L_{2n}$ -тип OD-слоя, который образован тетраэдрическими и октаэдрическими катионами и характеризуется симметрией  $Pm\bar{m}a$ ;
- $L_{2n+1}$ -тип OD-слоя, который образован только октаэдрическими катионами и характеризуется симметрией  $Bmmm$ .

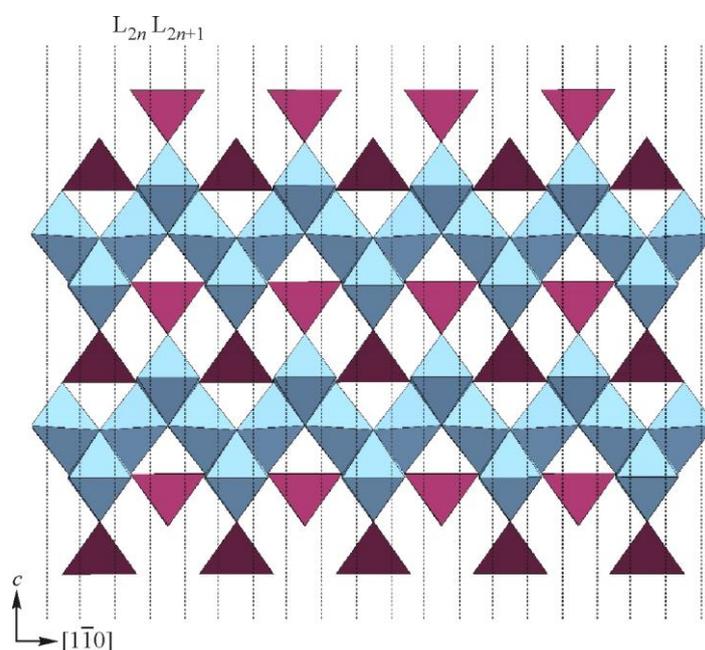


Рис. 4. Кристаллическая структура шпинели, проекция вдоль  $[110]$ . Линиями показаны границы модуля; голубым и фиолетовым – соответствующие октаэдры и тетраэдры (см. эл. версию)

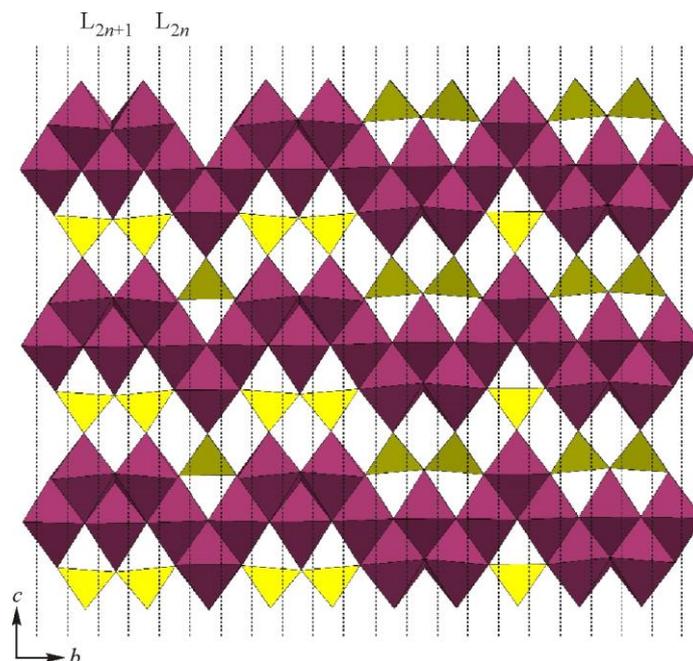


Рис. 5. Кристаллическая структура уэдслеита-II. Линиями показаны границы модулей; фиолетовым и желтым – соответствующие октаэдры и тетраэдры (см. эл. версию)

Симметрия всех возможных структур описывается следующим OD-группоидом [16, 27]:

$$P 2_1/m (2/m) 2/a \quad B 2/m (2/m) 2/m, \\ [1/4, 1/4]$$

где первая строчка показывает симметрию типов  $L_{2n}$  и  $L_{2n+1}$  OD-слоев; вторая – сдвиг начала координат OD-слоев относительно друг друга.

При соотношении  $ZNF$  [16] возможны два MDO-политипа («maximum degree of order») [16, 28]:

– политип MDO1 формируется, когда операция симметрии  $[-m-]$  активна в типе  $L_{2n+1}$  OD-слоя, что соответствует собственно структурному типу шпинели (рис. 4);

– политип MDO2 образуется, когда операция симметрии  $[-n-]$  активна в типе  $L_{2n+1}$  OD-слоя, что соответствует кристаллической структуре пуарьерита  $Mg_2SiO_4$  [29] (данный структурный тип встречался также в литературе под обозначением  $\omega$ -фаза [16, 23] или  $\varepsilon^*$ -фаза [30]) (рис. 5). При различных чередованиях плоскостей  $m$  и  $n$  в типе  $L_{2n+1}$  OD-слоя формируется большое число кристаллических структур шпинеллоидов, к которым относятся структурные типы высокобарических фаз I–IV, кристаллизующихся в системах  $NiAl_2O_4-Ni_2SiO_4$ ,  $MgGa_2O_4-Mg_2GeO_4$ ,  $MgFe_2O_4-Mg_2GeO_4$ ,  $NiGa_2O_4-Ni_2SiO_4$ ,  $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4$ ,  $Mg_2SiO_4-Fe_2SiO_4-H_2O$  и  $Fe_3O_4-Fe_2SiO_4$  [24]. Анализ сложности их кристаллических структур [31] показал, что наиболее простой – структурный тип шпинели ( $^{str}I_{G, total} = 19$  бит/э.я.), а наиболее сложная – фаза-IV, к которой, например, относится уэдслеит-II [32].

### Минералы группы магнетопломбита и родственные им синтетические соединения

Минералы данной группы характеризуются общей формулой  $A[B_{12}]O_{19}$ , а детализированная кристаллохимическая формула может быть записана в виде  $A_2[{}^{[6]}M1_2{}^{[5]}M2_2{}^{[4]}M3_4{}^{[6]}M4_4{}^{[6]}M5_{12}]_{\Sigma 24}O_{38}$  [33]. В зависимости от преобладающего катиона в позиции  $A$  выделяются подгруппы магнетопломбита ( $A = Pb$ ), хоторнеита ( $A = Ba$ ) и хибонита ( $A = Ca$ ). В группу также входит минерал чихуауаит, ранее известный как хибонит-(Fe) [34], с общей формулой  $FeAl_{12}O_{19}$ . Помимо природных представителей, известно также большое число синтетических

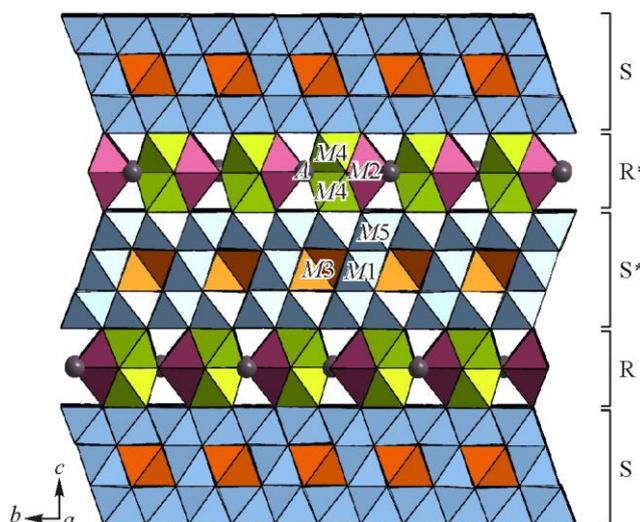


Рис. 6. Общий вид кристаллической структуры хибонита с последовательностью укладки слоев **RSR\*S\***

соединений [35–41] и структурно родственных фаз [42]. Основу их кристаллических структур составляют два типа слоистых модулей (рис. 6):

– положительно заряженный «шпинелевый» **S**-модуль – вырезка из структуры шпинели по (111) (плоскости характерного двойникования [43]) состава  $\{B_6O_8\}^{2+}$  или  $\{T_2M_4O_8\}$ , где  $T$  – катионы, располагающиеся в тетраэдрах  $M_3O_4$ , а  $M$  – катионы, располагающиеся в октаэдрах  $M_1O_6$  и общих  $M_5O_6$ ;

– отрицательно заряженный **R**-модуль состава  $\{AB_6O_{11}\}^{2-}$  или  $\{APM_5O_{11}\}$ , где  $P$  – катионы, располагающиеся в тригональной пирамиде  $M_2O_5$ , а  $M$  – катионы, располагающиеся в октаэдрах  $M_4O_6$  и общих  $M_5O_6$ .

В минералах группы магнетоплюмбита соотношение между модулями **S**:**R** составляет 1:1, а сами модули чередуются вдоль [001], формируя последовательность **RSR\*S\*** [33] (рис. 6), где модули **R\*** и **S\*** связаны с исходными поворотом на  $180^\circ$ , что определяет пространственную группу  $P6_3/mmc$ . При этом различные повороты слоев относительно друг друга могут приводить к формированию политипов, симметрия которых характеризуется пространственной группой  $R\bar{3}m$  [44].

В родственных структурах соотношение между модулями может варьироваться. Так, в кристаллических структурах минерала зензениита с общей формулой  $Pb_3Fe_4^{3+}Mn_3^{4+}O_{15}$  [45] и синтетического  $Pb_3Mn_7O_{15}$  [46] присутствуют только модули **R** с общей формулой  $\{A_6M_{14}O_{10}\}$  и векторами трансляций  $\mathbf{a}_{зен} = -(2\mathbf{a}_{хиб} + \mathbf{b}_{хиб})$ ,  $\mathbf{b}_{зен} = \mathbf{a}_{хиб} + 2\mathbf{b}_{хиб}$ . Отличие стехиометрии модуля **R** в структуре зензениита от идеальной  $3 \cdot \{APM_5O_{11}\}$  связано с особенностями локального распределения катионов, в частности:  $P$  – катионы полностью замещаются  $A$ -катионами, один димер из вершинно-связанных октаэдров  $MO_6$  отсутствует (что приводит к уменьшению количества ф-лигандов), а также присутствует один дополнительный  $M$ -катион в октаэдрическом слое из реберно-связанных октаэдров. Модули **R** также объединены друг с другом поворотом на  $180^\circ$  и формируют последовательность **RR\*RR\*** (рис. 7), а симметрия структуры описывается пространственной группой  $P6_3/mcm$ .

Примером соединений с соотношением модулей **R**:**S** = 1:2 могут быть полиалюминаты натрия ( $\beta$ -alumina) [47] и родственные им фазы [42], гексаферриты W-типа [48], а также минерал линдквистит  $Pb_2Mn^{2+}Fe_{16}O_{27}$  [49] и природные К–Ва-ферриты [50]. Их общие формулы отвечают стехиометрии  $\mathbf{R}\{AB_6O_{11}\} + 2 \cdot \mathbf{S}\{B_6O_8\} = AB_{18}O_{27}$ . Модули укладываются преимущественно

в последовательности **RSSR\*S\*S\***, образуя структуру с пространственной группой  $P6_3/mcm$

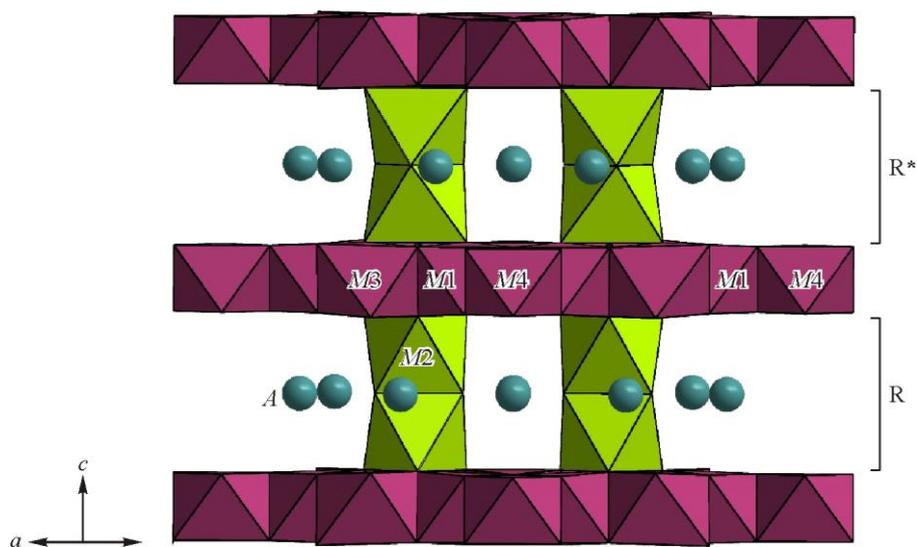


Рис. 7. Общий вид кристаллической структуры зензениита

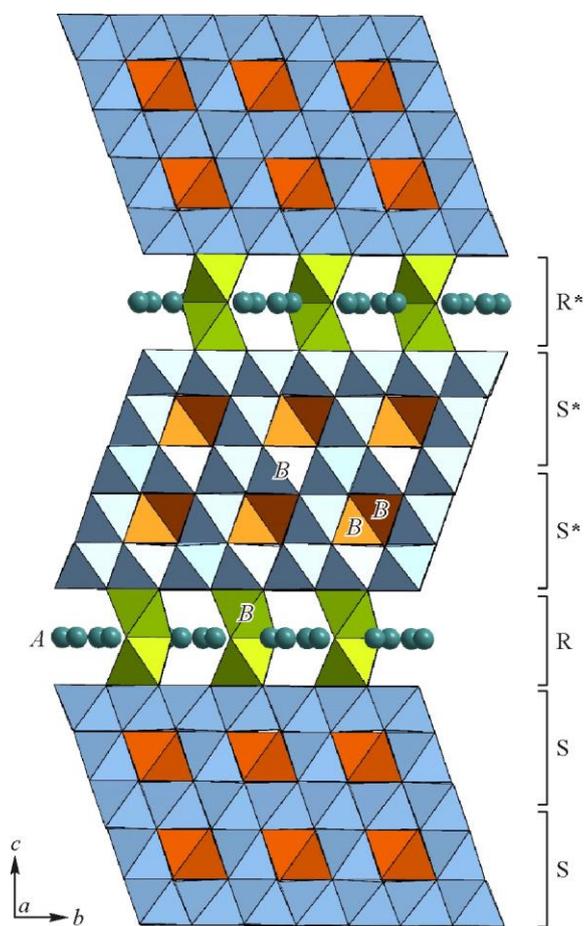


Рис. 8. Общий вид кристаллической структуры линдквистита с последовательностью укладки слоев  $RSSR^*S^*S^*$

(рис. 8), причем могут быть и другие политипы, симметрия которых описывается пространственной группой  $R\bar{3}m$  (по аналогии с группой магнетопломбита) [42]. Более сложные после-

довательности, например  $SRS^*S^*R^*$ , также встречаются в гексаферритах X-типа [48, 51, 52], в частности, в кристаллической структуре соединения с общей формулой  $Ba_2Co_2Fe_{28}O_{46}$ , которая соответствует стехиометрии  $2 \cdot R\{AB_6O_{11}\} + 3 \cdot S\{B_6O_8\} = A_2B_{30}O_{46}$ .

Таким образом, минералы группы магнетоплюмбита, а также родственные им соединения можно представить в качестве членов единой полисоматической серии  $S_nR_m$ .

**Минералы надгруппы хегбомита** образуют полисоматическую серию  $S_nN_m$ , члены которой состоят из двух типов слоистых модулей – «шпинелевого» модуля **S** со стехиометрией  $\{T_2M_4O_8\}$  (где *T* – тетраэдрические катионы; *M* – октаэдрические) и «ноланитового» модуля **N** со стехиометрией  $\{TM_4O_7(OH)\}$  (или «модифицированного ноланитового» модуля **N'** со стехиометрией  $\{BeTM_4O_8\}$ , который встречается в минералах группы тааффеита) [53, 54]. В зависимости от соотношения молярной концентрации четырехвалентных катионов в модуле **N** (титана и олова) в надгруппе выделяются группы хегбомита ( $Ti > Sn$ ) и нигерита ( $Sn > Ti$ ), а группа тааффеита выделяется по наличию модуля **N'**. Дальнейшее разделение на подгруппы связано с преобладанием герцининовой  $FeAl_2O_4$ , шпинелевой  $MgAl_2O_4$  или ганитовой  $ZnAl_2O_4$  компоненты в модуле **S**.

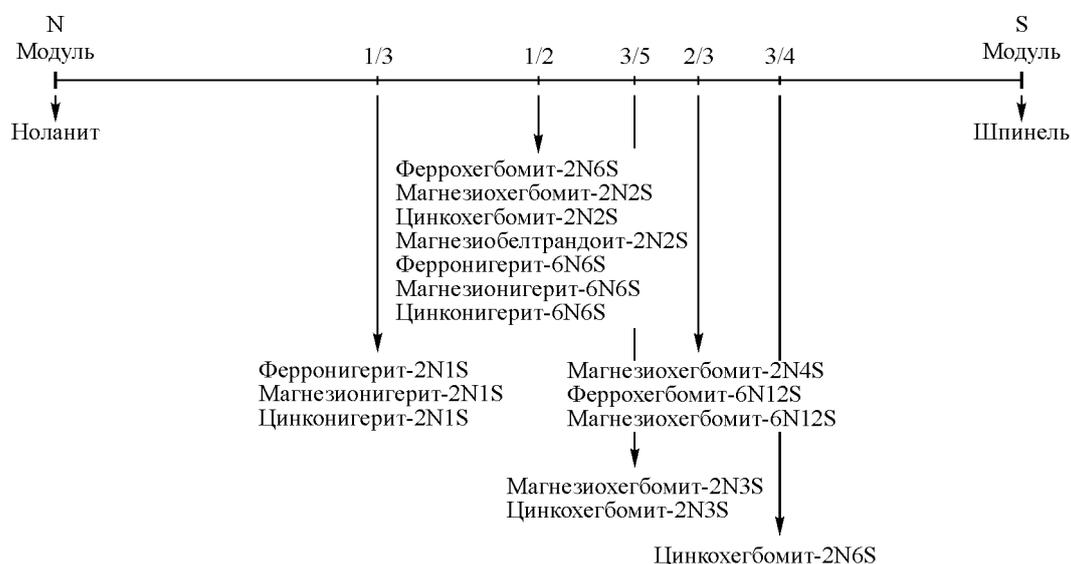


Схема 1. Соотношение модулей ноланитового (**N**) и шпинелевого (**S**) типов в минералах надгруппы хегбомита

Для минералов групп хегбомита и нигерита (содержащих модули **S** и **N**), а также тааффеита (содержащего модули **S** и **N'**) характерно образование структур с различным соотношением модулей (схема 1), а из-за различной ориентировки модулей могут формироваться также поли-типы различной слоистости [54]. Так, несмотря на одинаковое общее соотношение модулей, например, в кристаллических структурах феррохегбомита-2N2S [55] (рис. 9) и ферронигерита-6N6S [53] (рис. 10), порядок их укладки можно представить следующими последовательностями:  $SNS^*N^*$  и  $SSNNSNNS^*S^*N^*N^*$  соответственно.

**Минералы надгруппы сапфирина.** Представители надгруппы сапфирина [56] принадлежат полисоматической серии  $S_nP_m$  [57, 58], которая объединяет большое число структурно родственных природных и синтетических соединений. Основу их структуры составляют два типа слоистых модулей – «шпинелевый» модуль **S** (здесь мы используем другое обозначение шпинелевого модуля, поскольку он является вырезкой из структуры шпинели по (011)) и «пироксеновый» модуль **P**. По соотношению модулей в надгруппе сапфирина выделяются две группы:

– группа сапфирина, характеризуется соотношением  $n:m = 1:1$ , что формирует последовательность **SP** (рис. 11a), а общая формула может быть записана в виде ( $Z = 2$ )  $A_2M_6T_6O_{20}$ , что соответствует  $2 \cdot \{TM_2O_4\}$  и  $2 \cdot \{AM(T_2O_6)\}$  (или двум модулям **S** и **P**) в структуре [59];

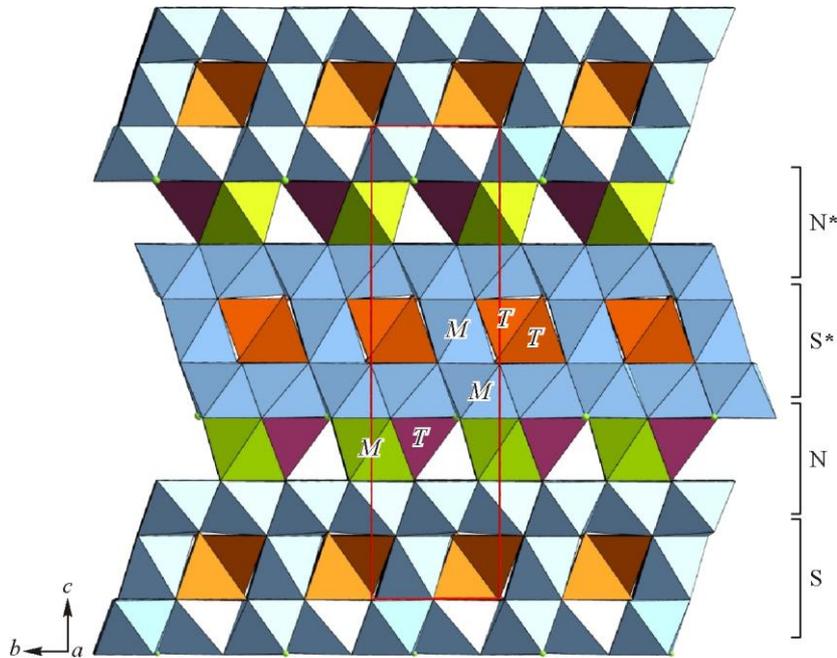


Рис. 9. Общий вид кристаллической структуры феррохегбомита-2N2S

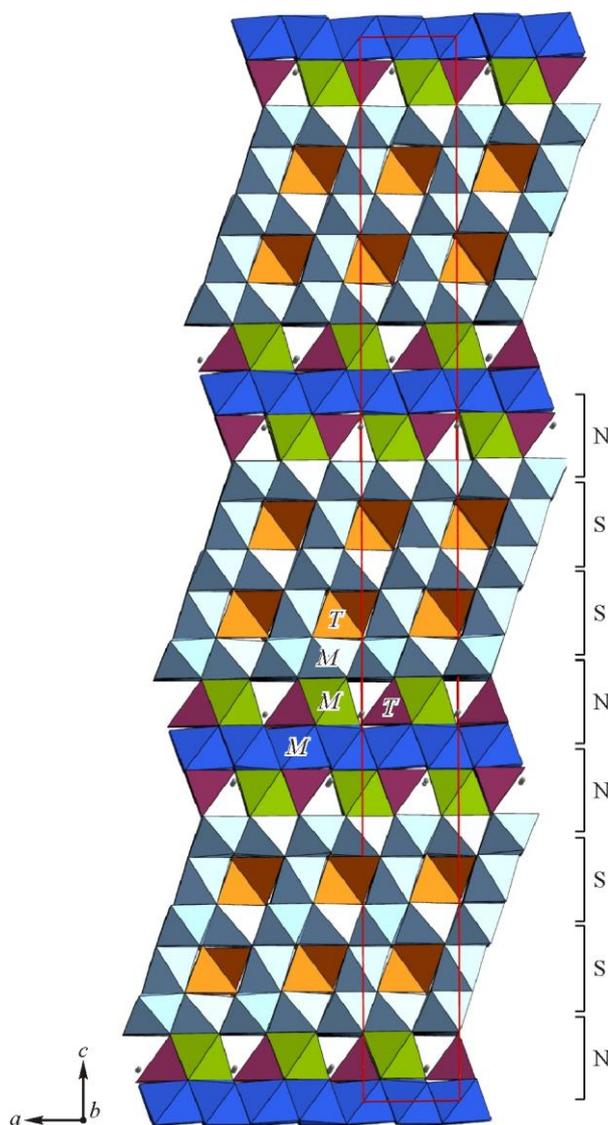
– группа суринамита, характеризуется соотношением  $n:m=1:2$  и последовательностью модулей **SPP** (рис. 11b).

Кроме того, известны также родственные природные и синтетические фазы с более сложными последовательностями [56–58]. Например, кристаллические структуры синтетических кальциевых ферритов SFCA-I состава  $\text{Ca}_3\text{Fe}^{2+}\text{AlFe}_{15}^{3+}\text{O}_{28}$  [60, 61] и FCAM-I  $\text{Ca}_3\text{MgAl}_6\text{Fe}_{10}^{3+}\text{O}_{28}$  [62] характеризуются последовательностью **SSP**, а фазы SFCA-III сложного состава  $\text{Ca}_{2.99}\text{Mg}_{2.67}\text{Fe}_{14.58}^{3+}\text{Fe}_{0.77}^{2+}\text{Al}_{4.56}\text{Si}_{0.43}\text{O}_{36}$  [63] и FCAM-III  $\text{Ca}_{2.38}\text{Mg}_{2.09}\text{Fe}_{10.61}^{3+}\text{Fe}_{1.59}^{2+}\text{Al}_{9.33}\text{O}_{36}$  [64] – **SSSP**. Наиболее сложную последовательность **SSPSP** обнаружили в соединении SFCA-II  $\text{Ca}_{2.46}\text{Fe}_{8.57}^{3+}\text{Fe}_{0.52}^{2+}\text{Al}_{5.45}\text{O}_{24}$  [65, 66], ее можно рассматривать как промежуточную между SFCA и SFCA-I [66].

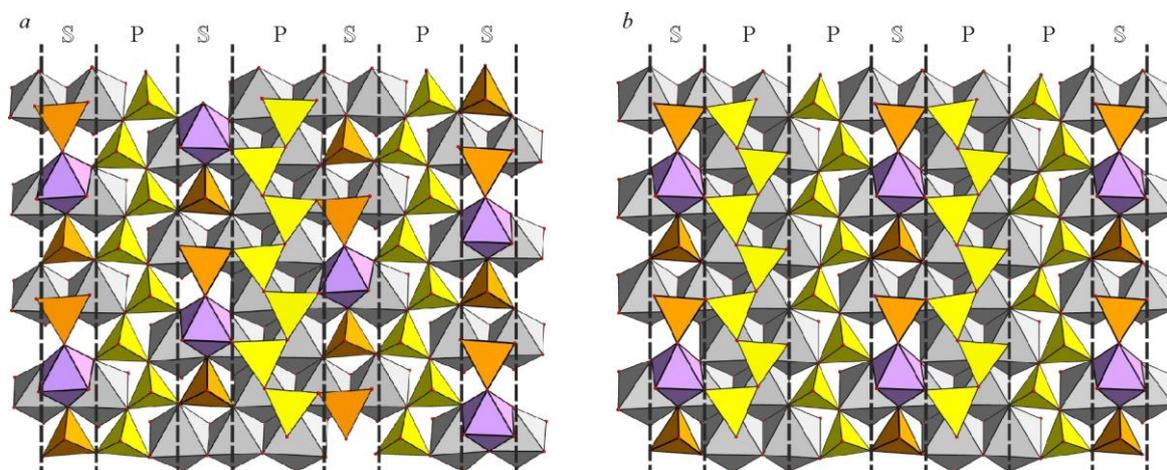
#### Взаимоотношения минералов со шпинелевыми модулями в природе

Шпинелевые модули входят в число наиболее распространенных для природных и синтетических соединений [15, 16, 57]. Следует отметить, что в ассоциации с ташелгитом  $\text{CaMgFe}^{2+}\text{Al}_9\text{O}_{16}(\text{OH})$  встречен минерал хибонит, относящийся к группе магнетоплюмбита, с идеализированной формулой  $\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$ , а также герцинит  $\text{Fe}^{2+}\text{Al}_2\text{O}_4$ , относящийся к надгруппе шпинели [1]. Особенно отмечался тот факт, что ташелгит не только нарастает, но и частично вырастает в герцинит и везувиан, а также находится в промежутках хибонит–везувиан–гранат–шпинелевых сростков. Тесное эпитаксиальное срастание минералов со шпинелевыми модулями, в частности, представителей группы магнетоплюмбита, надгруппы хегбомита и надгруппы шпинели, отмечалось и ранее [67–72]. Такое структурное родство в систематических работах В.В. Иванова и В.М. Таланова по изучению модулярного строения шпинелей и родственных фаз [24, 73, 74] предложено называть структурным синергизмом [75].

Тесное взаимоотношение между минералами группы шпинели, надгруппы хегбомита и надгруппы магнетоплюмбита (нежиловитом и ринманитом) показано на примере образцов из рудных метасоматитов Пелагонийского массива (Македония) [76]. Так, наблюдаются закономерные срастания цинковых шпинелидов и минералов надгруппы хегбомита, в которых последние всегда более поздние. В свою очередь минералы надгруппы хегбомита часто образуют тесные эпи-



**Рис. 10.** Общий вид кристаллической структуры ферро-нигерита-6N6S



**Рис. 11.** Представители группы сапфирина: собственно сапфирин с последовательностью модулей **SP** (a) и суринамит с последовательностью **SPP** (b)

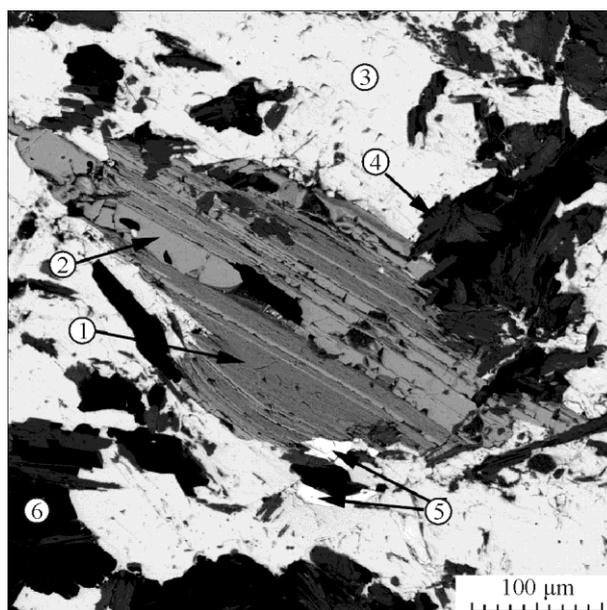


Рис. 12. Эпитаксиальное срастание цинковелесита-6N6S (1) с ринманитом (2) в барите (3) в ассоциации с цинкогидроксомитом (4), гаспаритом-(Ce) (5), кварцем (6). Образец 2018-5. Аншлиф, изображение в отраженных электронах

таксические и синтаксические срастания с нежиловитом, что обусловлено близостью параметра  $a$  элементарной ячейки этих минералов (5.74 Å для цинкогидроксомита-2N6S [77], 5.90 Å для цинковелесита-6N6S [78] и 5.85 Å для нежиловита [79]), а также соизмеримостью параметра  $c$  для цинковелесита-6N6S (55.87 Å) и нежиловита (22.81 Å). Цинковелесит-6N6S также образует тесные срастания (рис. 12) с ринманитом  $Mg_2Fe_4Zn_2Sb_2O_{14}(OH)_2$  [80], еще одним оксидом, структурно родственным по отношению к минералам надгруппы хегбомита. Эпитаксия этих минералов также обусловлена близостью параметра  $a$  элементарной ячейки (5.99 Å для ринманита, 5.90 Å для цинковелесита-6N6S), а также кратным значением параметра  $c$  для ринманита (9.35 Å) и цинковелесита-6N6S (55.87 Å).

## ВЫВОДЫ

Таким образом, повторно уточнена кристаллическая структура ташелгита и установлено, что, несмотря на повышение симметрии до ромбической пространственной группы  $P6am$  по сравнению с ранее полученными данными в рамках моноклинной пространственной группы  $Pc$ , основной мотив и характер распределения катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям сохраняются, хотя из-за меньшего числа независимых позиций они становятся менее упорядоченными. Кристаллическая структура ташелгита содержит модули шпинелевого типа, которые также широко распространены в природных и синтетических соединениях. При этом, гофрированные модули были встречены впервые.

Возникновение минерала ташелгита, характеризующегося сложной структурой, основу которой составляют шпинелевые модули, хорошо согласуется с ассоциирующими минералами, в частности магнетитом и герцинитом (структурный тип шпинели), а также хибонитом, структура которого также содержит шпинелевые модули. При этом отличительная особенность ташелгита – уникальный волнообразный изгиб шпинелевых модулей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда 20-77-10065 (уточнение кристаллической структуры ташелгита и модулярный анализ). Анализ взаимо-

отношений минералов со шпинелевыми модулями в природе выполнен в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7. Сравнение распределения катионов в моноклинной и ромбической модели структуры ташелгита выполнено в рамках Государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

Авторы благодарят Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова за обновление оборудования для научных исследований, использованного при выполнении работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. S.A. Ananyev, S.I. Konovalenko, R.K. Rastsvetaeva, S.M. Aksenov, N.V. Chukanov, A.N. Sapozhnikov, V.E. Zagorsky, A.A. Virus. Tashelgite,  $\text{CaMgFe}^{2+}\text{Al}_9\text{O}_{16}(\text{OH})$ , a new mineral species from calc-skarnoid in Gorny Shoria. *Geol. Ore Deposites*, **2011**, 53(8), 751–757. <https://doi.org/10.1134/s1075701511080022>
2. R.K. Rastsvetaeva, S.M. Aksenov, I.A. Verin. Crystal structure of complex natural aluminum magnesium calcium iron oxide. *Crystallogr. Rep.*, **2010**, 55(4), 563–568. <https://doi.org/10.1134/s106377451004005x>
3. R.K. Rastsvetaeva, S.M. Aksenov, N.V. Chukanov. Structure of the tashelgite mineral  $\text{Ca}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_2^{2+}\text{Al}_{18}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$  from Western Siberia: A new structure type. *Dokl. Chem.*, **2010**, 434(1), 233–236. <https://doi.org/10.1134/S0012500810090065>
4. A.L. Spek. Single-crystal structure validation with the program PLATON. *J. Appl. Crystallogr.*, **2003**, 36(1), 7–13. <https://doi.org/10.1107/s0021889802022112>
5. L. Palatinus, G. Chapuis. SUPERFLIP – a computer program for the solution of crystal structures by charge flipping in arbitrary dimensions. *J. Appl. Crystallogr.*, **2007**, 40(4), 786–790. <https://doi.org/10.1107/s0021889807029238>
6. V. Petříček, M. Dušek, L. Palatinus. Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.*, **2014**, 229(5), 345–352. <https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737>
7. F.C. Hawthorne, L. Ungaretti, R. Oberti. Site populations in minerals; terminology and presentation of results of crystal-structure refinement. *Can. Mineral.*, **1995**, 33(4), 907.
8. D. Altermatt, I.D. Brown. The automatic searching for chemical bonds in inorganic crystal structures. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1985**, 41(4), 240–244. <https://doi.org/10.1107/s0108768185002051>
9. N.E. Brese, M. O’Keeffe. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1991**, 47(2), 192–197. <https://doi.org/10.1107/s0108768190011041>
10. M.E. Matsnev, V.S. Rusakov. SpectrRelax: An application for Mössbauer spectra modeling and fitting. *AIP Conf. Proc.*, **2012**, 1489(1), 178–185. <https://doi.org/10.1063/1.4759488>
11. D.T. Sviridov, R.K. Sviridova, Yu.F. Smirnov. Opticheskie spektry ionov perekhodnykh metallov v kristallakh (Optical Spectra of Transition Metal Ions in Crystals). Moscow, Russia: Nauka, **1976**. (In Russ.)
12. A.N. Platonov, M.N. Taran, V.S. Balitskiy. Priroda okraski samotsvetov (The Nature of Gem Coloring). Moscow, Russia: Nedra, **1984**. (In Russ.)
13. A.I. Bakhtin. Porodoobrazuyushchie silikaty: opticheskie spektry, kristallohimiya, zakonomernosti okraski, tipomorfizm (Rock-Forming Silicates: Optical Spectra, Crystal Chemistry, Color Patterns, Typomorphism). Kazan, Russia: Kazan. Univ., **1985**. (In Russ.)
14. A.S. Marfunin. Vvedenie v fiziku mineralov (Introduction to Mineral Physics). Moscow, Russia: Nedra, **1974**. (In Russ.)
15. Modular Aspects of Minerals: EMU Notes in Mineralogy, Vol. 1 / Ed. S. Merlino. European Mineralogical Union, **1997**. <https://doi.org/10.1180/emu-notes.1>
16. G. Ferraris, E. Makovicky, S. Merlino. Crystallography of Modular Materials. Oxford University Press, **2008**. <https://doi.org/10.1093/acprof:oso/9780199545698.001.0001>
17. S.M. Aksenov, D.O. Charkin, A.M. Banaru, D.A. Banaru, S.N. Volkov, D.V. Deineko, A.N. Kuznetsov, R.K. Rastsvetaeva, N.V. Chukanov, B.B. Shkurskii, N.A. Yamnova. Modularity, polytypism, topology, and complexity of crystal structures of inorganic compounds (Review). *J. Struct. Chem.*, **2023**, 64(10), 1797–2028. <https://doi.org/10.1134/s0022476623100013>
18. F. Bosi, C. Biagioni, M. Pasero. Nomenclature and classification of the spinel supergroup. *Eur. J. Mineral.*, **2019**, 31(1), 183–192. <https://doi.org/10.1127/ejm/2019/0031-2788>
19. H. Müller-Buschbaum. The crystal chemistry of  $\text{AM}_2\text{O}_4$  oxometallates. *J. Alloys Compd.*, **2003**, 349(1–2), 49–104. [https://doi.org/10.1016/s0925-8388\(02\)00925-8](https://doi.org/10.1016/s0925-8388(02)00925-8)
20. J. Lima-de-Faria. The close packing in the classification of minerals. *Eur. J. Mineral.*, **2012**, 24(1), 163–169. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2011/0023-2159>
21. A. Umayahara, M. Nespolo. Derivative structures based on the sphere packing. *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.*, **2018**, 233(3–4), 179–203. <https://doi.org/10.1515/zkri-2017-2125>

22. C.-M. Sung, R.G. Burns. Crystal structural features of the olivine → spinel transition. *Phys. Chem. Miner.*, **1978**, 2(3), 177–197. <https://doi.org/10.1007/bf00308172>
23. B.G. Hyde, T.J. White, M. O’Keeffe, A.W.S. Johnson. Structures related to those of spinel and the β-phase, and a possible mechanism for the transformation olivine ↔ spinel. *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.*, **1982**, 160(1–4), 53–62. <https://doi.org/10.1524/zkri.1982.160.14.53>
24. V.V. Ivanov, V.M. Talanov. Combinatorial modular design of the structures of spinel-type phases. *Glass Phys. Chem.*, **2008**, 34(4), 401–435. <https://doi.org/10.1134/s1087659608040093>
25. K. Dornberger-Schiff. OD structures, – a game and a bit more. *Krist. Tech.*, **1979**, 14(9), 1027–1045. <https://doi.org/10.1002/crat.19790140903>
26. K. Dornberger-Schiff. *Lehrgang über OD-Strukturen*. Akademie-Verlag, **1966**.
27. H. Grell, K. Dornberger-Schiff. Symbols for OD groupoid families referring to OD structures (polytypes) consisting of more than one kind of layer. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1982**, 38(1), 49–54. <https://doi.org/10.1107/s0567739482000096>
28. K. Dornberger-Schiff. Geometrical properties of MDO polytypes and procedures for their derivation. I. General concept and applications to polytype families consisting of OD layers all of the same kind. *Acta Crystallogr., Sect. A*, **1982**, 38(4), 483–491. <https://doi.org/10.1107/s0567739482001041>
29. N. Tomioka, L. Bindi, T. Okuchi, M. Miyahara, T. Iitaka, Z. Li, T. Kawatsu, X. Xie, N. Purevjav, R. Tani, Y. Kodama. Poirierite, a dense metastable polymorph of magnesium iron silicate in shocked meteorites. *Commun. Earth Environ.*, **2021**, 2(1), 16. <https://doi.org/10.1038/s43247-020-00090-7>
30. N. Tomioka, T. Okuchi. A new high-pressure form of Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> highlighting diffusionless phase transitions of olivine. *Sci. Rep.*, **2017**, 7(1), 17351. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-17698-z>
31. S.V. Krivovichev. The principle of maximal simplicity for modular inorganic crystal structures. *Crystals*, **2021**, 11(12), 1472. <https://doi.org/10.3390/cryst11121472>
32. J.R. Smyth, T. Kawamoto. Wadsleyite II: A new high pressure hydrous phase in the peridotite-H<sub>2</sub>O system. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **1997**, 146(1–2), E9–E16. [https://doi.org/10.1016/s0012-821x\(96\)00230-0](https://doi.org/10.1016/s0012-821x(96)00230-0)
33. D. Holtstam, U. Hålenius. Nomenclature of the magnetoplumbite group. *Mineral. Mag.*, **2020**, 84(3), 376–380. <https://doi.org/10.1180/mgm.2020.20>
34. C. Ma. Hibonite-(Fe), (Fe,Mg)Al<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, a new alteration mineral from the Allende meteorite. *Am. Mineral.*, **2010**, 95(1), 188–191. <https://doi.org/10.2138/am.2010.3365>
35. K. Lv, Y. Zhu, L. Wang, Z. Chen, Z. Zhang, Y. Gao. Codoping Ti in low Co-containing hibonite achieving excellent optical properties for near-infrared reflective pigment applications. *Ceram. Int.*, **2023**, 49(5), 7387–7395. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.10.211>
36. I. Rus, R. Ianoș, R. Lazău, C. Păcurariu. New blue pigments based on Co<sup>2+</sup> and La<sup>3+</sup> doped hibonite for NIR-reflective coatings. *Mater. Today Chem.*, **2023**, 28, 101391. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2023.101391>
37. C. Gan, H. Zhang, H. Zhao, Y. Zhang, H. Liu. Effect of aggregate particle content on sintering and corrosion resistance of hibonite-cordierite saggars. *Ceram. Int.*, **2023**, 49(1), 907–917. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.09.065>
38. J. Li, E.A. Medina, J.K. Stalick, A.W. Sleight, M.A. Subramanian. Structural studies of CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, SrAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, La<sub>2/3+δ</sub>Al<sub>12-δ</sub>O<sub>19</sub>, and CaAl<sub>10</sub>NiTiO<sub>19</sub> with the hibonite structure; indications of an unusual type of ferroelectricity. *Z. Naturforsch., B*, **2016**, 71(5), 475–484. <https://doi.org/10.1515/znbn-2015-0224>
39. E.A. Medina, J. Li, M.A. Subramanian. Colored oxides with hibonite structure II: Structural and optical properties of CaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>-type pigments with chromophores based on Fe, Mn, Cr and Cu. *Prog. Solid State Chem.*, **2017**, 45–46, 9–29. <https://doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2017.02.002>
40. K. Kimura, M. Ohgaki, K. Tanaka, H. Morikawa, F. Marumo. Study of the bipyramidal site in magnetoplumbite-like compounds, SrM<sub>12</sub>O<sub>19</sub> (M = Al, Fe, Ga). *J. Solid State Chem.*, **1990**, 87(1), 186–194. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(90\)90081-8](https://doi.org/10.1016/0022-4596(90)90081-8)
41. B.A. Duell, J. Li, M.A. Subramanian. Hibonite blue: A new class of intense inorganic blue colorants. *ACS Omega*, **2019**, 4(26), 22114–22118. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03255>
42. C. Hejny, V. Kahlenberg, D. Schmidmair, M. Tribus, J. DeVilliers. β-Alumina-14H and β-alumina-21R: Two chromic Na<sub>2-δ</sub>(Al,Mg,Cr)<sub>17</sub>O<sub>25</sub> polysomes observed in slags from the production of low-carbon ferrochromium. *J. Solid State Chem.*, **2016**, 241, 70–78. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.05.038>
43. N. Daneu, A. Rečnik, T. Yamazaki, T. Dolenc. Structure and chemistry of (111) twin boundaries in MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel crystals from Mogok. *Phys. Chem. Miner.*, **2007**, 34(4), 233–247. <https://doi.org/10.1007/s00269-007-0142-1>
44. J.P. Boilot, G. Collin, P. Colomban, R. Comes. X-ray-scattering study of the fast-ion conductor β"-alumina. *Phys. Rev. B*, **1980**, 22(12), 5912–5923. <https://doi.org/10.1103/physrevb.22.5912>

45. D. Holtstam, B. Lindqvist, M. Johnsson, R. Norrestam. Zenzenite,  $Pb_3(Fe^{3+}, Mn^{3+})_4Mn^{4+}_3O_{15}$ , a new mineral species from Langban, Filipstad, Sweden. *Can. Mineral.*, **1991**, 29, 347.
46. N.V. Volkov, L.A. Solovyov, E.V. Eremin, K.A. Sablina, S.V. Misjul, M.S. Molokeev, A.I. Zaitsev, M.V. Gorev, A.F. Bovina, N.V. Mihashenok. Temperature-dependent features of  $Pb_3Mn_7O_{15}$  crystal structure. *Phys. B*, **2012**, 407(4), 689–693. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.11.058>
47. R. Stevens, J.G.P. Binner. Structure, properties and production of  $\beta$ -alumina. *J. Mater. Sci.*, **1984**, 19(3), 695–715. <https://doi.org/10.1007/bf00540440>
48. R.C. Pullar. Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Prog. Mater. Sci.*, **2012**, 57(7), 1191–1334. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2012.04.001>
49. D. Holtstam, R. Norrestam. Lindqvistite,  $Pb_2MeFe_{16}O_{27}$ , a novel hexagonal ferrite mineral from Jakobsberg, Filipstad, Sweden. *Am. Mineral.*, **1993**, 78, 1304.
50. E.V. Galuskin, I.O. Galuskina, R. Widmer, T. Armbruster. First natural hexaferrite with mixed  $\beta'''$ -ferrite ( $\beta$ -alumina) and magnetoplumbite structure from Jabel Harmun, Palestinian Autonomy. *Eur. J. Mineral.*, **2018**, 30(3), 559–567. <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2697>
51. P.B. Braun. The crystal structure of a new group of ferromagnetic compounds. *Philips Res. Rep.*, **1957**, 12, 491–548.
52. C. Delacotte, G.F.S. Whitehead, M.J. Pitcher, C.M. Robertson, P.M. Sharp, M.S. Dyer, J. Alaria, J.B. Clarridge, G.R. Darling, D.R. Allan, G. Winter, M.J. Rosseinsky. Structure determination and crystal chemistry of large repeat mixed-layer hexaferrites. *IUCrJ*, **2018**, 5(6), 681–698. <https://doi.org/10.1107/s2052252518011351>
53. T. Armbruster. Revised nomenclature of hogbomite, nigerite, and taaffeite minerals. *Eur. J. Mineral.*, **2002**, 14(2), 389–395. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-0389>
54. C. Hejny, T. Armbruster. Polysomatism in högbomite: The crystal structures of 10T, 12H, 14T, and 24R polysomes. *Am. Mineral.*, **2002**, 87(2–3), 277–292. <https://doi.org/10.2138/am-2002-2-309>
55. C. Hejny, E. Gnos, B. Grobety, T. Armbruster. Crystal chemistry of the polysome ferrohogbomite-2N<sub>2</sub>S, a long-known but newly defined mineral species. *Eur. J. Mineral.*, **2002**, 14(5), 957–967. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2002/0014-0957>
56. E.S. Grew, U. Hålenius, M. Pasero, J. Barbier. Recommended nomenclature for the sapphirine and surinamite groups (sapphirine supergroup). *Mineral. Mag.*, **2008**, 72(4), 839–876. <https://doi.org/10.1180/minmag.2008.072.4.839>
57. B.B. Zvyagin, S. Merlino. The pyroxene-spinel polysomatic system. *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.*, **2003**, 218(3), 210–220. <https://doi.org/10.1524/zkri.218.3.210.20747>
58. Modular features of sapphirine-type structures. *Z. Kristallogr. – Cryst. Mater.*, **1998**, 213(10), 513–521. <https://doi.org/10.1524/zkri.1998.213.10.513>
59. J. Barbier, B.G. Hyde. Structure of sapphirine: Its relation to the spinel, clinopyroxene and  $\beta$ -gallia structures. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, **1988**, 44(4), 373–377. <https://doi.org/10.1107/s0108768188003568>
60. W.G. Mumme, J.M.F. Clout, R.W. Gable. The crystal structure of SFCA-I,  $Ca_{3.18}Fe^{3+}_{14.66}Al_{1.34}Fe^{2+}_{0.82}O_{28}$ , a homologue of the aenigmatite structure type, and new crystal structure refinements of  $\beta$ -CFF,  $Ca_{2.99}Fe^{3+}_{14.30}Fe^{2+}_{0.55}O_{25}$  and Mg-free SFCA,  $Ca_{2.45}Fe^{3+}_{9.04}Al_{1.74}Fe^{2+}_{0.16}Si_{0.6}O_{20}$ . *Neues Jahrb. Mineral., Abh.*, **1998**, 173(1), 93–117. <https://doi.org/10.1127/njma/173/1998/93>
61. N.A.S. Webster, M.I. Pownceby, N.C. Wilson. Exploring the composition and structure of triclinic SFCA-I. *ISIJ Int.*, **2022**, 62(8), ISIJINT-2021-577. <https://doi.org/10.2355/isijinternational.isijint-2021-577>
62. K. Zöll, T. Manninger, V. Kahlenberg, H. Krüger, P. Tropper. Investigations on the crystal structure and the stability field of FCAM-I ( $Ca_3MgAl_6Fe_{10}O_{28}$ ), an iso-structure to SFCA-I. *Metall. Mater. Trans. B*, **2017**, 48(4), 2207–2221. <https://doi.org/10.1007/s11663-017-0988-7>
63. V. Kahlenberg, H. Krüger, V.S. Goettgens. Structural elucidation of triclinic and monoclinic SFCA-III – killing two birds with one stone. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.*, **2019**, 75(6), 1126–1136. <https://doi.org/10.1107/s2052520619014380>
64. K. Zöll, V. Kahlenberg, H. Krüger, P. Tropper. Investigations on FCAM-III ( $Ca_{2.38}Mg_{2.09}Fe_{3+10.61}Fe^{2+}_{1.59}Al_{9.33}O_{36}$ ): A new homologue of the aenigmatite structure-type in the system  $CaO$ – $MgO$ – $Fe_2O_3$ – $Al_2O_3$ . *J. Solid State Chem.*, **2018**, 258, 307–319. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2017.09.006>
65. W.G. Mumme, R.W. Gable. Crystal structures of monoclinic variants of two SFCA structure-types containing significant  $Fe^{2+}$ : crystal structure of monoclinic SFCA-II,  $Ca_{2.6}Fe^{3+}_{8.0}Fe^{2+}_{3.4}Al_4O_{24}$ ; and proposed crystal structure of monoclinic SFCA-I, ideally,  $Ca_2Fe^{2+}_8Fe^{3+}_8Al_4O_{28}$ . *Neues Jahrb. Mineral., Abh.*, **2018**, 195(2), 89–100. <https://doi.org/10.1127/njma/2018/0090>

66. V. Kahlenberg, H. Krüger, M. Tribus, B. Anwander. SFCA-II type  $\text{Ca}_{2.46}\text{Fe}^{3+}_{8.57}\text{Fe}^{2+}_{0.52}\text{Al}_{5.45}\text{O}_{24}$  – an improved structural model for an iron-ore sinter phase. *Mineral. Petrol.*, **2021**, *115*(1), 137–147. <https://doi.org/10.1007/s00710-020-00730-y>
67. N.V. Chukanov, S.S.Vorobei, V.N. Ermolaeva, D.A.Varlamov, P.Y. Plechov, S. Jančev, A.V. Bovkun. New data on chemical composition and vibrational spectra of magnetoplumbite-group minerals. *Geol. Ore Deposites*, **2019**, *61*(7), 637–646. <https://doi.org/10.1134/s1075701519070055>
68. V.N. Ermolaeva, D.A.Varlamov, S. Jančev, N.V. Chukanov. Spinel- and högbomite-supergroup minerals from sulfide-free endogenic Pb–Zn–Sb–As assemblage in the Pelagonian Massif, Republic of North Macedonia. *Geol. Ore Deposites*, **2019**, *61*(7), 628–636. <https://doi.org/10.1134/s1075701519070067>
69. T. Tsunogae, M. Santosh. Ti-free högbomite in spinel- and sapphirine-bearing Mg-Al rock from the Palghat-Cauvery shear zone system, Southern India. *Mineral. Mag.*, **2005**, *69*(6), 937–949. <https://doi.org/10.1180/0026461056960300>
70. P. Sengupta, M.M. Raith, V.I. Levitsky. Compositional characteristics and paragenetic relations of magnesi-högbomite in aluminous amphibolites from the Belomorian complex, Baltic Shield, Russia. *Am. Mineral.*, **2004**, *89*(5–6), 819–831. <https://doi.org/10.2138/am-2004-5-617>
71. P. Sengupta, U.K. Bhui, I. Braun, U. Dutta, D. Mukhopadhyay. Chemical substitutions, paragenetic relations, and physical conditions of formation of hogbomite in the Sittampundi layered anorthosite complex, South India. *Am. Mineral.*, **2009**, *94*(11–12), 1520–1534. <https://doi.org/10.2138/am.2009.3121>
72. V.V. Sharygin. A hibonite-spinel-corundum-hematite assemblage in plagioclase-clinopyroxene pyrometamorphic rocks, Hatrurim Basin, Israel: Mineral chemistry, genesis and formation temperatures. *Mineral. Mag.*, **2019**, *83*(1), 123–135. <https://doi.org/10.1180/mgm.2018.138>
73. V.M. Talanov, V.B. Shirokov. Atomic order in the spinel structure – a group-theoretical analysis. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Adv.*, **2014**, *70*(1), 49–63. <https://doi.org/10.1107/s2053273313027605>
74. V.V. Ivanov, V.M. Talanov. Principle of modular crystal structure. *Crystallogr. Rep.*, **2010**, *55*(3), 362–376. <https://doi.org/10.1134/s1063774510030028>
75. V.V. Ivanov, V.M. Talanov. Strukturnyi sinergizm v gibridnykh shpineloidakh (Structural Synergism in Hybrid Spineloids). *Sovrem. Naukoyemk. Tekhnol.*, **2014**, (10), 25–33. (In Russ.)
76. V.N. Ermolaeva, N.V. Chukanov, D.A.Varlamov, K.V.Van, S. Jančev. Epitaxial and syntactical intergrowth of structural related spinels, minerals of högbomite supergroup, nežilovite and rinmanite from Pelagonian massif, Makedonia. *Magmat. Earth Relat. Strategic Met. Deposits*, **2019**, *36*, 77–79.
77. N.V. Chukanov, S. Jančev, I.V. Pekov. The association of oxygen-bearing minerals of chalcophile elements in the orogenic zone related to the «mixed series» complex near Nežilovo, Republic of Macedonia. *Maced. J. Chem. Chem. Eng.*, **2015**, *34*(1), 115. <https://doi.org/10.20450/mjccce.2015.612>
78. N.V. Chukanov, M.G. Krzhizhanovskaya, S. Jančev, I.V. Pekov, D.A.Varlamov, J. Göttlicher, V.S. Rusakov, Y.S. Polekhovskiy, A.D. Chervonnyi, V.N. Ermolaeva. Zincovelesite- $6\text{N}_6\text{S}$ ,  $\text{Zn}_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Al}, \text{Ti})_8\text{O}_{15}(\text{OH})$ , a new högbomite-supergroup mineral from Jacupica mountains, Republic of Macedonia. *Mineral. Petrol.*, **2018**, *112*(5), 733–742. <https://doi.org/10.1007/s00710-018-0555-1>
79. V. Bermanec, D. Holtstam, D. Sturman, A.J. Criddle, M.E. Back, S. Scavnicar. Nezilovite, a new member of the magnetoplumbite group, and the crystal chemistry of magnetoplumbite and hibonite. *Can. Mineral.*, **1996**, *34*(6), 1287–1297.
80. D. Holtstam, K. Gatedal, K. Soderberg, R. Norrestam. Rinmanite,  $\text{Zn}_2\text{Sb}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_4\text{O}_{14}(\text{OH})_2$ , a new mineral species with a nolanite-type structure from the Garpenberg Norra Mine, Dalarna, Sweden. *Can. Mineral.*, **2001**, *39*(6), 1675–1683. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.39.6.1675>

## ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Таблица S1. Координаты атомов, кратность позиций ( $Q$ ), число уточняемых электронов в позиции ( $e_{\text{ref}}$ ), параметры атомных смещений ( $U_{\text{эКВ}}, \text{\AA}^2$ ) и состав позиций в структуре ташелгита

Позиция	Состав	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$Q$	$e_{\text{ref}}$	$U_{\text{эКВ}}$
M1	Al <sub>1.0</sub> (Fe <sup>3+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> ) <sub>0.1</sub>	0	0	0.5	2	14.56	0.0048(5)
M2	Al	-0.27913(10)	0.06222(7)	0	4		0.0051(4)
M3	Al	0.17269(10)	0.16811(7)	0	4		0.0046(4)
M4	Al <sub>1.0</sub> (Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> ) <sub>0.03</sub>	-0.13871(6)	0.03307(4)	0.2507(3)	8	13.91	0.0054(2)
M5	Al	-0.55527(10)	0.11584(7)	0.5	4		0.0043(4)
M6	Al	-0.41851(6)	0.08777(5)	0.2532(2)	8		0.0047(2)
M7	Al	0.03605(6)	0.20172(5)	0.2457(2)	8		0.0051(3)
M8	Al	0.30722(6)	0.13875(4)	0.2481(2)	8		0.0048(3)
M9	Al	-0.5	0	0.5	2		0.0039(6)
M10	Al	-0.22231(10)	-0.05175(7)	0	4		0.0046(4)
M11	Al <sub>0.97</sub> (Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> ) <sub>0.03</sub>	-0.05222(10)	0.11817(7)	0.5	4	13.07	0.0069(4)
T1	Fe <sup>2+</sup> <sub>0.59</sub> Mg <sub>0.33</sub> Mn <sub>1.0</sub>	0.03142(6)	0.07117(4)	0	4	21.33	0.0062(2)
T2	Fe <sup>2+</sup> <sub>0.57</sub> Mg <sub>0.43</sub>	0.30540(6)	0.01199(4)	0.5	4	20.01	0.0060(3)
T3	Fe <sup>2+</sup> <sub>0.45</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.01</sub> Mg <sub>0.54</sub>	0.13895(6)	0.09691(4)	0.5	4	18.47	0.0037(3)
T4	(Fe <sup>2+</sup> ,Fe <sup>3+</sup> ) <sub>0.37</sub> Mg <sub>0.63</sub>	0.41820(8)	0.03946(5)	0	4	17.24	0.0073(3)
T5	Al <sub>0.94</sub> Fe <sup>3+</sup> <sub>0.06</sub>	0.74257(9)	0.12877(6)	0.5	4	13.78	0.0052(4)
T6	Al	0.69947(10)	0.26637(7)	0.5	4		0.0049(4)
T7	Al	0.46890(10)	0.18001(6)	0	4		0.0045(4)
T8	Al	0.87511(10)	0.15915(6)	0	4		0.0046(4)
A1	Ca <sub>0.8</sub> Mg <sub>0.2</sub>	0.66625(7)	0.19550(5)	0	4	18.4	0.0054(3)
A2	Ca	0.37657(7)	0.25336(5)	0.5	4		0.0093(3)
OH1		0.8002(3)	0.20725(17)	0	4		0.0160(12)
O2		0.5099(2)	0.24846(16)	0	4		0.0086(10)
O3		0.7486(3)	0.20244(17)	0.5	4		0.0125(11)
O4		0.5533(2)	0.13633(17)	0	4		0.0070(10)
O5		0.7782(2)	0.31353(15)	0.5	4		0.0046(10)
OH6		0.0149(2)	0.25144(16)	0.5	4		0.0060(9)
O7		0.5500(2)	0.13621(15)	0.5	4		0.0059(10)
O8		0.5997(2)	0.03430(15)	0.5	4		0.0064(10)
O9		0.96538(16)	0.05876(11)	0.2791(5)	8		0.0095(7)
O10		0.0492(2)	0.14866(15)	0.5	4		0.0067(10)
O11		0.1112(3)	0.01611(16)	0.5	4		0.0098(11)
O12		0.1204(3)	0.01882(15)	0	4		0.0068(9)
O13		0.68819(16)	0.11143(11)	0.2420(5)	8		0.0072(6)
O14		0.2780(2)	0.18591(15)	0	4		0.0069(10)
O15		0.47698(16)	0.05708(11)	0.2741(6)	8		0.0078(7)
O16		0.6136(2)	0.03819(16)	0	4		0.0078(10)
O17		0.93030(15)	0.17152(10)	0.2586(5)	8		0.0064(6)
O18		0.3400(2)	0.09162(15)	0.5	4		0.0060(9)
O19		0.64442(14)	0.27751(10)	0.7573(5)	8		0.0077(6)
O20		0.20240(15)	0.10958(11)	0.2205(5)	8		0.0074(7)
O21		0.0665(2)	0.15226(14)	0	4		0.0052(9)
O22		0.41232(14)	0.16601(10)	0.2548(5)	8		0.0060(6)
O23		0.8359(2)	0.09004(15)	0.5	4		0.0080(10)
O24		0.3258(6)	0.08317(15)	0	4		0.0070(10)
O25		0.75734(14)	0.00731(10)	0.2202(5)	8		0.0055(6)
O26		0.8334(2)	0.08814(15)	0	4		0.0076(10)

Таблица S2. Анизотропные параметры атомных смещений ( $U_{ij}$ , Å<sup>2</sup>) в структуре ташелгита

Позиция	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
<b>M1</b>	0.0044(9)	0.0055(8)	0.0046(10)	0.0007(7)4	0	
<b>M2</b>	0.0058(7)	0.0050(7)	0.0044(8)	0.0005(5)	0	0
<b>M3</b>	0.0045(7)	0.0054(6)	0.0039(7)	0.0005(5)	0	0
<b>M4</b>	0.0063(4)	0.0059(4)	0.0041(5)	-0.0010(4)	-0.0008(4)	0.0002(4)
<b>M5</b>	0.0054(7)	0.0044(7)	0.0030(7)	-0.0005(5)	0	0
<b>M6</b>	0.0058(4)	0.0057(4)	0.0026(5)	0.0006(3)	-0.0001(4)	0.0003(4)
<b>M7</b>	0.0062(4)	0.0059(4)	0.0032(5)	-0.0005(4)	0.0002(4)	-0.0002(4)
<b>M8</b>	0.0058(4)	0.0059(4)	0.0056(4)	0.0029(5)	-0.0004(4)	-0.0002(4)
<b>M9</b>	0.0059(10)	0.0036(9)	0.0022(11)	-0.0002(8)	0	0
<b>M10</b>	0.0058(7)	0.0041(6)	0.0039(7)	-0.0004(5)	0	0
<b>M11</b>	0.0096(8)	0.0072(7)	0.0039(7)	-0.0014(5)	0	0
<b>T1</b>	0.0061(4)	0.0071(4)	0.0056(5)	0.0003(3)	0	0
<b>T2</b>	0.0063(4)	0.0070(4)	0.0049(5)	-0.0004(4)	0	0
<b>T3</b>	0.0056(5)	0.0037(4)	0.0019(5)	0.0005(3)	0	0
<b>T4</b>	0.0074(6)	0.0083(5)	0.0063(6)	-0.0006(4)	0	0
<b>T5</b>	0.0064(7)	0.0053(7)	0.0038(8)	0.0006(5)	0	0
<b>T6</b>	0.0066(7)	0.0047(6)	0.0033(7)	-0.0008(5)	0	0
<b>T7</b>	0.0056(7)	0.0051(6)	0.0030(8)	-0.0008(5)	0	0
<b>T8</b>	0.0056(7)	0.0049(6)	0.0033(8)	-0.0008(5)	0	0
<b>A1</b>	0.0066(4)	0.0031(4)	0.0064(5)	-0.0002(4)	0	0
<b>A2</b>	0.0072(4)	0.0072(4)	0.0135(6)	-0.0015(3)	0	0
<b>OH1</b>	0.013(2)	0.0078(18)	0.027(2)	0.0023(15)	0	0
<b>O2</b>	0.0161(19)	0.0046(14)	0.0052(17)	-	0	0
<b>O3</b>	0.0126(19)	0.0070(16)	0.018(2)	0.0020(15)	0	0
<b>O4</b>	0.0076(18)	0.0080(16)	0.0054(18)	0.0009(14)	0	0
<b>O5</b>	0.0039(79)	0.0086(17)	0.0011(17)	0.0026(13)	0	0
<b>OH6</b>	0.0031(16)	0.0102(16)	0.0048(16)	-	0	0
<b>O7</b>	0.0044(17)	0.0059(15)	0.0074(18)	0.0016(12)	0	0
<b>O8</b>	0.0085(18)	0.0049(15)	0.0058(18)	-	0	0
<b>O9</b>	0.0129(12)	0.0106(11)	0.0051(13)	0.0002(13)	0.0025(11)	-0.0004(9)
<b>O10</b>	0.0061(17)	0.0081(16)	0.0061(2)	0.0002(12)	0.0008(10)	0
<b>O11</b>	0.013(2)	0.0069(17)	0.0090(19)	-	0	0
<b>O12</b>	0.0071(16)	0.0070(15)	0.0062(17)	0.0006(12)	0	0
<b>O13</b>	0.00(1)	0.0075(10)	0.0054(12)	-	-0.0008(9)	-0.008(10)
<b>O14</b>	0.0107(19)	0.0043(15)	0.0056(18)	0.0003(13)	0	0
<b>O15</b>	0.0071(12)	0.0070(11)	0.0091(14)	0.0016(13)	0.0006(10)	0.0031(10)
<b>O16</b>	0.0079(18)	0.0114(17)	0.0039(18)	0.0009(9)	0	0
<b>O17</b>	0.0079(11)	0.0059(10)	0.0054(12)	0.0012(14)	0.0003(10)	-
<b>O18</b>	0.0074(17)	0.0066(16)	0.0040(17)	-0.0007(8)	0	0.0002(10)
<b>O19</b>	0.0073(11)	0.0099(10)	0.0060(12)	-	0	0
<b>O20</b>	0.0093(12)	0.0072(11)	0.0055(13)	0.0013(12)	0.0018(9)	0.0000(10)
<b>O21</b>	0.0050(16)	0.0035(14)	0.0070(18)	-0.0008(9)	-0.0005(9)	0.0007(9)
<b>O22</b>	0.0091(12)	0.0052(10)	0.0037(11)	0.0005(10)	0	0
<b>O23</b>	0.0103(18)	0.0078(16)	0.0058(19)	0.0013(11)	-0.0005(9)	0.0013(9)
				-	0	0

<b>O24</b>	0.0099(17)	0.0084(16)	0.0025(18)	0.0015(14) -	0	0
<b>O25</b>	0.0057(10)	0.0073(10)	0.0036(12)	0.0039(13) 0.0006(9)	0.0011(9)	0.0002(8)
<b>O26</b>	0.0112(18)	0.0044(15)	0.0072(18)	- 0.0004(14)	0	0