

**САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

На правах рукописи

Паниковровский Тарас Леонидович

КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ВЕЗУВИАНА

Специальность 25.00.05 – минералогия, кристаллография

Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-
минералогических наук

Научный руководитель:
проф. доктор геол.-мин. наук,
член-корр. РАН
С.В. Кривовичев

Санкт-Петербург
2019

Оглавление

Введение	7
Глава 1. Минералогическое, петрологическое и структурное многообразие минералов группы везувиана	12
1.1 Петрологическое разнообразие.....	13
1.1.2. Регионально метаморфические породы (известковые сланцы, вулканогенно-осадочные породы трапповой формации).....	13
1.1.3. Контактово-метасоматические породы (скарны, ахтарандитовые породы, родингиты, изменённые щелочные породы).....	13
1.2 Физические свойства и морфология.....	17
1.1.1. Форма выделений	18
1.1.2. Морфология кристаллов	19
1.1.3. Цвет и физические свойства	21
1.1.4. Оптические свойства	24
1.3. Кристаллохимическая характеристика	26
1.3.1. Общая формула	26
1.3.2. Вариации химического состава.....	27
1.3.3. Изоморфизм.....	34
1.3.4. Кристаллическая структура	35
1.3.5. Искажение полиэдров в структуре везувиана.....	37
1.3.6. Позиции протонов и водородные связи.....	38
1.3.7. Структурные разновидности	40
1.3.8. Структурная сложность везувиана.....	43
1.4. Везувиан как индикатор условий минералообразования.....	44
1.4.1. Зависимость симметрии от температуры образования	44
1.4.2. Зависимость химического состава от температуры	46
1.4.3. Взаимоотношения химического состава и симметрии МГВ.....	46
1.4.4. Зависимость параметров элементарной ячейки от химического состава	48
1.5. Валентное состояние железа в МГВ различного генезиса.....	49
1.6. Номенклатура	51
2. Глава 2. Методы исследования	53
2.1. Структура работы.....	55
2.2. Методика инструментальных исследований.....	56
2.2.2. Порошковая и монокристалльная дифрактометрия.....	56
2.2.3. Рентгеноспектральный микроанализ.....	57

2.2.4.	Дифференциальная сканирующая калориметрия.....	58
2.2.5.	Элементный (CHN) анализ	59
2.2.6.	Инфракрасная спектроскопия.....	59
2.2.7.	Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой.....	59
2.2.8.	Твердотельный ЯМР.....	59
2.2.9.	Оптическая поляризационная спектроскопия.....	60
2.2.10.	Иммерсионный анализ.....	60
2.2.11.	Мёссбауэровская спектроскопия.....	61
2.2.12.	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия.....	61
2.2.13.	Гониометрия	61
2.3.	Обработка и интерпретации данных	62
3.	Глава 3. Минералы группы везувиана.....	63
3.1.	Везувиан.....	63
3.1.1.	Общие сведения	64
3.1.2.	Нахождение и физические свойства	64
3.1.3.	Химический состав.....	66
3.1.4.	Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия	69
3.1.5.	Инфракрасная спектроскопия.....	70
3.1.6.	Твёрдотельный ядерный магнитный резонанс	76
3.1.7.	Порошковая рентгенография.....	80
3.1.8.	Мёссбауровская спектроскопия	81
3.1.9.	Фотоэлектронная спектроскопия	84
3.1.10.	Рентгеноструктурный анализ.....	84
3.2.	Вилуит (Вилуит) и борсодержащий везувиан	97
3.2.1.	Нахождение и физические свойства	98
3.2.2.	Химический состав.....	99
3.2.3.	Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия	100
3.2.4.	Инфракрасная спектроскопия.....	100
3.2.5.	Твердотельный ядерный магнитный резонанс	102
3.2.6.	Порошковая рентгенография.....	103
3.2.7.	Мёссбауровская спектроскопия	104
3.2.8.	Фотоэлектронная спектроскопия	105
3.2.9.	Рентгеноструктурный анализ	107
3.3.	Циприн и Си-содержащий везувиан.....	114

3.3.1.	Нахождение и физические свойства	114
3.3.2.	Химический состав.....	115
3.3.3.	Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия	115
3.3.4.	Инфракрасная спектроскопия.....	116
3.3.5.	Порошковая рентгенография.....	116
3.3.6.	Оптическая спектроскопия	117
3.3.7.	Рентгеноструктурный анализ	118
3.4.	Алюмовезувиан	120
3.4.1.	Нахождение и физические свойства	120
3.4.2.	Химический состав.....	121
3.4.3.	Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия	121
3.4.4.	Инфракрасная спектроскопия.....	122
3.4.5.	Твёрдотельный ядерный магнитный резонанс	123
3.4.6.	Порошковая рентгенография.....	124
3.4.7.	Рентгеноструктурный анализ	124
3.5.	Магнезиевезувиан	126
3.5.1.	Нахождение и физические свойства	127
3.5.2.	Химический состав.....	128
3.5.3.	Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия	128
3.5.4.	Инфракрасная спектроскопия.....	129
3.5.5.	Твёрдотельный ядерный магнитный резонанс	130
3.5.6.	Порошковая рентгенография.....	131
3.5.7.	Рентгеноструктурный анализ	131
3.6.	Фторвезувиан и F-содержащий везувиан	132
3.6.1.	Нахождение и физические свойства	133
3.6.2.	Химический состав.....	134
3.6.3.	Инфракрасная спектроскопия.....	134
3.6.4.	Рентгеноструктурный анализ	135
3.7.	Манганвезувиан.....	136
3.7.1.	Нахождение и физические свойства	137
3.7.2.	Химический состав.....	137
3.7.3.	Инфракрасная спектроскопия.....	138
3.7.4.	Рентгеноструктурный анализ	138
3.8.	Хунхеит	140

3.8.2.	Нахождение и физические свойства	140
3.8.3.	Химический состав	141
3.8.4.	Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия (ТГ и ДСК)	141
3.8.5.	Инфракрасная спектроскопия.....	142
3.8.6.	Мёссбауэровская спектроскопия.....	142
3.8.7.	Рентгеноструктурный анализ	143
3.9.	Манаевит-(Ce) и REE-содержащий везувиан	143
3.9.1.	Нахождение и физические свойства	144
3.9.2.	Химический состав.....	144
3.9.3.	Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия	145
3.9.4.	СНН анализ.....	146
3.9.5.	Инфракрасная спектроскопия.....	146
3.9.6.	Твёрдотельный ядерный магнитный резонанс	147
3.9.7.	Порошковая рентгенография.....	148
3.9.8.	Мёссбауэровская спектроскопия	148
3.9.9.	Рентгеноструктурный анализ	149
3.10.	Миланридерит	152
3.10.2.	Нахождение и физические свойства.....	152
3.10.3.	Химический состав	153
3.10.4.	Инфракрасная спектроскопия.....	153
3.10.5.	Мёссбауэровская спектроскопия	154
3.10.6.	Порошковая рентгенография	155
3.10.7.	Рентгеноструктурный анализ.....	155
Глава 4. Механизмы кооперативной кристаллохимической адаптации структуры везувиана как основа её гомеостаза		157
4.1.	Схемы изоморфизма	158
4.2.	Вхождение редкоземельных элементов в структуру везувиана	160
4.3.	Вхождение натрия в структуру везувиана	162
4.4.	Внедрение H_4O_4 групп в структуру везувиана	166
4.5.	Кооперативная адаптация X4A,B и Y3A,B пар позиций	169
4.6.	Механизм образования мероэдрических двойников	170
4.7.	Изменения в ИК-спектрах МГВ в зависимости от симметрии и состава.....	172
4.8.	Структурная эволюция везувиана из скарноидов Ковдорского массива	174
Основные результаты		177

Список литературы.....181

Введение

Актуальность темы. Минералы группы везувиана (МГВ) ввиду разнообразия формы и состава их кристаллов, минеральных парагенезисов и условий образования, а также высокой сложности их модульной структуры вызывают повышенный интерес специалистов по петрологии, минералогии и кристаллографии на протяжении более чем 200 лет (Pallas 1793; Klaproth 1797; Jannasch 1884; Прендель 1887; Wherry, Chapin 1908; Warren, Modell 1931; Курбатов 1946; Kononova V. A. 1960; Arem, Burnham 1969; Rucklidge et al. 1975; Fitzgerald et al. 1986b; Groat et al. 1992a, 1998; Armbruster et al. 2002; Panikorovskii et al. 2016). Наиболее характерными для МГВ являются кальций-силикатные контактово-метасоматические и регионально-метаморфические породы: скарны, родингиты, метагабброиды (Chatterjee 1962; Батиева и Бельков 1984; Groat et al. 1992a). Разнообразие геологических обстановок, в которых встречаются МГВ (Gnos, Armbruster 2006), объясняется высокой структурной стабильностью этих минералов, а уникальное явление «стержневого политипизма» (Armbruster, Gnos 2000b), приводящее к понижению их симметрии по схемам: $P4/nnc \rightarrow P4/n$ и $P4/nnc \rightarrow P4nc$, позволяет рассматривать данные минералы в качестве чувствительных индикаторов условий минералообразования.

Высокая изоморфная ёмкость и устойчивость структуры везувиана обуславливают его использование в качестве U-Pb геохронометра (Romer 1992) и матрицы для иммобилизации радионуклидов (Li et al. 2009; Elmi et al. 2011; Malczewski and Dziurawicz 2015; Xiaoyan et al. 2015). Синтетические аналоги везувиана (Ito, Arem 1970; Olesch 1979; Hochella et al. 1982) нашли применение в качестве адсорбентов, используемых, например, в устройствах промышленного удаления ржавчины (Wang et al. 2015; Liu 2016; Yang 2016). Для оптики представляют интерес волокнистые и игольчатые кристаллы МГВ, демонстрирующие ярко выраженные свойства световых проводников (Galuskin et al. 2007a; Panikorovskii et al. 2017c), а также нецентросимметричные $P4nc$ разновидности везувиана, обладающие нелинейно-оптическими свойствами (Ohkawa et al. 1992; Паникоровский и др. 2016с).

Помимо очевидных практических аспектов (использование рентгеноструктурных данных по МГВ для площадного или объемного «термодинамического картирования» месторождений), изучение кристаллохимических особенностей минералов этой группы расширяет представление о формировании модульных кристаллических структур, а также принципах релаксации напряжений в сложных структурах.

Цель работы. Исследование химического и структурного разнообразия МГВ с помощью современных физико-химических методов изучения вещества, включая рентгеноструктурный анализ, твердотельный ЯМР, дифференциальную сканирующую калориметрию, Мёссбауэровскую, фотоэлектронную и ИК-спектроскопию, с целью разработки современной классификации МГВ и расширения представлений об устройстве, механизмах образования, перспективах синтеза и использования соединений со сложными модульными структурами.

Задачи исследования:

1. Минералогическая и кристаллохимическая характеристика редких и необычных разновидностей МГВ, а также получение новых сведений об их типоморфных особенностях;
2. Расширение представлений о малоизученных схемах гетеровалентного изоморфизма в МГВ;
3. Получение сведений о структурной устойчивости МГВ; выявление закономерностей компенсации напряжений, возникающих в результате катионного упорядочения в низкотемпературных разновидностях МГВ;
4. Систематизация информации по кристаллическим структурам МГВ и сравнение полученных результатов с теоретическими расчетами деформаций в координационных полиэдрах.

Объекты и методы исследования. Фактическую основу диссертации составляет систематическая коллекция минералов группы везувиана (170 образцов) из различных месторождений России и других стран, включающая в себя образцы из коллекций Минералогического музея СПбГУ (Санкт-Петербург), минералогического музея им. А.Е. Ферсмана (Москва), минералогического музея Силезского университета (Катовице) и музея геологии и минералогии им. И. В. Белькова ГИ КНЦ РАН (Апатиты), а также личных коллекций А.А. Агаханова (Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН), А.А. Антонова (СПбГУ), Е.В. Белогуб (ИМ УрО РАН), С.Н. Бритвина (СПбГУ), Е.В. Галускина (Силезский университет), Ю.В. Ерохина (ИГГ УрО РАН), В.Ю. Карпенко, М.М. Моисеева (Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН), И.В. Пекова (МГУ), Н.В. Чуканова (ИПХФ РАН) и В.Н. Яковенчука (ФИЦ КНЦ РАН).

Рентгеноструктурный (Agilent Technologies Excalibur Eos, STOE IPDS, Bruker APEX II и Bruker APEX DUO) и рентгенофазовый (Bruker Phaser D2) анализы, инфракрасная спектроскопия (Bruker Vertex 70), дифференциальная сканирующая калориметрия (NETZSCH STA 449 F3) и определение оптических (поляризационный микроскоп ЛОМО)

свойств МГВ были выполнены на оборудовании РЦ «Рентгенодифракционные методы исследования» и кафедры Кристаллографии СПбГУ. Детальное изучение элементного состава МГВ методами электроннозондового микроанализа было выполнено на оборудовании ресурсного центра «Геомодель» СПбГУ (Hitachi S-3400N), ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского (CamScan MX2500S), Геологического института ФИЦ КНЦ РАН (Cameca MS-46) и Варшавского государственного университета (Cameca SX100). Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой проведена в РАЦ «Механобр Инжиниринг Аналит» (iCAP 6300). Исследование образцов методом фотоэлектронной спектроскопии (Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi) производилось в РЦ «Физические методы исследования поверхности» СПбГУ. Мёссбауэровские спектры (WissEl) были измерены на оборудовании Физического факультета МГУ. Исследование образцов методами твердотельного ЯМР (Bruker Advance III 400 WB) осуществлялось в РЦ «Магнитно-резонансные методы исследования» СПбГУ.

Научная новизна. Детальное исследование кристаллохимии 170 образцов МГВ комплексом вышеперечисленных методов позволило пополнить группу везувиана новыми членами: циприном (Panikorovskii et al. 2017b), магнизовезувианом (Panikorovskii et al. 2017c), алюмовезувианом (Panikorovskii et al. 2017a), миланридеритом (Chukanov et al., 2019) и манаевитом-(Ce) (Moiseev et al., 2019). Впервые для МГВ описана схема замещения $Ca^{2+} + Si^{4+} \leftrightarrow REE^{3+} + Al^{3+}$. Установлены максимальные пределы замещения по схеме $(H_2O_4)^{4-} \leftrightarrow (SiO_4)^{4-}$ в изолированных тетраэдрических позициях. Описаны механизмы вхождения натрия в кристаллическую структуру МГВ. Детально рассмотрен механизм компенсации структурных напряжений путем вхождения редкоземельных элементов в структуру везувиана и упорядочения катионов в тетрагонально-пирамидальной и октаэдрической координациях.

Практическая значимость. Результаты уточнения кристаллических структур МГВ (параметры элементарной ячейки, координаты атомов, межатомные расстояния), а также соответствующие порошковые дифрактограммы, включены в базы структурных и порошковых данных ICSD, AMCSD и PDF. Полученный комплекс сведений существенно расширяет данные по кристаллохимии МГВ и используется для разработки актуальной номенклатуры этой группы минералов. Полученные сведения о структурной устойчивости и пределах изоморфных замещений могут быть полезны при моделировании процессов минералообразования и создании новых функциональных материалов на основе везувиана. Материалы диссертации могут быть использованы для точного определения видовой принадлежности и температуры кристаллизации конкретных образцов МГВ при петрографических и топоминералогических исследованиях.

Защищаемые положения:

1. Ключевую роль в многообразии группы везувиана играет тетрагонально-пирамидальная позиция Y1, в которой могут доминировать Fe³⁺ (везувиан), Fe²⁺ (фторвезувиан и хонхеит), Mg²⁺ (магнезиовезувиан, виллюит), Mn³⁺ (манганвезувиан), Al³⁺ (алюмовезувиан) и Cu²⁺ (циприн).
2. Вхождение редкоземельных элементов в позиции кальция (X3 и X4) в структуре везувиана компенсируется замещением кремния на алюминий в ортосиликатных тетраэдрах Z1O₄ и Z2O₄ и/или замещением алюминия на магний в октаэдрических позициях Y2 и Y3 по схемам $Z_{1,2}Si^{4+} + X_{3,4}Ca^{2+} \leftrightarrow Z_{1,2}Al^{3+} + X_{3,4}REE^{3+}$ и $Y_{1,2}Al^{3+} + X_{3,4}Ca^{2+} \leftrightarrow Y_{2,3}Mg^{2+} + X_{3,4}REE^{3+}$, со значительным увеличением объёма элементарной ячейки.
3. Полиэдрический объём октаэдров Y3A,B каркаса структуры взаимосвязан с размерами координационных полиэдров X4A,B, Y1A,B канальных позиций путем кооперативной кристаллохимической адаптации.
4. Увеличение роли O11–H1...O7 связи в структуре низкосимметричных образцов по сравнению с высокосимметричными МГВ ведет к возрастанию интенсивности полос поглощения A–C (область 3590 – 3670 см⁻¹) в ИК спектрах.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Фёдоровских научных сессиях (Санкт-Петербург, 2012, 2014, 2016); международной конференции «Минералы как перспективные материалы III» (Кировск, 2013); III международной конференции «Кристаллогенезис и минералогия» (Новосибирск, 2013); конференциях студенческого научного общества ИНЗ СПбГУ (Санкт-Петербург, 2013, 2014, 2015, 2016); 21-м и 22-м конгрессах Международной минералогической ассоциации (Йоханнесбург, 2014; Мельбурн, 2018); 8-й Европейской конференции по минералогии и спектроскопии (Рим, 2015); XIII, XIV, XV, XVI Всероссийских Ферсмановских научных сессиях (Апатиты, 2016, 2017, 2018, 2019); VIII и IX Национальной кристаллохимической конференции (Суздаль, 2016, 2018); 2-й Европейской минералогической конференции (Римини, 2016), Юбилейном съезде Российского минералогического общества «200 лет РМО» (Санкт-Петербург, 2017) и 10-ом симпозиуме молодых учёных «Силезия 2017» (Забже, 2017).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 28 работ, в том числе 12 статей в реферируемых научных журналах из списка ВАК (7 из них включены в международные системы цитирования Scopus и Web of Science) и 17 тезисов докладов на российских и международных конференциях.

Объём и структура работы. Диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения и списка литературы. Работа общим объёмом 288 страниц включает 135 рисунков, 20 таблиц, 63 приложения и список литературы из 226 работ отечественных и зарубежных авторов. Во введении даётся общая характеристика работы. В главе 1 приведена общая кристаллохимическая характеристика структурного типа везувиана, даётся описание трёх структурных (симметричных) разновидностей везувиана и их особенностей, а также сведения о типоморфизме МГВ. В главе 2 описаны объекты и методики экспериментальных исследований. В главе 3 приведены данные по кристаллохимии изученных МГВ и обсуждаются результаты спектроскопических исследований. Глава 4 посвящена анализу деформаций координационных полиэдров в структурах низкотемпературных разновидностей МГВ.

Благодарности. Диссертация выполнена на кафедре кристаллографии Института наук о Земле СПбГУ под руководством доктора геол.-мин. наук, члена-кор. РАН С.В. Кривовичева при финансовой поддержке государственного контракта № 16.518.11.7096, гранта РНФ 14-17-0071, Гранта Президента РФ для молодых кандидатов наук МК-3296.2015.5, внутреннего гранта СПбГУ 3.38.136.2014, а также стипендии Правительства РФ (2015-2016 г.). На разных этапах проведения работы автору помогали Е.Ю. Авдонцева, А.А. Агаханов, С.М. Аксенов, Г.Ф. Анастасенко, А.А. Антонов, А.В. Базай, Г.В. Бархударова, Е.В. Белогуб, С.Н. Бритвин, О.Г. Бубнова, Н.С. Власенко, У. Галениус, Е.В. Галускин, И.О. Галускина, М.Е. Генералов, О.С. Грунский, В.В. Гуржий, П. Дзержановский, Ю.В. Ерохин, А.А. Золотарев мл., Г.Ю. Иванюк, В.Ю. Карпенко, А.С. Мазур, М.М. Моисеев, Д.В. Спиридонова, Г.Л. Старова, И.В. Пеков, Н.В. Платонова, А.П. Чернятьева, Н.В. Чуканов, В.В. Шиловских и В.Н. Яковенчук, которым автор выражает самую искреннюю признательность. Кроме того, автор благодарит библиотеку СПбГУ за возможность свободного доступа к актуальной литературе и особо подчеркивает, что данная работа была бы невозможна без понимания и поддержки со стороны всех сотрудников кафедры кристаллографии и ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ, а также Ольги, Сергея, Вии, Аглаи и Остапа Паникоровских.

Глава 1. Минералогическое, петрологическое и структурное многообразие минералов группы везувиана

Вопреки стараниям многих исследователей, везувиан продолжает хранить свои тайны на протяжении вот уже двух веков (Arem 1973). Своё название минерал получил по имени вулкана Везувия, в застывшей лаве которого впервые были найдены его буровато-зелёные кристаллы (Werner 1795). Исследование кристаллической структуры везувиана (Warren, Modell 1931) показало её высокую сложность и модульный характер. Широкое распространение везувиана (рисунок 1) в различной геологической обстановке обуславливает его петрологическую значимость (Deer et al. 1962), а исследования структурных вариаций минерала показали возможность использования его в качестве чувствительного индикатора *PT*-условий образования породы (Gnos, Armbruster 2006).

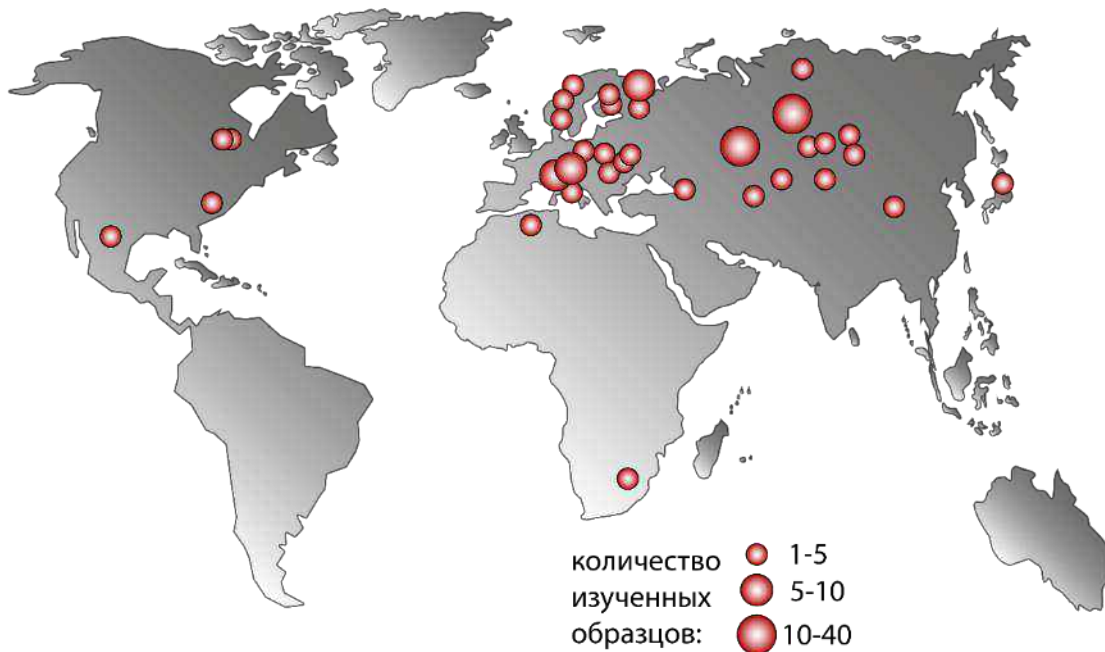


Рисунок 1. География и число исследованных в данной работе образцов везувиана.

Высокая температура кристаллизации породы приводит к образованию высоко-симметричной разновидности везувиана (пространственная группа $P4/nnc$), в то время как низкотемпературные минеральные ассоциации включают везувиан с симметрией $P4/n$ и $P4nc$ (Allen, Burnham 1992). Значительное разнообразие геологических условий и, как следствие, химического состава минералов группы везувиана (МГВ), изученных в данной работе, позволили не только расширить сведения о их типохимизме и типоморфизме, но и пополнить эту группу тремя новыми видами: циприном (Panikorovskii et al. 2017b), магниезувианом (Panikorovskii et al. 2017c) и алюмозувианом (Panikorovskii et al. 2017a).

1.1 Петрологическое разнообразие

МГВ встречаются в породах, различных как по типу генезиса (вулканического, гидротермального, метаморфического), так и по химическому составу (кислому, среднему, основному и ультраосновному). Минералы этой группы никогда не встречаются в первичных породах, всегда являясь продуктом их метасоматического изменения.

1.1.2. Регионально метаморфические породы (известковые сланцы, вулканогенно-осадочные породы трапповой формации)

Везувиан является типичным минералом известковых сланцев, подвергшихся региональному метаморфизму зеленосланцевой фации, которые широко распространены, в частности, в Западных Альпах (Chatterjee 1962; Trommsdorff 1968). Температуру образования этих пород, сложенных везувианом, эпидотом, гроссуляром, пренитом, кальцитом, хлоритом и доломитом, можно оценить в 300–500 °С (Gnos, Armbruster 2006). Более высокотемпературная минеральная ассоциация (> 500 °С) включает, помимо везувиана, волластонит, монтичеллит, гранаты ряда гроссуляр-андрадит, мелилит, кварц, кальцит, диопсид, шпинель, плагиоклаз и цоизит (Keusen 1972; Stalder, Aufdenblatten 1995; Gnos, Armbruster 2006).

1.1.3. Контактново-метасоматические породы (скарны, ахтарандитовые породы, родингиты, изменённые щелочные породы)

Среди контактно-метаморфических пород особенно широким видовым разнообразием МГВ характеризуются ахтарандитовые породы вилюйской трапповой формации (рисунок 2), образовавшиеся на контакте раннепалеозойских мергелей и разновозрастных (260–100 млн. лет) интрузивов габброидного состава (Олейников 1979; Kravchinsky et al. 2002). Помимо собственно везувиана, здесь встречаются хлорсодержащий везувиан, кремнедефицитный везувиан, вилюит и кремнедефицитный вилюит (Galuskin et al. 2003b; Panikorovskii et al. 2016). По мнению Е.В. Галускина (Galuskin 2005), столь широкое разнообразие МГВ связано с многостадийностью образования ахтарандитовых пород, а Э.М. Спиридонов и его соавторы (Спиридонов et al. 2000) полагают, что кремнедефицитные разновидности везувиана могли образоваться в этих породах в ходе их регионального метаморфизма в условиях пренит-пумпеллитовой фации.

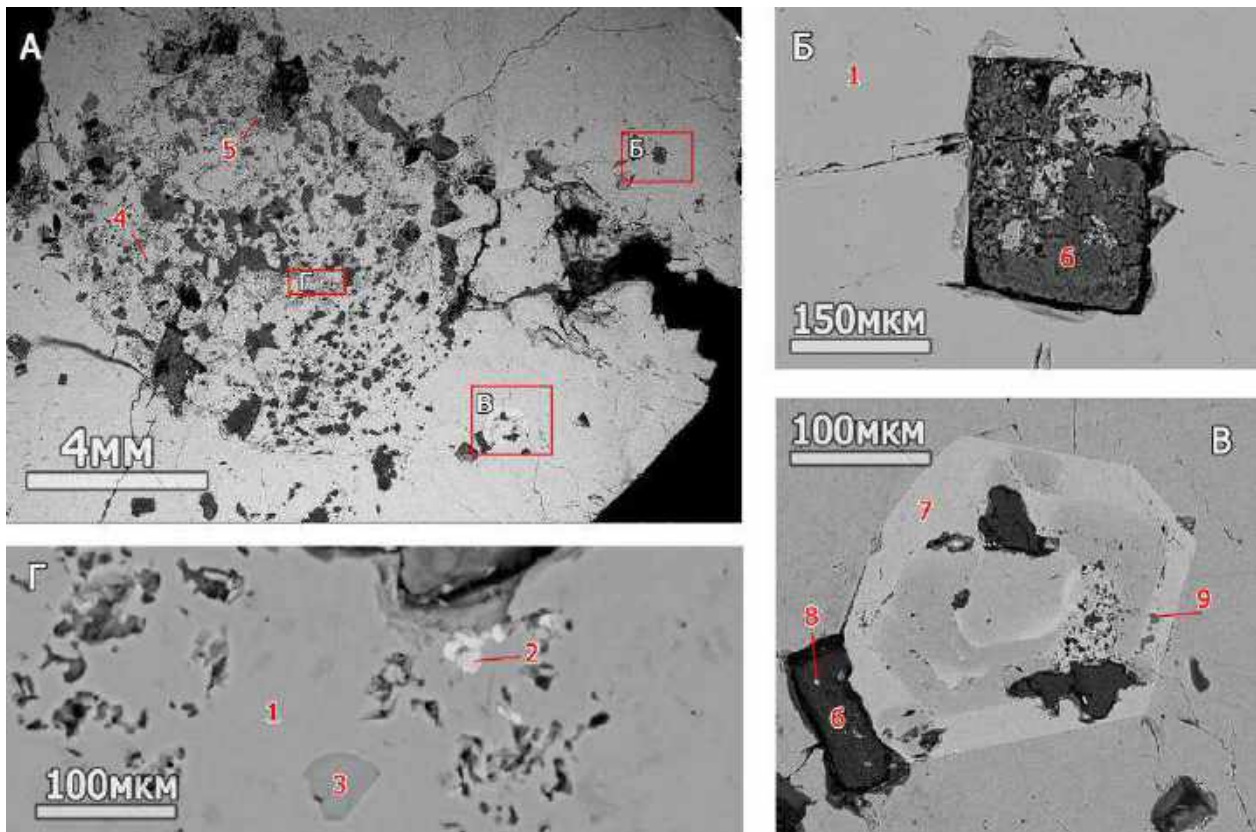


Рисунок 2. BSE-изображения сечения (001) кристалла виллюита: общий вид (А); призматические псевдоморфозы монтмориллонита по гелениту в виллюите (Б); включения зонального гроссуляра с вкраплениями неизвестного минерала из группы канкринита (Б'); включения гётита и кальцита (Г). 1 – виллюит, 2 – гётит, 3 – кальцит, 4 – диопсид, 5 – пирит, 6 – монтмориллонит, 7 – Ti-содержащий зональный гроссуляр, 8 – апатит, 9 – неизвестный минерал из группы канкринита. Образец Г.В. Бархударовой.

Наиболее эффектные образцы МГВ относятся к родингитам – известково-силикатным метасоматическим породам, сформировавшимся на контакте с серпентинизированными базитовыми интрузиями (основная масса родингитов имеет жильный характер и образуется в процессе серпентинизации гипербазитов по дайковой серии, в основном «диабазового состава»). В России такие породы широко распространены на Урале (Кокшаров 1853; Фёдоров 1890; Sjögren 1895; Кашинский 1909; Курбатов 1914, 1922, 1924, 1925a, 1925b; Курбатов and Солодовникова 1923; Падалка 1932; Антонов 2003; Ерохин 2009), а из зарубежных месторождений следует упомянуть Асбестос в Квебеке (Allen 1985; Fitzgerald et al. 1986b); Джорджтаун в Калифорнии (Allen 1985; Valley et al. 1985; Phillips et al. 1987) и Хиндубагх в Пакистане (Allen, Burnham 1992). Нередко в родингитовых толщах встречаются породы, практически нацело состоящие из везувиана: везувианит, калифорнит или везувиановый жад (Kunz 1903; Clarke, Steiger 1905).



Рисунок 3. Многогранные кристаллы низкотемпературного везувиана из родингитов Карманкульского кордона, Южный Урал (А, обр. № 21155 МФ) и Баженовского месторождения, Средний Урал (Б, В, обр. №79478 МФ А.А. Агаханова). 1 – кальцит, 2 – везувиан, 3 – клинохлор, 4 – магнетит.

В пустотах родингитов (ранние родингиты массивные, кавернозные родингиты с красивыми кристаллами являются результатом более поздней перекристаллизации) встречаются хорошо образованные кристаллы МГВ (рисунок 3) в характерной ассоциации с хлоритом, кальцитом, пренитом, диопсидом и гроссуляром (Курбатов 1914; Корнетова et al. 1986). Для такого парагенезиса, сформировавшегося при 250–450 °С (Allen, Burnham 1992; Кривовичев и др. 2013), характерны низкосимметричные разновидности МГВ: $P4/n$ и $P4nc$. Типичной чертой химического состава везувиана из родингитов является отсутствие в нём фтора, бора и редкоземельных элементов, поэтому кристаллохимические формулы таких образцов обычно хорошо рассчитываются на 147 зарядов (Groat 1988).

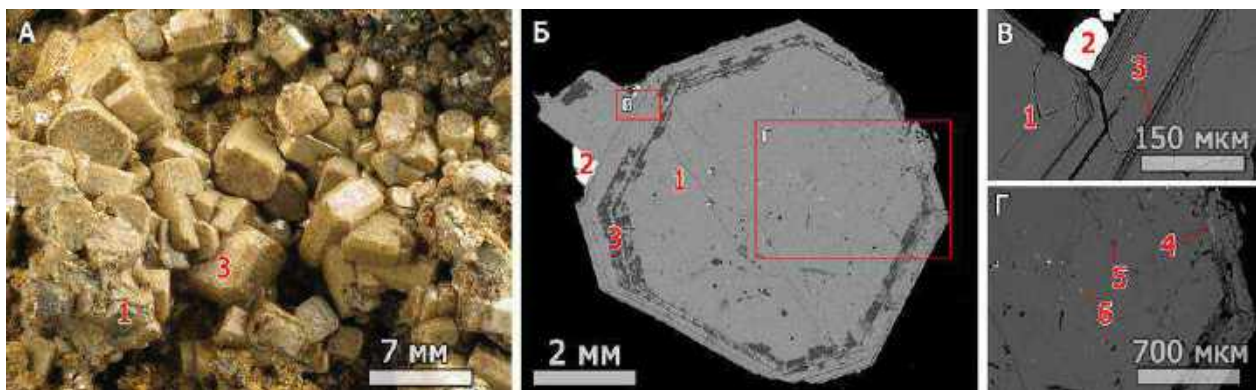


Рисунок 4. Везувиан в «хлоритовой рубашке» из скарнов Гукунваары, Финляндия (обр. №16908 МФ): общий вид (А); BSE-изображение сечения (001) одного из кристаллов (Б); тонкая полизональность из-за включений хлорита (В); включения флюорита, диопсида и минерала группы нигерита (Г). 1 – везувиан, 2 – сфалерит, 3 – клинохлор, 4 – флюорит, 5 – Na-содержащий диопсид, 6 – минерал группы нигерита.

В скарнах МГВ обычно находятся в ассоциации с гроссуляром и/или андрадитом, эпидотом–(клино)цоизитом, кальцитом, диопсидом, скаполитом и клиногумитом. Иногда

по везувиану активно развивается хлорит (рисунок 4). Температура образования МГВ в скарнах оценивается в 400–800 °С (Allen, Burnham 1992).

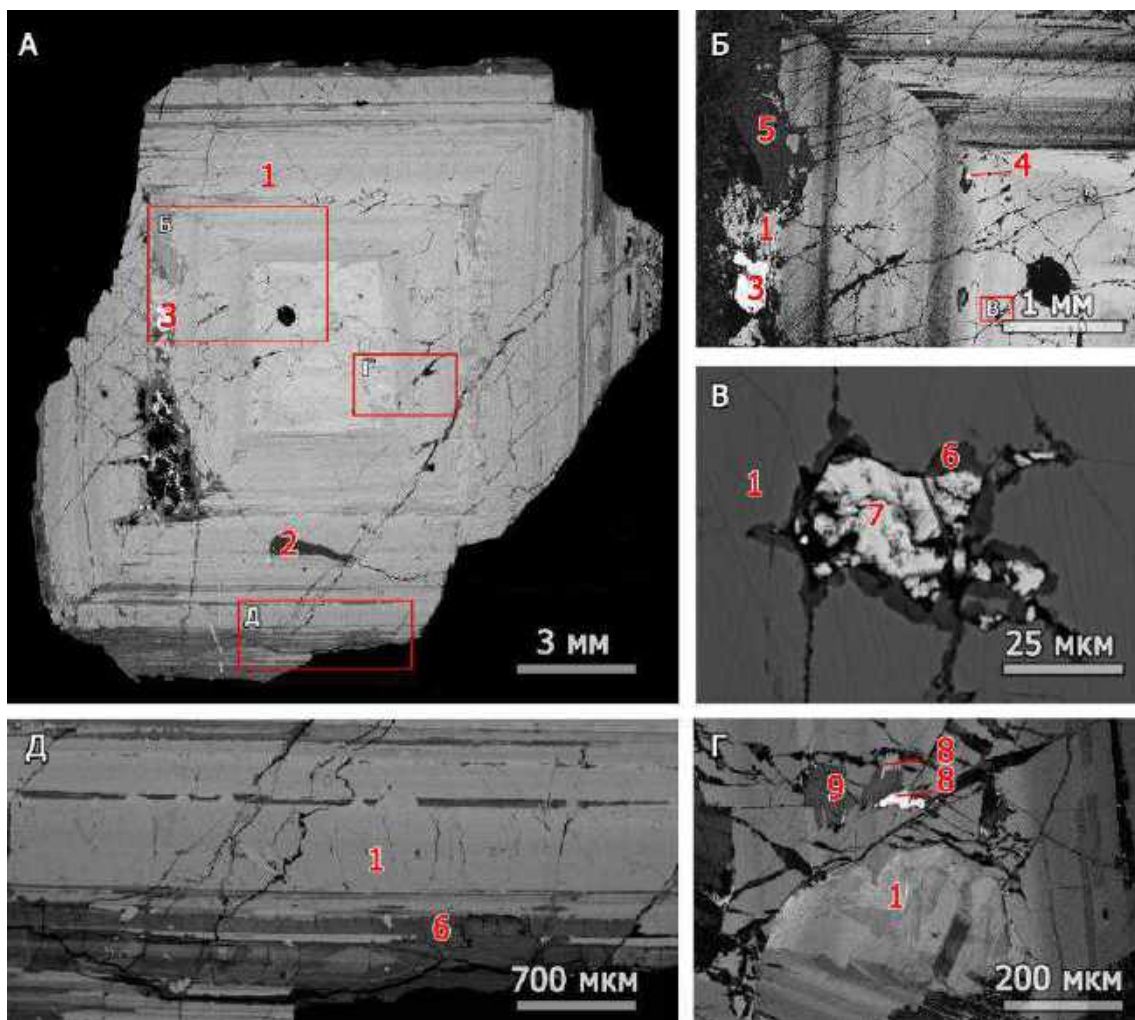


Рисунок 5. Метамиктный Th-REE-содержащий везувиан из щелочного массива Даху-Унур, Тыва (обр. № 62632 МФ): BSE-изображение сечения (001) одного из кристаллов (А); включение «обычного» везувиана в Th-REE-содержащем везувиане (Б); включение неизвестного редкоземельного фторкарбоната в Th-REE-содержащем везувиане (В); несколько генераций везувиана в трещинах его Th-REE-разновидности (Г); вростки диопсида в Th-REE-содержащем везувиане (Д). 1 – Th-REE-содержащий везувиан, 2 – альбит, 3 – гётит, 4 – пирит, 5 – «обычный» везувиан, 6 – REE-содержащий эпидот, 7 – неизвестный фторкарбонат PZE, 8 – Ca-дефицитный, богатый железом везувиан; 9 – цоизит.

Находки МГВ в измененных щелочных породах достаточно редки, но практически всегда отличаются кристаллохимическим разнообразием. На территории России описана метамиктная разновидность Th-содержащего везувиана (до 2.00 мас. % ThO₂) из щелочного пегматита фойдолитового массива Даху-Унур в Тыве (Kononova 1960), причём абсолютный возраст этого массива 402–420 млн. лет также был определён с помощью U-Pb изотопного датирования везувиана (Жуков et al. 1961). Кристаллы Th-содержащего везувиана имеют тонкую полизональность с широкими вариациями химического состава отдельных зон

(рисунок 5): содержание REE_2O_3 варьирует от нуля до 17 мас. %, FeO – от нуля до 15 мас. %. Подобные разновидности везувиана с содержанием REE_2O_3 до 21 мас. % описаны в нефелиновых сиенитах п-ва Севард на Аляске (Himmelberg, Miller 1980) и на месторождении Сан-Бенито в Калифорнии (Crook, Oswald 1979; Fitzgerald et al. 1987).

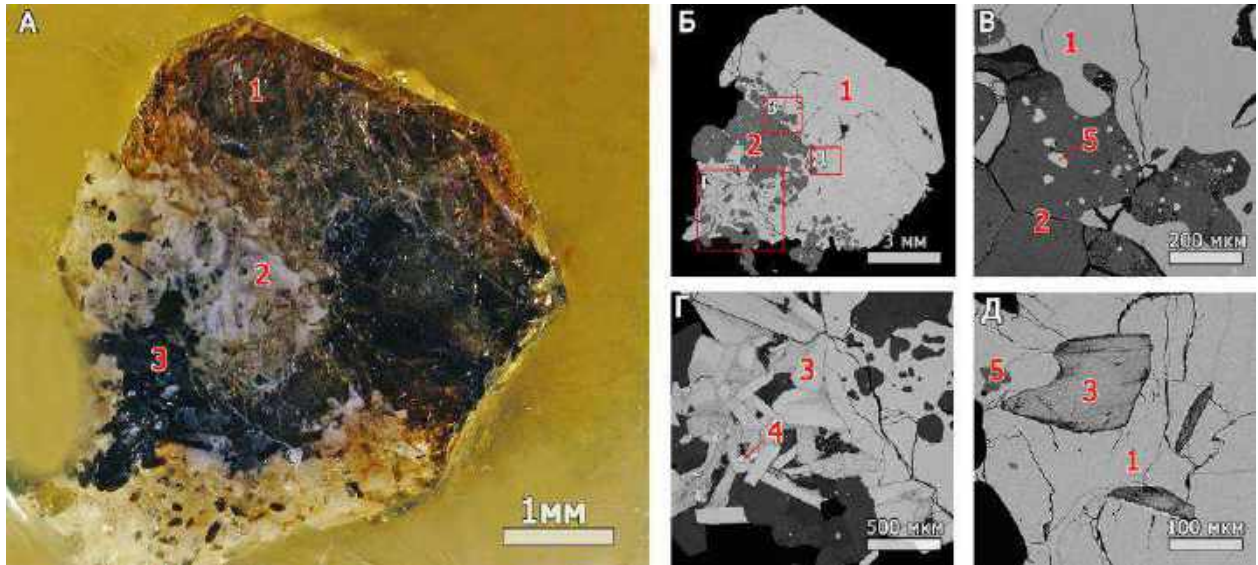


Рисунок 6. Na-содержащий везувиан из щелочных габброидов Западных Кейв, Кольский п-ов (обр. № 50578 МФ): фотография (А) и BSE-изображение (Б) сечения (001) одного из кристаллов; включения пренита в плагиоклазе из сростаний с везувианом (В); агрегаты биотита с включениями фторапатита (Г); включения биотита в везувиане (Д). 1 – везувиан, 2 – плагиоклаз (№20-22), 3 – биотит, 4 – фторапатит, 5 – пренит.

Обогащённая Na разновидность везувиана описана в щелочных породах Западных Кейв на Кольском полуострове (Чумаков et al. 1948; Батиева and Бельков 1984; Батиева et al. 1987). В этих породах везувиан приурочен к амфиболизированным габброидам, которые под воздействием высоконатриевых щелочных флюидов, отщеплённых от щелочных гранитов и/или нефелиновых сиенитов Сахарйокского массива, были превращены в нефелино-микроклино-флогопито-плагиоклазо-клинопироксеновые метасоматиты. Везувиан образует короткопризматические пойкилобласты желтовато-коричневого цвета (рисунок 6), центральная часть которых заполнена включениями Na-Al-содержащего диопсида, флогопита, апатита и альбита (Паниковровский et al. 2016b).

1.2 Физические свойства и морфология

Морфология и физические свойств минералов группы везувиана закономерно изменяются в зависимости от особенностей химического состава, PT условий образования и скорости роста.

1.1.1. Форма выделений

Везувиан кристаллизуется в тетрагональной сингонии. Его крупные кристаллы столбчатого (рисунок 7А) или призматического (рисунок 7Б) облика обычно находятся в пустотах известковых скарнов и родингитов. Иногда минерал встречается в виде вторичных скрытокристаллических масс (обычно в смеси с хлоритом), замещающих первичный везувиан (рисунок 7В) или другие ассоциирующие минералы, в частности, гроссуляр. Довольно редки находки везувиана дипирамидального (рисунок 7Г) габитуса, кристаллы которого при этом встречаются в различных по генезису породах (Курбатов 1946; Eldjarn et al. 2005). Игольчатые формы МГВ (рисунок 7Д), формирующиеся в сравнительно низкотемпературных условиях, известны для фторвезувиана (Britvin et al. 2003), магнезиевезувиана (Panikorovskii et al. 2017c) и собственно везувиана (Horváth, Gault 1990).

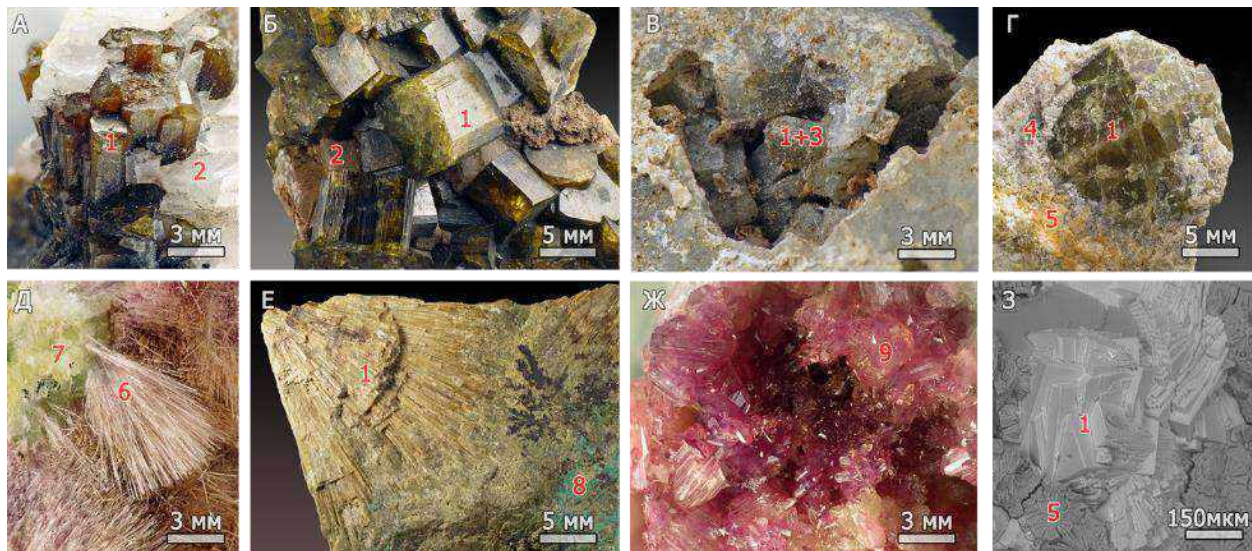


Рисунок 7. Форма выделений везувиана: столбчатые кристаллы везувиана из Люппико, Карелия (А, обр. № 189/12409 МС); призматические кристаллы везувиана из Кристиансанд, Норвегия (Б, обр. № 14001 МФ); псевдоморфозы хлорита и вторичного везувиана по первичному везувиану из Хирата, Япония (В, обр. И.В. Пекова); дипирамидальные кристаллы везувиана из Ландфол, Норвегия (Г, обр. Е.В. Галускина); игольчатые кристаллы голотипного магнезиевезувиана из Туйдо, Македония (Д, обр. № 59783 МФ); радиально-лучистые агрегаты везувиана из Ак-Чагыл, Казахстан (Е, обр. № 38476 МФ); щетка голотипного алюмовезувиана на диопсиде из Джефри майн, Канада (Ж, обр. Н.В. Чуканова); расщепленные кристаллы Si-дефицитного везувиана с берега р. Виллой (З, обр. Е.В. Галускина). 1 – везувиан, 2 – кальцит, 3 – клинохлор, 4 – кварц, 5 – монтмориллонит, 6 – магнезиевезувиан, 7 – гроссуляр, 8 – малахит, 9 – алюмовезувиан.

Иногда везувиан можно встретить в виде плотных радиально-лучистых агрегатов (рисунок 7Е). В родингитах весьма распространён везувиан в виде сплошных щёток

(рисунок 7Ж). Также описаны расщеплённые формы везувиана (рисунок 7З), приводящие к образованию сферокристаллов (Galuskin 2005).

1.1.2. Морфология кристаллов

Форма кристаллов МГВ является чувствительным индикатором, позволяющим оценить условия их образования без проведения дополнительных инструментальных исследований. Изучению морфологии везувиана посвящено множество работ XIX – начала XX веков (Кокшаров 1853; Zepharowich 1864; Курбатов 1914, 1922, 1924, 1925a, 1925b; Курбатов and Солодовникова 1923), авторами которых установлены 103 простые формы его кристаллов (по мнению С.М. Курбатова (Курбатов 1946), только 53 из них могут считаться достоверными). По нашим наблюдениям, наиболее часто габитус кристаллов МГВ определяется шестью простыми формами: $\{100\}$, $\{001\}$, $\{110\}$, $\{111\}$, $\{131\}$ и $\{011\}$.

Кристаллы высокотемпературных МГВ имеют характерный короткопризматический или дипирамидальный облик (рисунок 8А,Б), нередко близкий к изометричному (Ляхович 1954). Отличительными признаками таких везувианов служат простая форма кристаллов (рисунок 9А) с гранями призм $\{100\}$ и $\{110\}$, дипирамид $\{111\}$ и $\{101\}$ и базопинакоида $\{001\}$ (Goldschmidt 1918; Barth 1963; Анненкова et al. 1972), наличие значительного количества F или B в составе (Куражковская et al. 2003), а также высокая симметрия структуры $P4/nnc$ (Galuskin et al. 2003a). Редким исключением многогранного высокотемпературного везувиана являются изометричные кристаллы из окрестностей вулкана Везувий (рисунок 9Б).

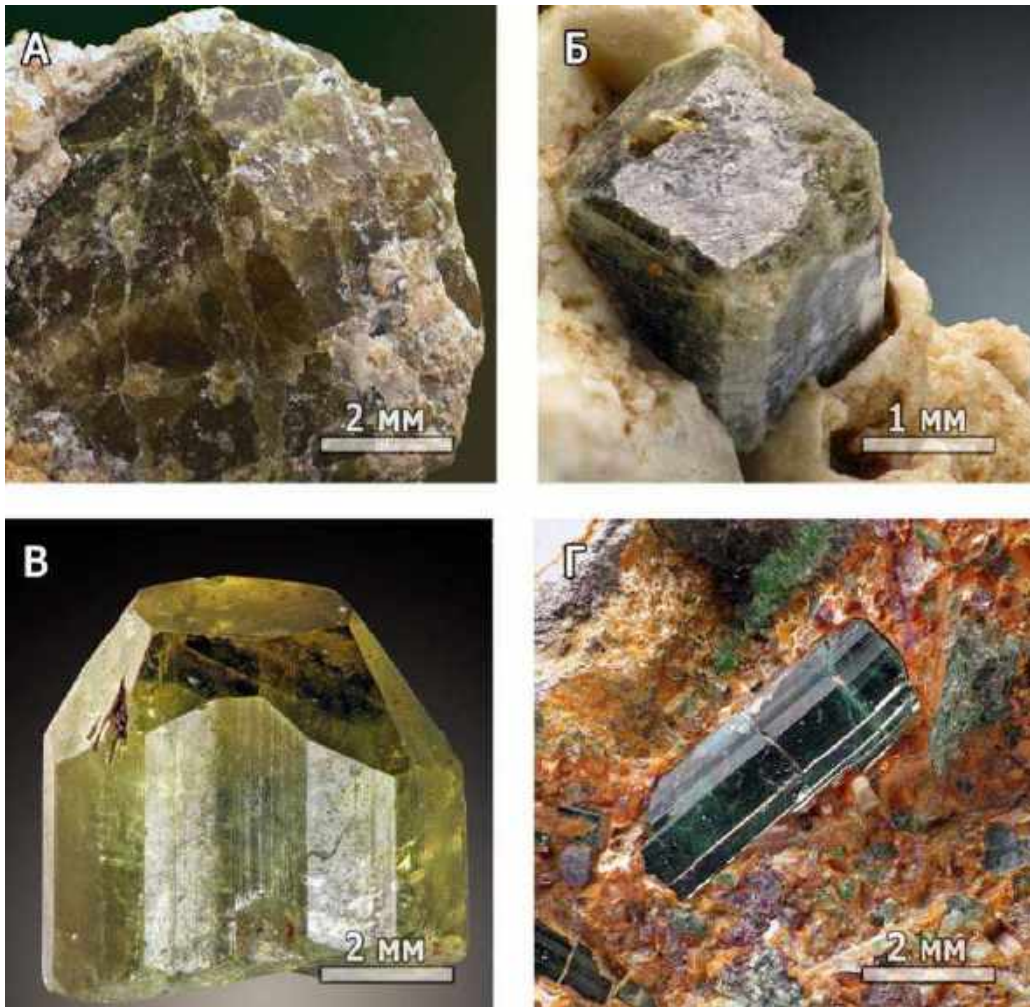


Рисунок 8. Дипирамидальные кристалл борсодержащего везувиана из скарна Ландфол, Норвегия (А, обр. Е.В. Галускина); призматический кристалл виллюита в ахтарандитите Виллюя (Б, обр. Е.В. Галускина); ростовая штриховка на гранях призм кристалла везувиана из Поляковского рудника, Южный Урал (В, обр. № 32801 МФ); призматические кристаллы Sr-содержащего везувиана из Ключевского рудника, Средний Урал (Г, обр. № 55291 МФ).

Кристаллы низкотемпературных представителей МГВ характеризуются большим количеством граней, наличием ростовой штриховки на призматических гранях (рисунок 8В,Г), а также различием типов природной огранки (Gnos, Armbruster 2006). На рисунке 9В,Г показаны наиболее общие простые формы, характерные для низкотемпературного везувиана Баженовского месторождения на Урале и месторождения Весселс в ЮАР: призмы $\{110\}$, $\{100\}$, $\{120\}$ дипирамиды $\{121\}$, $\{131\}$, $\{122\}$, $\{221\}$ и базопинакоид $\{001\}$. Особенным разнообразием форм огранки отличаются образцы уральских везувианов, подробно исследованные в гониометрических работах С.М. Курбатова. Согласно его данным, эти кристаллы несут грани 31 простой формы. Также следует отметить, что кристаллы низкотемпературных МГВ практически всегда имеют характерную ростовую штриховку на гранях основных призм $\{110\}$ и $\{100\}$ (см. рисунки 8 и 9).

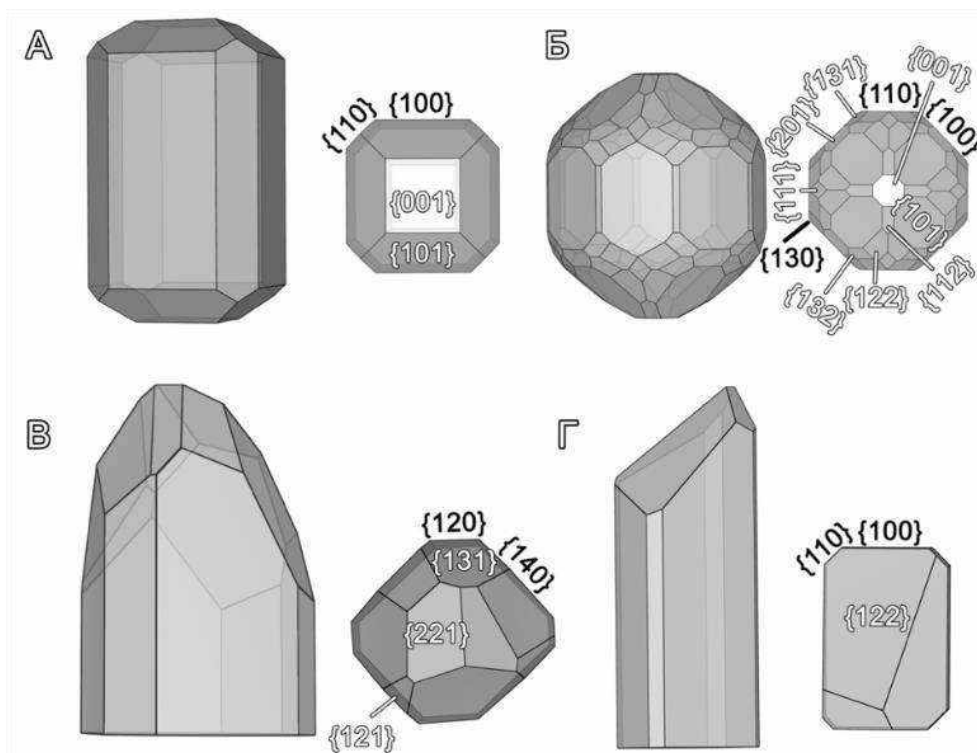


Рисунок 9. Облик кристаллов везувиана Шишимской горы, р. Виллой, А, по Кокшарову, (Кокшаров 1853), вулкана Везувий, Б, по (Zepharowich 1864), Баженовского месторождения (В, наши данные), а также циприна из Весселса, ЮАР (Г, наши данные). Черным цветом подписаны грани призмы, параллельных проекции, белым – все остальные грани. Простые формы кристаллов Баженовского месторождения и Весселс получены с использованием механического гониометра и камеры на дифрактометре Xcalibur EOS.

1.1.3. Цвет и физические свойства

Окраска МГВ в зависимости от примесей варьирует в широких пределах от бесцветной, жёлтой, красной и зелёной разных оттенков до тёмно-коричневой и чёрной (рисунок 10). Наиболее значимое влияние на окраску везувиана оказывают железо, титан, хром, медь, марганец и сера (рисунок 11). Исследование оптических спектров поглощения Cr-содержащего везувиана (Платонов et al. 1993; Hålenius 2000) показало, что этот хромофор придаёт везувиану изумрудно-зеленый цвет, что полностью согласуется с нашими данными (рисунки 10А и 11А).

В работах (Dyrek et al. 1992; Platonov et al. 1995; Hålenius et al. 2016; Panikorovskii et al. 2017b) рассмотрены причины появления голубой окраски Cu-содержащего везувиана, – действительно, голубой цвет везувиана из Сауланда в Норвегии (рисунок 10Б) и других мест связан присутствием двухвалентной меди (рисунок 11Б). Марганец окрашивает везувиан в яркий пурпурный цвет (рисунок 103), так что даже Cu-доминантный циприн из

месторождений Н'чванинг III и Весселс в ЮАР имеет не голубую, а лиловую окраску (см. рисунок 11Б). Богатые двухвалентным железом и титаном образцы окрашены в чёрный или коричневый цвет (рисунки 10Е,Ж,И; 11В,Г), тогда как для везувиана, содержащего Fe^{3+} (рис. 10Д), характерна зелёная окраска различных оттенков (Manning 1968; Manning and Tricker 1975). Везувиан с низким содержанием железа (до 1 мас. %) при отсутствии других хромофоров оказывается бесцветным (рисунок 10В), а образцы с высоким содержанием сульфитной серы (степень окисления определена по фотоэлектронному спектру) – жёлтыми (рисунки 10Г и 11Д).



Рисунок 10. Вариации окраски везувиана в зависимости от химического состава: изумрудно-зелёный Cr-содержащий везувиан из Джоржтауна, США (А, обр. № 51073 МФ) (а); голубой Cu-содержащий везувиан из Сауланда, Норвегия (Б, обр. № 15377 МФ); прозрачный безжелезистый везувиан из Асбестос, Канада (В, обр. № 70026 МФ); жёлтый S-содержащий везувиан из Тироля, Италия (Г, обр. №202/14107 МС); желтовато-зелёный везувиан из Мирсаетера, Норвегия (Д, обр. № 60211 МФ); бурый титанистый везувиан из Ковдорского массива (Е, обр. М.М. Моисеева); чёрный везувиан из Ойто, Япония (Ж, обр. № 54541 МФ); розовый Mn-содержащий везувиан из Джефри-Майн (З, обр. И.В. Пекова); желтовато-коричневый везувиан из Монте-Розы, Италия (и, обр. № 31407 МФ).

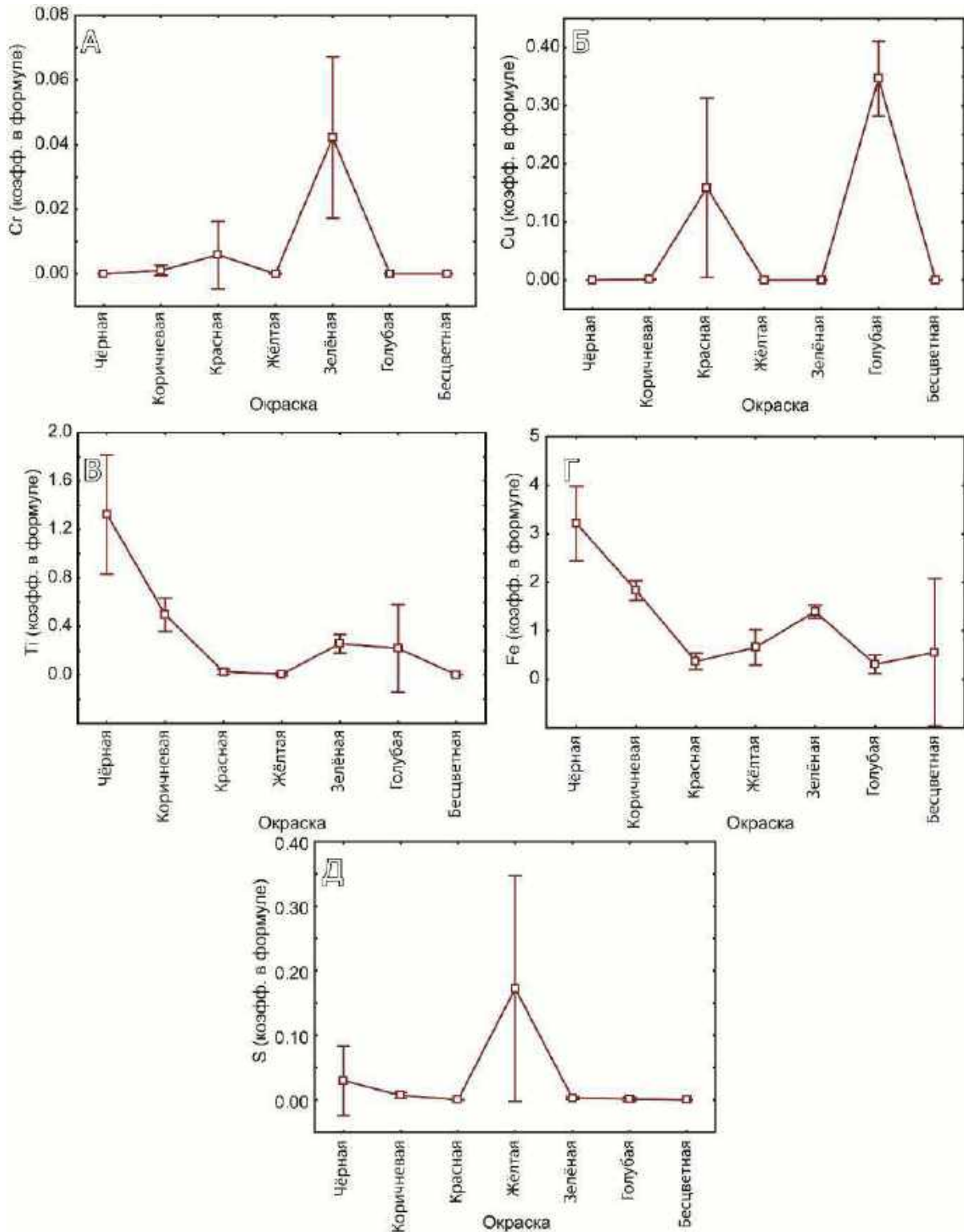


Рисунок 11. Окраска везувиана в зависимости от содержания Cr (А), Cu (Б), Ti (В), Fe (Г) и S (Д).

Соответственно, цвет черты МГВ варьируется от белого (для светлоокрашенных образцов) до бурого (для тёмноокрашенных разновидностей). Большинство образцов имеют стеклянный (кристаллы) или шелковистый блеск (волокнистые агрегаты), который

становится смолистым у метамиктных разновидностей. Чаще всего зёрна МГВ полупрозрачны или же только просвечивают в тонких сколах.

Твёрдость МГВ по Моосу лежит в пределах от 5 до 6.5. Хрупкость возрастает с увеличением пористости и числа гидрогранатовых дефектов в структуре (Galuskin et al. 2003b, 2007b, Panikorovskii et al. 2016, 2017e). Плотность линейно возрастает с увеличением содержания *REE*, Ti и Fe от 3.30 до 4.05 г/см³. Излом неровный до раковистого. Спайность отсутствует. Иногда проявляется отдельность по (100). Мероэдрические двойники, типичные для манганвезувиана (Armbruster et al. 2002) и магнезиевезувиана (Panikorovskii et al. 2017c), для собственно везувиана очень редки (Паникоровский et al. 2016d). Везувиан медленно растворяется в концентрированной плавиковой кислоте. При быстром нагреве свыше 1000 °С превращается в стекло.

1.1.4. Оптические свойства

Оптические свойства МГВ приведены в таблице 1. В шлифах эти минералы легко диагностируются благодаря высокому рельефу и очень слабому двупреломлению (обычны бледно-серые тона интерференции). Плеохроизм обычно слабо проявлен, хотя для МГВ с высоким содержанием Mn, Fe и/или Ti характерен сильный плеохроизм от жёлтого до коричневого.

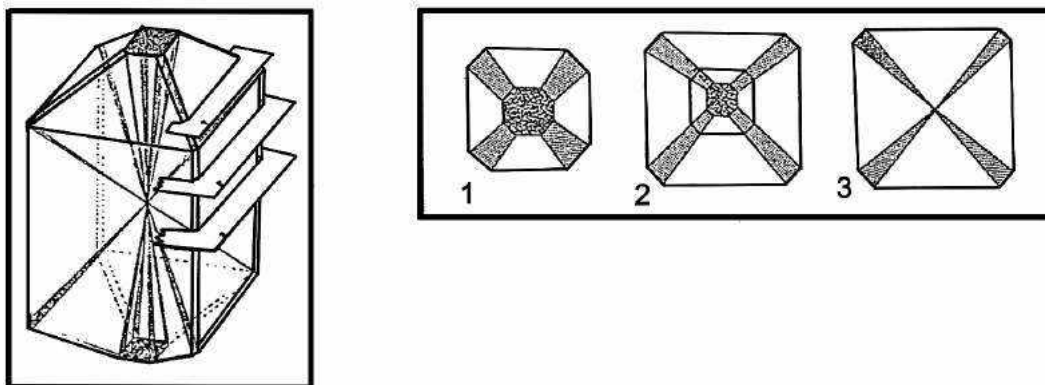


Рисунок 12. Различные сечения секториально-зонального кристалла вилюита по Д.Е. Арему (Arem 1970).

Несмотря на тетрагональную симметрию, МГВ нередко демонстрируют аномальную двусосность, которая особенно характерна для высокотемпературных фаз. Л.А. Гроат (Groat 1988), Р.О. Прендель (Прендель 1887) и В.В. Ляхович (Ляхович 1955) обращают внимание на зональное строение кристаллов вилюита, в которых внешние зоны обнаруживают тонкую осцилляционную зональность и имеют $2V$ 30-35 °, вне зависимости от сектора нарастания граней.

Таблица 1. Оптические свойства минералов группы везувиана по (Deer et al. 1982; Groat et al. 1998; Armbruster et al. 2002; Britvin et al. 2003; Panikorovskii et al. 2017b, 2017a, 2017c).

Минерал	n_o	n_e	δ	Дисперсия оптических осей	Оптический знак
везувиан	1.700-1.746	1.703-1.752	0.001-0.009	сильная	(-)
виллюит	1.721	1.725	0.004	сильная	(+)
фторвезувиан	1.702	1.699	0.003	сильная	(-)
манганвезувиан	1.735-1.727	1.724-1.716	0.012	сильная	(-)
магнезиовезувиан	1.725	1.721	0.04	сильная	(-)
циприн	1.744	1.732	0.012	сильная	(-)
алюмовезувиан	1.725	1.722	0.003	сильная	(-)

В диссертации Д.Е. Арема (Arem 1970) рассмотрена модель секториальной зональности оптических свойств в виллюите и везувиане (рисунок 12). В таких кристаллах различные секторы демонстрируют неодинаковое двупреломление вдоль [001] с вариациями угла $2V$ в пределах $0-65^\circ$. Аномальную двуосность также обнаруживают образцы богатого фтором везувиана из Питкяранты в Карелии (Britvin et al. 2003) и Белле Комбе в Италии (Tanaka et al. 2002), где зафиксированы оптически аномальные сектора роста с углом $2V$ $10-45^\circ$.

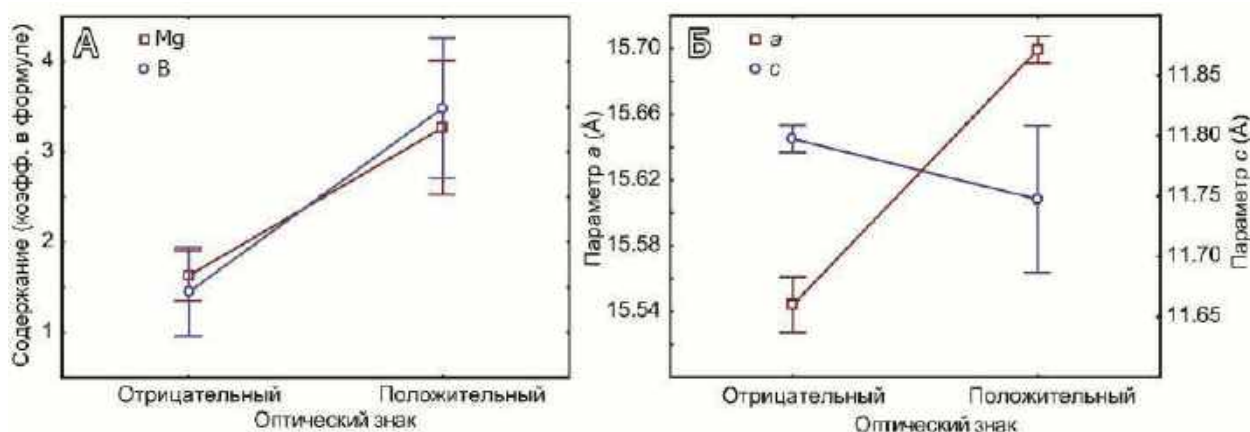


Рисунок 13. Графики зависимости оптического знака от состава (А) и параметров элементарной ячейки МГВ (Б).

Для всех минералов группы везувиана, за исключением виллюита, характерен отрицательный оптический знак, а при превышении содержания B_2O_3 ~ 2.60 мас. % происходит смена оптического знака на положительный (Куражковская et al. 2005). Дело в том, что заполнение бором дополнительных позиций $T1$ и $T2$, обычно занятых атомами водорода, в структуре везувиана одновременно с увеличением содержания магния (рисунок 13А) ведёт к изменению соотношения параметров элементарной ячейки (рисунок 13Б), что

в итоге и приводит к изменению оптического знака (более подробно структурный механизм смены оптического знака в ряду везувиан-виллоит рассмотрен в [главе 3](#)).

1.3. Кристаллохимическая характеристика

1.3.1. Общая формула

Согласно актуальной минералогической классификации (Strunz, Nickel 2001) минералы группы везувиана принадлежат к островным силикатам со смешанными SiO_4 и Si_2O_7 группами и катионами с координацией 6 и более: 9.BG.35. Общая формула МГВ, которая учитывает различную координацию позиций в структуре этих минералов, может быть записана как ($Z = 2$): $X_{16}X_{12}X_4Y_1Y_2Y_3T_{0-5}(Z_2O_7)_4[(ZO_4)_{10-x}(H_4O_4)_x](W)_9O_{1-3}$, где $x < 3$; позиции $X_{2,3}$ занимают крупные катионы в координации 7-9 (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , REE^{3+} , Bi^{3+}); в позициях квадратной антипризмы X_4 , X_1 могут находиться катионы Ca^{2+} , REE^{3+} и Na^+ ; позицию Y_1 в тетрагонально-пирамидальной координации занимают катионы (в порядке встречаемости) Fe^{3+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} и Cu^{2+} ; позиции Y_2 и Y_3 имеют октаэдрическую координацию и могут быть заняты Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и Zn^{2+} ; в дополнительные позиции $T_{1,2}$ с треугольной и тетраэдрической координацией могут входить атомы В и Аl, соответственно; изолированные тетраэдры ZO_4 и диортогруппы Z_2O_7 могут быть заняты Si^{4+} , Al^{3+} , $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4-}$ (гидрогранатовые дефекты только в одиночных тетраэдрах); анионные позиции W – $(\text{OH})^-$, F^- , Cl^- и O^{2-} (Machatschki 1932; Coda et al. 1970; Dyrek et al. 1992; Groat et al. 1992a, 1992b; Galuskin et al. 2003b; Galuskin 2005; Aksenov et al. 2016; Panikorovskii et al. 2016, 2017e, 2017b, 2017c, 2017a, 2017d).

Остаётся актуальной проблема правильного написания формулы МГВ, поскольку широкие вариации в химическом составе далеко не всегда позволяют надёжно определить не только конкретный вид МГВ, но и принадлежность минерала к этой группе, имея в наличии лишь данные о химическом составе (см. [раздел 1.3.2](#)). В таблице 2 отражены основные исторические этапы уточнения кристаллохимической формулы минералов группы везувиана.

Таблица 2. Эволюция представлений о химической формуле везувиана

Формула	Ссылка
$\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$	(Clarke 1895)
$\text{Ca}_5(\text{Mg,Fe,Mn,Na}_2,\text{K}_2,\text{H}_2)\text{Al}_2[\text{Al,Fe,Ti,B(OH,F)}]\text{Si}_5\text{O}_{20}$	(Weibull 1896)
$4[\text{Ca}_{10}\text{Al}_4(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_9\text{O}_{34}\text{Oh}_4]$	(Warren, Modell 1931)

$2[X_{19}Y_{13}Z_{18}(O,OH,F)_{76}; X = Ca (Na, K, Mn);$ $Y = (Al, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg, Ti, Zn, Mn), Z = Si$	(Machatschki 1932)
$4[X_{10-U}Y_{6+U}Z_9(O,OH,F)_{38} U \leq 1; X = Ca (Na, K, Mn); Y = (Al,$ $Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg, Ti, Zn, Mn), Z = Si$	(Barth 1963)
$Ca_{16}(Ca_{2-x}Mg_x)Mg_2(Mg_{2-y}Al_y)Al_6(Al_ySi_{2-y})Si_{16}O_{68}(OH)_8; 0 \leq X \leq$ $1.5 0 \leq Y \leq 1.5$	(Ito, Arem 1970)
$2[Ca_{19}(Mg,Fe,Al,Ti,Mn)_5Al_8(O,OH)_{10}(SiO_4)_{10}(Si_2O_7)_4]$	(Coda et al. 1970)
$2[Ca_{19}Al_{11}Mg_2Si_{18}O_{69}(OH)_9$	(Hoisch 1985)
$2[X_{19}Y_{13}Z_{18}T_{0.5}O_{68}W_{10}]; X = Ca, Na, REE^{3+}, Pb^{2+}, Sb^{3+};$ $Y = Al, Mg, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ti^{4+}, Mn, Cu, Zn; Z = Si; W = (OH, F, O)$	(Groat et al. 1992a)
$2[X_{18}X'Y'Y_{12}Z_{18}O_{69}(OH,F)_9; ^{7-9}x, ^{7-9}x', ^5y'; ^4z$	(Armbruster, Gnos 2000b)
$Ca_{19}(Al,Mg,Fe,Mn)_{13}B_{2.5}[(SiO_4)_{10-x}(OH)_{4x}](Si_2O_7)_4(OH,O,F,Cl)_{10}; X < 3$	(Galuskin et al. 2007b)
$2[X_{16}X_1X_4Y_1Y_2Y_3T_{0.5}(Z_2O_7)_4[(ZO_4)_{10-x}(H_4O_4)_x](W)_9O_{1-3}]; x <$ $3; ^{7-9}x = Ca, Na, K, Fe^{2+}, REE, Bi; ^8X_{1,4} = Ca, Na; ^5Y_1 = Fe^{3+},$ $Mg, Al, Fe^{2+}, Mn^{3+}, Cu^{2+}; ^6Y_{2,3} = Al, Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+},$ $Ti, Cr, Zn; T = B, Al; ZO_4 = (SiO_4, H_4O_4); Z_2O_7 = (SiO_4) W =$ OH, F, O, Cl	(Panikorovskii et al. 2017e)

Авторами первой структурной расшифровки (Warren, Modell 1931) приводится формула $Ca_{10}Al_4(Mg,Fe)_2Si_9O_{34}(OH)_4$, в которой не были учтены заселённые наполовину позиции X4 и Y1, связанная с ними канальная позиция O10, а также некоторые другие позиции кислорода. Через 50 лет был предложен новый вариант формулы везувиана (Hoisch 1985; Valley et al. 1985): $Ca_{19}Mg_2Al_{11}Si_{18}O_{68}(O)(OH,F)$, который с незначительными изменениями просуществовал вплоть до недавнего времени (Groat et al. 1992a; Armbruster, Gnos 2000b; Galuskin et al. 2007b; Panikorovskii et al. 2017d). Однако открытие новых представителей МГВ вызывает необходимость разработки полноценной номенклатуры этой группы (Aksenov et al. 2016), поскольку формула везувиана в её нынешнем виде отвечает нескольким МГВ.

1.3.2. Вариации химического состава

Широкая вариативность химического состава МГВ нередко наблюдается даже в отношении основных компонентов, что зачастую является препятствием для их идентификации по химическому составу. По мнению С.М. Курбатова (Курбатов 1948), в этом же заключается трудность выразить состав везувиана единой общей формулой. В обзоре по химии везувиана (Groat et al. 1992a) было замечено, что отклонения от соотношения $19Ca / 18Si$ наиболее характерны для образцов со значительным содержанием

бора. Поэтому в работе (Groat et al. 1994b) был предложен расчёт формулы борсодержащих везувианов (вилюита) с нормированием на 19 атомов кальция и проявляющих к нему сродство элементов, тогда как для остальных членов группы предполагается расчёт на 50 катионов в формуле.

Наличие дефицитной в отношении кремния разновидности везувиана (Galuskin et al. 2003b, 2007b; Galuskin 2005; Ohkawa et al. 2009; Panikorovskii et al. 2016) и её относительно широкая распространённость в природе исключают возможность расчёта химической формулы МГВ на основе 18 атомов Si в формуле. Возможный вариант расчёта нормирования формулы на 13 атомов Y (Al, Mg, Fe, Ti, Mn, Cr, Cu и т.д.) оказывается не всегда удовлетворительным ввиду вхождения алюминия (до 0.6 коэфф. в формуле) в позицию T1 многих высокотемпературных образцов МГВ (Groat et al. 1994b, 1994a; Gnos, Armbruster 2006; Panikorovskii et al. 2017e). Расчёт на 147 зарядов также даёт неудовлетворительный результат, поскольку суммарный заряд катионов в вилюите и близких к нему МГВ варьирует в пределах 152^{+} – 157^{+} (Panikorovskii et al. 2017e). Так как в некоторых случаях суммарное содержание Na, Sr, Bi, Pb, Sb, K и REE весьма значительно (рисунок 14), наиболее оптимальным оказался расчёт формулы с нормированием на 19 атомов, входящих в позицию X, используемый в настоящей работе.

Вследствие вхождения в состав минералов группы везувиана более 30 элементов периодической таблицы, сведения по их содержанию, приведенные ниже, даны в соответствии с их распределением в структуре МГВ по группам позиций X, Y, Z, T и W. По встречаемости компоненты условно разделены на *основные* и *второстепенные*.

Позиции X

Основным компонентом, заполняющим позиции X, является кальций (Groat et al. 1992a). Минимальное содержание CaO установлено в обогащённом редкоземельными элементами везувиане из скарноидов Ковдорского массива (см. рисунок 10E): 19.9 мас. % или 14.2 к/ф, что немногим меньше описанного в литературе REE-содержащего везувиана из Сан-Бенито (США) с его 17 мас. % REE_2O_3 (Fitzgerald et al. 1987). Наибольшее содержание CaO, отмеченное в работе (Курбатов 1946), составляет 37.30 мас. % или 19.3 к/ф, что соответствует нормальному содержанию 19 к/ф с учётом возможной погрешности аналитических измерений.

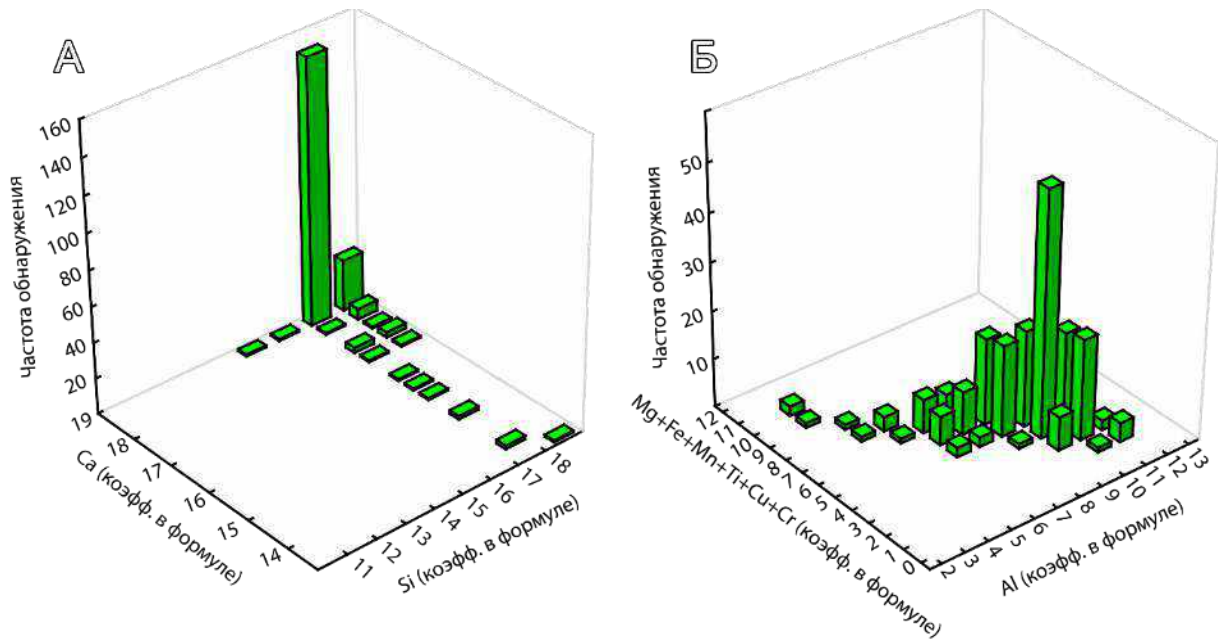


Рисунок 14. Распределение содержания Si и Ca (А) и суммы основных Y-компонентов и Al (Б) в МГВ.

В качестве *второстепенных* компонентов, по общему содержанию не превышающих количества кальция, выступают большие катионы с эффективным ионным радиусом $R_{эфф} > 1.06 \text{ \AA}$: REE^{3+} , Sr^{2+} , Na^+ , K^+ , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , U^{4+} , Th^{4+} . Наиболее значительных значений достигают содержания: REE_2O_3 – 20.57 мас. % (Crook, Oswald 1979), Sb_2O_3 – 21.21 мас. % (Pan and Fleet 1992) и Bi_2O_3 – 20.42 мас. % (Hålenius et al. 2013). Максимальное содержание Na_2O в МГВ сравнительно невелико – 1.49 масс. % (Nyunt et al. 2009), – что соответствует 1.41 к/ф. С учётом избирательного вхождения Na в структуру МГВ, уже при его содержании, превышающем 1.50 к/ф, соединение будет соответствовать «натровезувиану» (Паниковский et al. 2016b).

Позиции Y

В роли *основных* компонентов в позициях Y с координацией 5-6 выступают Al, Mg, Fe и Ti (рисунок 15). Содержание Al_2O_3 варьирует в пределах от 4.33 мас. %, или 3.11 к/ф Al, для REE-содержащего везувиана из Ковдорского массива, до 21.62 мас. % (Паниковский et al. 2017), или 12.02 к/ф Al, для алюмовезувиана из Асбестоса в Канаде (Fitzgerald et al. 1986b). По-видимому, это предельное содержание этого элемента в МГВ, о чём говорит Q-нормальный характер его распределения (рисунок 15А). Среднее значение содержания алюминия, по нашим данным, составляет 9.6 к/ф и совпадает с таковым, приведённым в работе (Groat et al. 1992a).

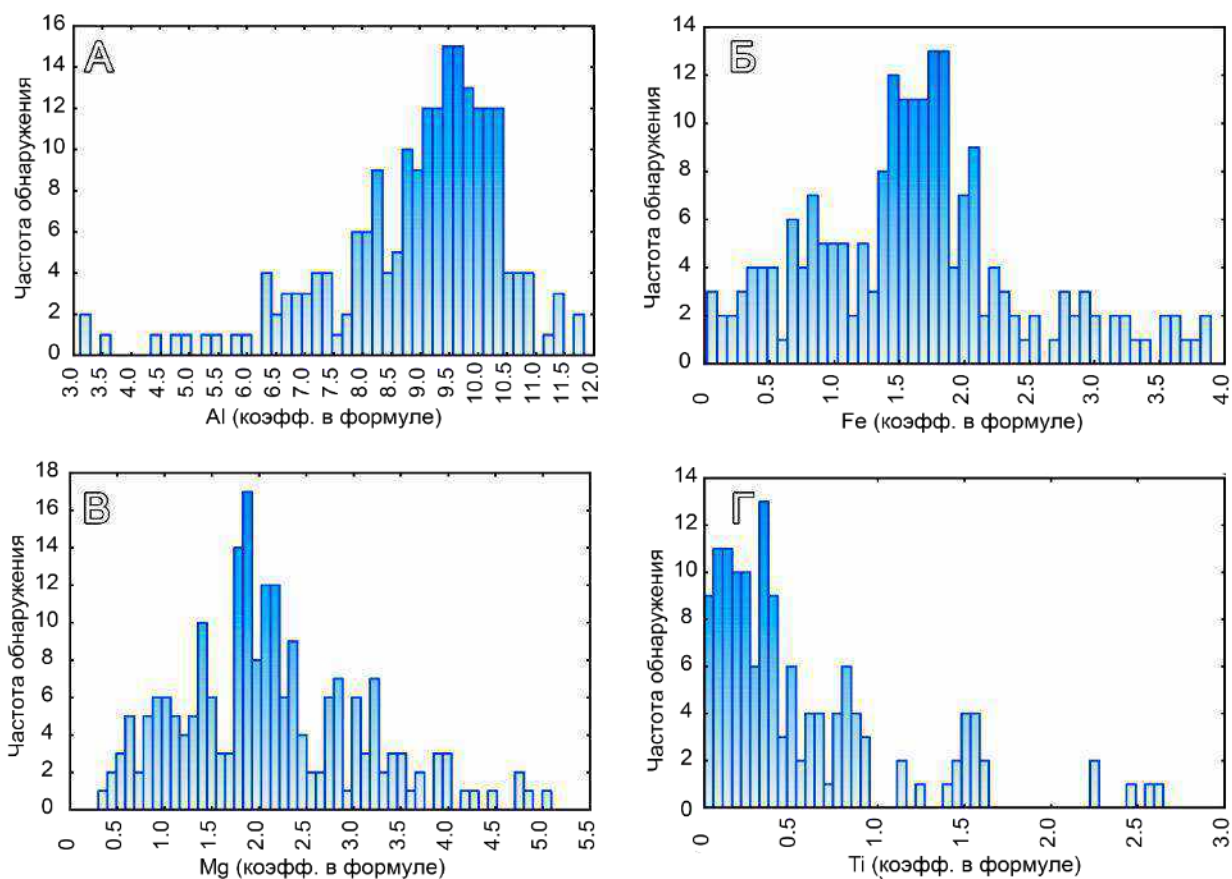


Рисунок 15. Гистограммы содержания Al (А), Fe (Б), Mg (В) и Ti (Г) в МГВ.

Наиболее значительное содержание железа (до 10.85 мас. % FeO или 4.66 к/ф Fe) отмечено для As-содержащего везувиана из скарнов Недведице в Чехии (Groat et al. 2013). Минимальные значения (0.04–0.40 мас. % FeO) зафиксированы для низкотемпературных разновидностей везувиана, в частности, для алюмовезувиана и магниевезувиана (Panikarovskii et al. 2017a, 2017c). Содержание Fe в МГВ распределено по нормальному закону и составляет в среднем 1.80 к/ф (рисунок 15Б). Соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ варьирует в широких пределах обратно пропорционально содержанию магния (Русakov et al. 2006): в восстановительной среде преобладают катионы двухвалентного железа и кристаллизуются железистые МГВ, в окислительной среде преобладают катионы трёхвалентного железа и образуются магниальные фазы с повышенным содержанием Fe^{3+} . Предполагается возможность вхождения небольшой части Fe^{2+} в X позиции МГВ (Manning, Tricker 1975; Karwowski et al. 1996; Groat et al. 2013).

Магний всегда присутствует в составе везувиана, в отличие от близких по набору и соотношению компонентов гранатов ряда гроссуляр-андрадит-уваровит, что обычно позволяет уверенно их различить. Распределение магния соответствует логнормальному закону с минимумом 0.91 мас. % MgO или 0.68 к/ф Mg в везувиане из месторождения Франклин в США (Groat et al. 1992a), максимумом 6.65 мас. % MgO или 5.05 к/ф Mg в

вилюите с берега р. Вилюй (Galuskin 2005) и среднегеометрическим содержанием 2.0 к/ф (рисунок 15В).

Количество титана в составе везувиана зависит от типа вмещающих пород: МГВ, связанные с гранитоидными породами, практически не содержат титана, а его максимальное содержание в 5.85 мас. % TiO_2 или 2.2 к/ф Ti зафиксировано в везувиане из жилы альпийского типа в Альчури, Пакистан. В отличие от остальных *основных* катионов Y-группы, титан не может занимать позицию тетрагональной пирамиды Y1 (Aksenov et al. 2016).

Наиболее распространёнными *второстепенными* катионами Y-группы являются Cu^{2+} , Cr^{3+} и $Mn^{3+/2+}$, содержание которых достигает наибольших значений 2.72 мас. % CuO, 2.31 мас. % Cr_2O_3 и 14.34 мас. % MnO, соответственно, в циприне из Весселс в ЮАР (Panikorovskii et al. 2017b), везувиане из гидротермальной жилы в хромитах Монетной дачи на Урале (Курбатов 1946) и манганвезувиане из марганцевого месторождения Н'чванинг II в ЮАР (Armbruster, Gnos 2000c). Везувиан из скарнов Франклина в США содержит до 2.35 мас. % ZnO (Groat et al. 1992a).

Позиции Z

Долгое время считалось, что единственным *основным* компонентом в тетраэдрических позициях Z является кремний (Hoisch 1985; Allen, Burnham 1992; Groat et al. 1992a). Его содержание обычно варьирует в узких пределах от 36.5 до 37.5 мас. %, а максимальное значение составляет 37.97 мас. % (Weibull 1896). В работах последних лет (Armbruster, Gnos 2000c; Galuskin et al. 2003b, 2007b; Ohkawa et al. 2009; Panikorovskii et al. 2016) были описаны образцы со значительным дефицитом кремния (до 32.02 мас. % SiO_2 или 15.4 к/ф Si), компенсатором которого (*второстепенным* компонентом) выступает группировка $(H_4O_4)^4-$. По данным (Groat et al. 2013), в позицию Z также может входить As^{3+} (до 1.78 мас. % As_2O_3), а по нашим наблюдениям – ещё и Al (более подробно этот вопрос обсуждается в [главе 4](#)).

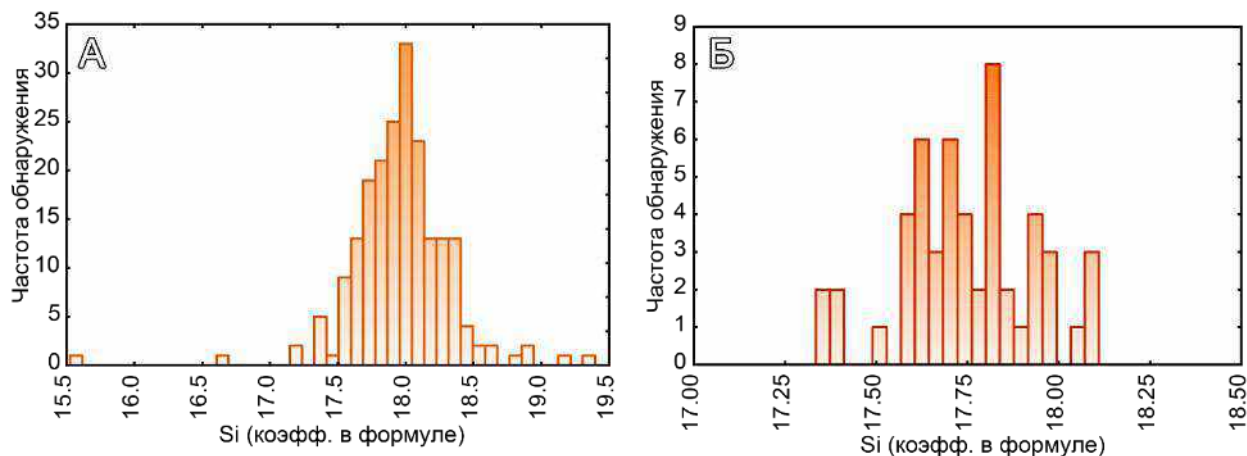


Рисунок 16. Гистограмма содержания Si во всех изученных образцах МГВ (А); только в борсодержащих МГВ (Б).

Гистограмма содержания кремния в МГВ соответствует распределению Коши (рисунок 16А) с резким узким максимумом при 18 к/ф на достаточно широком основании. В борсодержащих МГВ среднее содержание Si равно 17.80 к/ф (рисунок 16Б), что, вероятно, связано с частичной компенсацией избыточного положительного заряда, возникающего из-за внедрения бора, посредством замены соответствующей части Si^{4+} на Al^{3+} в тетраэдрах (Groat et al. 1992a; Наши данные). Анализы, количество кремния в которых сильно отличается от 18 к/ф в меньшую сторону, соответствуют сильно изменённым (метамиктным или гидратированным) образцам.

Позиции T

Дополнительные T позиции ($T1$ – тетраэдрические и $T2$ – треугольные), в основном, заняты бором или алюминием, замещающими протоны гидроксильной группы, либо остаются вакантными. В вилюите (Galuskin 2005) суммарное содержание бора может достигать 5.00 мас. % B_2O_3 или 4.2 к/ф В. Химический анализ борсодержащих МГВ (рисунок 17А) обычно фиксирует значительно меньшее содержание бора, чем рентгеноструктурный анализ (рисунок 17Б) вследствие частичного вхождения алюминия в позиции $T1$ (Groat et al. 1994a, 1996; Panikorovskii et al. 2017e). В качестве *второстепенных* элементов, входящих в треугольные $T2$ позиции, выступают сера и карбонат-ион (последний зафиксирован нами в редкоземельно-титанистом везувiane из скарноидов Ковдорского массива).

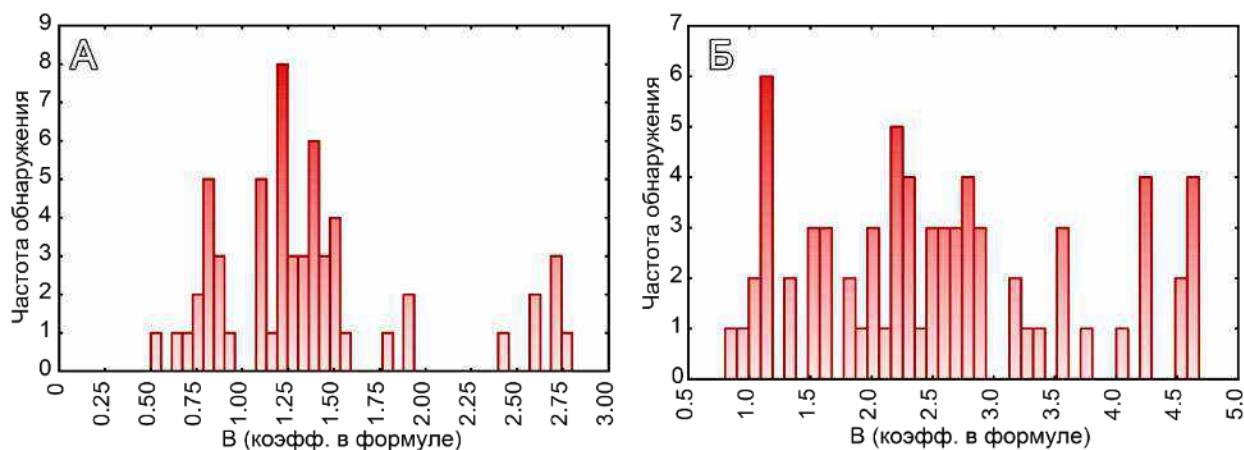


Рисунок 17. Гистограммы содержания В в МГВ по данным химического (А) и рентгеноструктурного (Б) анализов.

Позиции W

Позиции W в большинстве образцов МГВ заняты исключительно гидроксил-ионами (рисунок 18А). Максимальное содержание (ОН)-групп в минералах группы везувиана 5.69 мас. % H₂O или 18.2 (ОН)⁻ в формуле достигается при заполнении дополнительных позиций протона, замещающего кремний по схеме Si⁴⁺ ↔ 4H⁺ (Galuskin et al. 2003b). Ещё одним **основным** компонентом, наряду с (ОН)-группами, является фтор, вхождение которого в структуру фторвезувиана из скарнов Питкяранты в Карелии в количестве до 4.60 мас. % или 7.2 к/ф обуславливает соответствующее понижение содержания воды до 0.5 мас. % или 1.7 группировки (ОН)⁻ в формуле (Britvin et al. 2003).

Кроме того, малые содержания H₂O в химическом составе МГВ (менее 1 мас. %) могут быть связаны со значительным содержанием в них бора (Groat 1988; Panikorovskii et al. 2017e). В качестве **второстепенного** компонента W-позиций выступает анион хлора. Максимальное содержание хлора 1.20 мас. % или 1.0 к/ф зафиксировано в корках позднего везувиана на кристаллах вилюита (Galuskin 2005). Среднее общее количество ОН, F и Cl в составе МГВ, за исключением их кремнедефицитных и борсодержащих разновидностей, составляет 9.0 к/ф (рисунок 18Б).

Сложности расчёта формулы МГВ возникают из-за вариаций его химического состава (таблица 3), которые в свою очередь, являются следствием сложных схем изоморфизма, играющих значительную роль в кристаллохимии минералов этой группы. На данный момент остаётся неизученной роль бериллия и серы в структуре МГВ (Groat et al. 1992a); также не объяснён дефицит кремния в его редкоземельной разновидности. Эти вопросы будут подробнее рассмотрены в [главе 4](#).

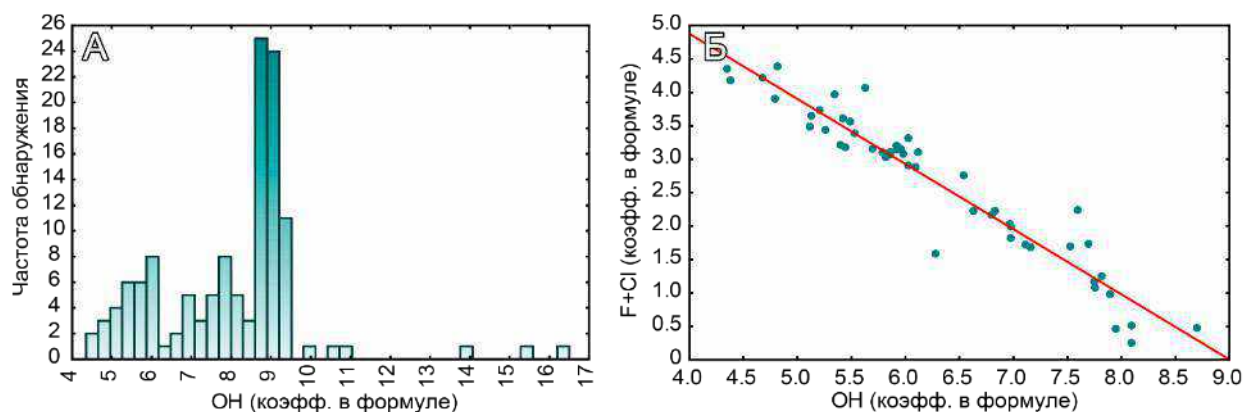


Рисунок 18. Гистограмма содержания (ОН)-групп (А) и зависимость общего содержания F и Cl от количества (ОН)-групп в МГВ без бора и дефицита кремния (Б).

Таблица 3. Содержание различных компонентов в МГВ

Компонент	Мас. %	Источник
SiO ₂	32.02–37.97	(Weibull 1896; Galuskin et al. 2003b)
Al ₂ O ₃	4.33–21.62	(Наши данные; Fitzgerald et al. 1986)
TiO ₂	до 5.85	(Aksenov et al. 2016)
MgO	0.91–6.65	(Groat et al. 1992a; Galuskin 2005)
MnO	до 14.34	(Armbruster, Gnos 2000c)
FeO	0.04–10.85	(Groat et al. 2013; Panikorovskii et al. 2017c)
Cr ₂ O ₃	до 2.31	(Курбатов 1946)
CaO	19.90–37.30	(Наши данные; Курбатов 1946)
Na ₂ O	до 1.49	(Nyunt et al. 2009)
BeO	до 9.20	(Palache, Bauer 1931)
H ₂ O	0.50–5.69	(Britvin et al. 2003; Galuskin et al. 2003b)
Bi ₂ O ₃	до 20.42	(Hålenius et al. 2013)
PbO	до 2.06	(Groat et al. 1992a)
As ₂ O ₅	до 1.78	(Groat et al. 2013)
Sb ₂ O ₃	до 21.21	(Pan, Fleet 1992)
CuO	до 2.72	(Panikorovskii et al. 2017b)
ZnO	до 2.35	(Groat et al. 1992a)
F	до 4.60	(Britvin et al. 2003)
Cl	до 2.40	(Galuskin et al. 2005)
K ₂ O	до 0.66	(Vogel 1887)
REE	до 20.57	(Crook, Oswald 1979)
UO ₂	до 0.84	(Himmelberg, Miller 1980)
B ₂ O ₃	до 5.00	(Galuskin 2005)
ThO ₂	до 2.90	(Наши данные)
CO ₂	до 0.50	(Groat et al. 1992a)
SO ₃	до 0.35	(Groat et al. 1992a)

1.3.3. Изоморфизм

Помимо тривиальных схем изо- и гетеровалентного изоморфизма в позициях с одинаковой координацией в МГВ присутствуют весьма интересные в структурном плане

схемы замещений. Ярким примером сложного изоморфизма является внедрение бора в структуру вилюита. Согласно В.Б. Белинскому (Белинский 1985), бор замещает кремний по схеме $[BO_4] \leftrightarrow [SiO_4]$. Позже было показано (Groat et al. 1994b, 1996, 1998), что количество бора в химических анализах не зависит от количества кремния, а атомы бора входят в структуру по следующим схемам: $T^1B + YMg + 2^WO \leftrightarrow T^1_{\square} + YAl + 2^W(OH)$ и $T^2B + 2^WO \leftrightarrow T^2_{\square} + ^W(OH)$. Таким образом атомы бора занимают дополнительные позиции $T1$ и $T2$ (вакантные в безборных минералах группы везувиана) в треугольной и тетраэдрической координации, соответственно. Эти исследования позволили выделить вилюит как отдельный минеральный вид (Groat et al. 1998).

Особое внимание к заселённости позиций, расположенных в каналах структуры, и упорядочению в них катионов уделено в работах (Ohkawa et al. 1992; Ohkawa 1994; Armbruster, Gnos 2000a; Armbruster et al. 2002). Главным образом, в них было показано разнообразие катионов, входящих в пятивершинную позицию, выделен манганвезувиан (Armbruster et al. 2002). Комплексное исследование безжелезистых везувианов (Panikorovskii et al. 2017a, 2017c), позволило выделить алюмовезувиан и магнизовезувиан. Исследование везувиана с высоким содержанием меди привело к описанию циприна (Panikorovskii et al. 2017b).

Результаты исследований, представленные в работах (Henmi et al. 1994; Armbruster, Gnos 2000a; Galuskin et al. 2003b, 2007b; Ohkawa et al. 2009), подтвердили возможность изоморфизма по широко распространенной в гранатах и везувиане схеме $SiO_4^{4-} \leftrightarrow H_4O_4^{4-}$, впервые рассмотренной в работе (Allen, Burnham 1992).

Роль F и Cl в формуле везувиана была детально рассмотрена в работах (Groat et al. 1992b; Britvin et al. 2003; Galuskin et al. 2005), в результате чего был выделен фторвезувиан. Кроме перечисленных выше, в структуре везувиана играют роль и другие значимые схемы изоморфизма, подробно описанные в [разделе 4.1](#).

1.3.4. Кристаллическая структура

Первая гипотеза о кристаллическом строении везувиана была выдвинута ещё до появления рентгеноструктурного анализа (Clarke 1895), – в ней везувиан был отнесён к ортосиликатам алюминия общего типа. Попытки определить структурную формулу везувиана продолжились в работах (Sjögren 1895; Jannasch, Weingarten 1896; Weibull 1896), вплоть до первой успешной расшифровки структуры везувиана (Warren, Modell 1931) и даже некоторое время после неё (Machatschki 1932; Курбатов 1946). В этом контексте нельзя не упомянуть, что химику-минералогу Ф. Махачки удалось вывести более точную

формулу этого минерала, чем кристаллографам Б. Уоррену и Д. Моделлу по результатам рентгеноструктурного анализа. Заслугой же последних является не только сама структурная модель везувиана (рисунок 19А), но и выделение в ней одномерных модулей – фрагментов структуры гроссуляра. Этими авторами особое внимание уделено роли Si_2O_7 - групп в структуре везувиана, который до этого считался ортосиликатом (Jannasch, Weingarten 1896; Weibull 1896).

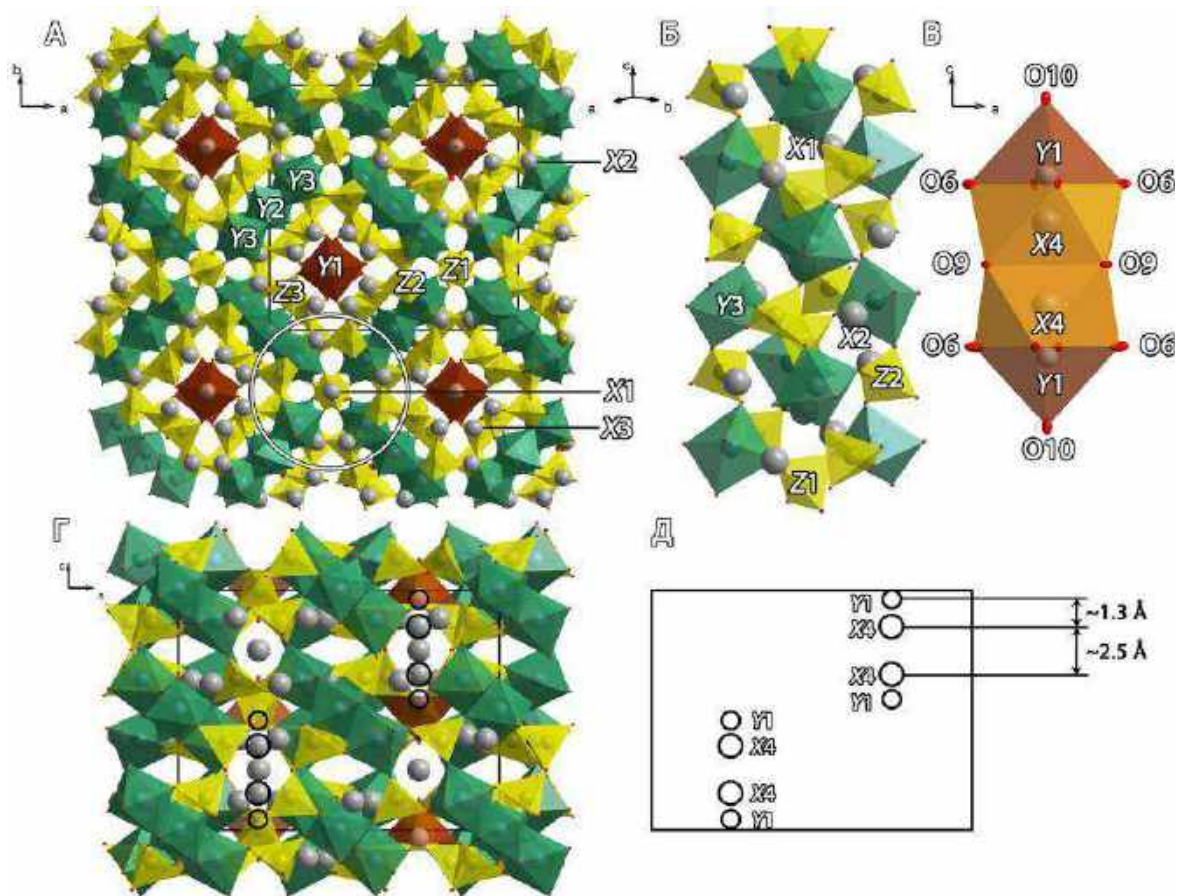


Рисунок 19. Кристаллическая структура везувиана: общая проекция вдоль оси c (А); гроссуляровый модуль, выделенный кругом на рис. 17а (Б); последовательность позиций с неполной заселенностью $Y1-X4-X4-Y1$ (В); проекция вдоль оси a с неполнозаселёнными позициями $Y1$ и $X4$ (Г); расположение позиций с неполной заселённостью в элементарной ячейке (Д).

Согласно современным представлениям, кристаллическая структура МГВ состоит из модулей структуры гроссуляра (рисунок 19Б), направленных вдоль $[001]$ (параметр c везувиана совпадает с параметром ребра ячейки гроссуляра $\sim 11.80 \text{ \AA}$) и объединённых Si_2O_7 - диортогруппами в гетерополиэдрический каркас, в каналах которого располагаются заселённые наполовину (в структурной модели для пр. гр. $P4/nnc$) $Y1$ и $X4$ позиции (рисунок 19В). Катионные позиции, расположенные в каналах структуры, находятся в $Y1-X4-X4-Y1$ последовательности таким образом, что межатомные расстояния $Y1-X4$, $Y1-X4$ и $X4-X4$

составляют менее чем 1.3, 1.3 и 2.5 Å, соответственно (рисунок 19Д). Упорядочение катионов в этих позициях ([раздел 1.4.3](#)) ведет к понижению общей симметрии МГВ.

Модульный характер структуры во многом определяет её свойства, – например, в работе (Panikorovskii et al. 2014) приводятся сведения о закономерных срастаниях гроссуляра и вилюита, связанных с расположением гранатовых модулей в структуре везувиана и граната. Внедрение в структуру везувиана катионов Na^+ и (H_4O_4) -групп (Panikorovskii et al. 2016; Паникоровский и др. 2016b), соответственно, в индивидуальные позиции X1, X4 и Z1, Z2 также обусловлено модульным строением МГВ.

1.3.5. Искажение полиэдров в структуре везувиана

Наиболее широкой вариативностью катионных замещений в структуре везувиана обладают Y1-пятивершинники, а также Y2,3 октаэдры, деформации в которых происходят как с изменением общей симметрии, так и химического состава минерала. В работе (Armbruster, Gnos 2000b) приводится структурная расшифровка $P4nc$ везувиана из Бела Офиолит (Пакистан). Для октаэдрических позиций Y3A и Y3B (у авторов Al2a и Al2b), характеризующихся близкими факторами рассеяния, наблюдается значительная разница в длинах связи ($\langle \text{Y3A-O} \rangle = 1.942 \text{ Å}$; $\langle \text{Y3B-O} \rangle = 1.995 \text{ Å}$), связанная с различной заселенностью магния (заселённости составили $(\text{Al}_{0.906}\text{Fe}_{0.094})$ для Y3A и $(\text{Al}_{0.63}\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_{0.12})$ для Y3B, соответственно). В структуре манганвезувиана (симметрия $P4/n$) наблюдается аналогичное перераспределение Mg^{2+} и Mn^{2+} в позициях Y3 октаэдров (Armbruster et al. 2002).

Искажение основания тетрагональной пирамиды Y1 может происходить под воздействием эффекта Яна-Теллера вследствие внедрения атомов Mn^{3+} и Cu^{2+} в структуру манганвезувиана и циприна, соответственно (Dyrek et al. 1992; Armbruster et al. 2002; Panikorovskii et al. 2017b). Наблюдаемая длина связей в квадратах $\langle \text{Mn}^{3+}\text{-O} \rangle$ и $\langle \text{Cu}^{2+}\text{-O} \rangle$ составила 1.975(4) Å и 2.043(3) Å, соответственно.

Высокая степень упорядочения катионов в Y1 и X4 позициях ведет к появлению в структуре напряжений, компенсируемых посредством неэквивалентного перераспределения (детально рассмотрено в [разделе 4.5](#)) 2-х валентных катионов в Y3 октаэдрах (Panikorovskii et al. 2017b).

Согласно данным (Hålenius et al. 2013), внедрение Bi^{3+} в самые крупные в структуре по объёму позиции X3 сопровождается расщеплением этой позиции на две подпозиции, которые занимают кальций (X3) и висмут (X3'). Также в структуре везувиана возможно расщепление позиции пятивершинника Y1, которое может быть связано (независимо от

симметрии) с разделением Fe^{2+} и Fe^{3+} (Groat et al. 1992b, 1994a; Русаков и др. 2006; Aksenov et al. 2016).

1.3.6. Позиции протонов и водородные связи

Наличие двух различных протонных позиций в структуре везувиана было предположено на основе учёта данных локального баланса валентностей (Yoshiasa и Matsumoto 1986; Groat et al. 1992a), а также исходя из рентгеноструктурных данных (Coda et al. 1970; Rucklidge et al. 1975), показавших, что атомы водорода в структуре везувиана связаны с позициями кислорода O10 и O11. Исследование поляризованных инфракрасных спектров различных образцов везувиана (Groat et al. 1995b) подтвердило наличие позиции протона на оси 4-го порядка в канале структуры, а также ещё одной водородной позицией в общем положении. Точные положения протонов в структуре низкосимметричного (пр. гр. $P4/n$) и высокосимметричного (пр. гр. $P4/nnc$) везувиана и его борсодержащей разновидности были определены с помощью дифракции нейтронов в работах (Groat et al. 1996; Pavese et al. 1998; Lager et al. 1999).

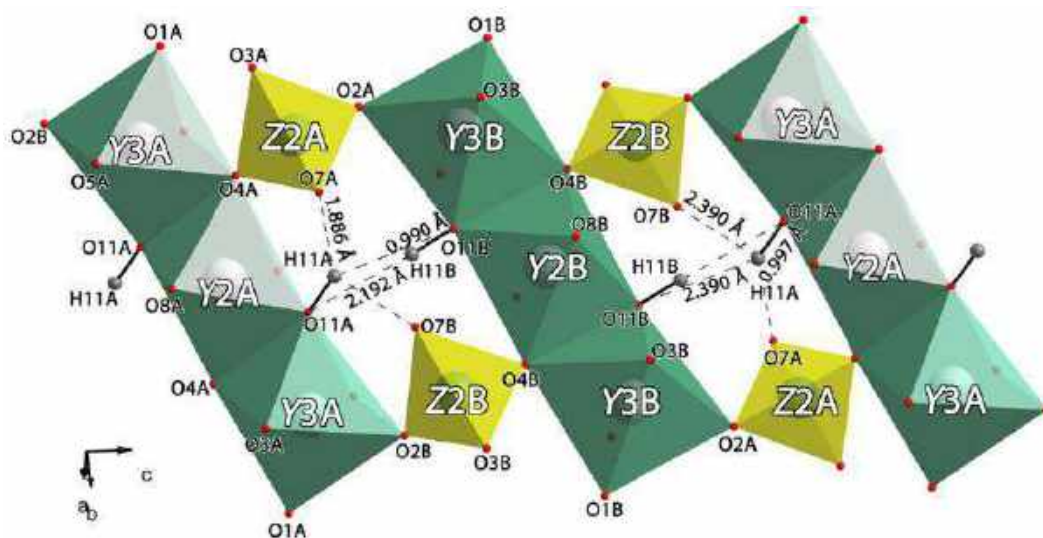


Рисунок 20. Позиция атомов H1 (H11A,B) и схема водородных контактов и связей в кристаллической структуре алюмовезувиана.

Позиция H1 (H11) располагается на расстоянии 1.02 \AA от атома кислорода O11, который связан с позициями Y2 и Y3 октаэдров, и на расстоянии в 2.42 и 2.62 \AA от атомов O7 и O11, соответственно (Lager et al. 1999). Такое расположение ведёт к бифуркации водородной связи в структуре высокосимметричного везувиана и к неэквивалентности позиций H1a (H11A) и H1b (H11B) в структуре $P4/n$ (рисунок 20) и $P4nc$ везувиана (Ohkawa et al. 1992, 2009; Pavese et al. 1998; Armbruster, Gnos 2000c; Galuskin 2005; Кривовичев и др.

2013; Паниковровский и др. 2016с; Чуканов и др. 2018). Геометрические параметры водородных связей в структуре алюмоветувиана ($P4/n$) и ветувиана из Карманкульского кордона ($P4nc$) приведены в таблице 4.

Атом водорода H2 (H10) расположен на осях 4-го порядка в каналах структуры и координирует кислород (O10), образуя водородную связь O10–H2...O10 (рисунок 21). В структуре высокосимметричного ветувиана позиция протона расположена на расстоянии 0.99 Å от кислорода O10 и заселена наполовину. В интерпретации разных авторов позиция H2 в структуре низкосимметричных МГВ расположена по-разному. Например, в работе (Pavese et al. 1998) для $P4/n$ ветувиана приводятся три протонных позиции для H2a,b,c, в то время как в работах (Armbruster, Gnos 2000a; Armbruster et al. 2002; Panikorovskii et al. 2017a, 2017b) для МГВ $P4nc$ и $P4/n$ приводится всего одна протонная позиция H2.

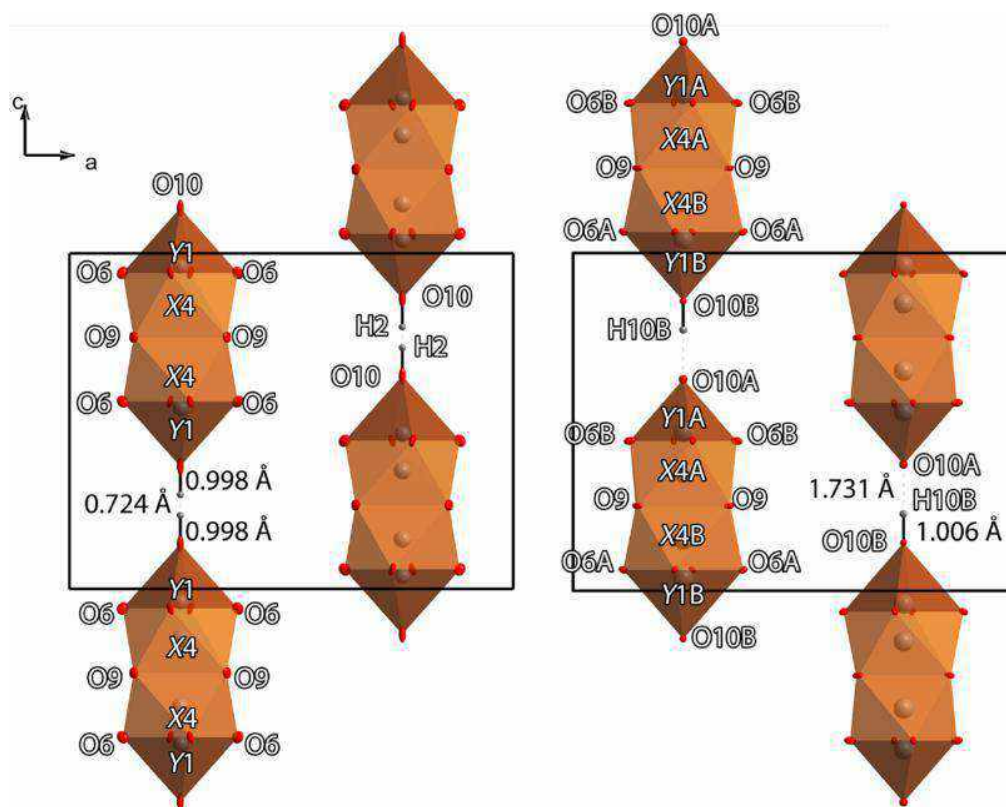


Рисунок 21. Позиция атомов водорода H2 (H10A,B) на оси 4-го порядка и геометрия водородных связей в кристаллической структуре $P4/nnc$ ветувиана с 50% заселённостью позиции H2, слева по (Lager et al. 1999) и $P4/n$ алюмоветувиана, справа по (Panikorovskii et al. 2017a).

Таблица 4. Геометрические параметры водородных связей в структуре алюмоветувиана ($P4/n$) и ветувиана из Карманкульского кордона ($P4nc$) по данным (Паниковровский и др. 2016с; Panikorovskii et al. 2017a).

Д–H(Å)	H...A(Å)	Д...A(Å)	∠(ДНА)	Связь	Минерал
1.18(10)	1.55(10)	2.739(7)	180.00	O10B–H10B...O10A	алюмоветувиан

0.99(2)	1.90(6)	2.747(3)	142(7)	O11A–H11A...O7A	алюмовезувиан
0.99(2)	2.18(5)	3.059(3)	147(7)	O11B–H11B...O11A	алюмовезувиан
1.04(5)	1.74(8)	2.784(7)	180.00	O10B–H10B...O10A	везувиан
0.87(2)	2.25(4)	3.059(4)	153(6)	O11A–H11A...O11B	везувиан
1.00(2)	1.83(5)	2.731(3)	148(6)	O11B–H11B...O7B	везувиан
1.00(2)	2.37(5)	2.981(4)	118(6)	O11B–H11B...O7A	везувиан

До недавнего времени считалось, что в структуре везувиана существуют только две позиции протонов: H1(11) в общем положении и H2(10) в каналах структуры. В работах (Galuskin et al. 2003b, 2007b; Galuskin 2005) были изучены кремнедефицитные разновидности везувиана, в которых изоморфизм по схеме $\text{SiO}_4^{4-} \leftrightarrow \text{H}_4\text{O}_4^{4-}$ сопровождался увеличением средней длины $\langle \text{Z1-O} \rangle$ связи до 1.70Å. Дальнейшие исследования методом твёрдотельного ЯМР на протонах ^1H , а также дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), подтвердили наличие дополнительной позиции протона в структуре кремнедефицитного везувиана (Panikorovskii et al. 2016).

1.3.7. Структурные разновидности

С XIX века известны аномальные оптические свойства везувиана (Brauns 1883, 1891), которые связаны с локальными отклонениями от тетрагональной симметрии. Д.Е. Арем и Ч.В. Бёрнхем (Arem, Burnham 1969) на примере нескольких образцов везувиана из различных месторождений показали наличие рефлексов, нарушающих условия погасания для пространственной группы $P4/nnc$. Упорядочение катионов в позициях X4 и Y1 каналов структуры (Coda et al. 1970) ведёт к изменению общей симметрии минерала по схемам: $P4/nnc \rightarrow P4/n$ (Giuseppetti, Mazzi 1983) или $P4/nnc \rightarrow P4nc$ (Ohkawa et al. 1992). Нецентросимметричная разновидность везувиана ($P4nc$) исключительно редка, и достоверные уточнения структуры в этой пространственной группе приводятся лишь в нескольких работах (Ohkawa et al. 1992; Ohkawa 1994; Armbruster, Gnos 2000a, 2000b; Паникоровский и др. 2016с).

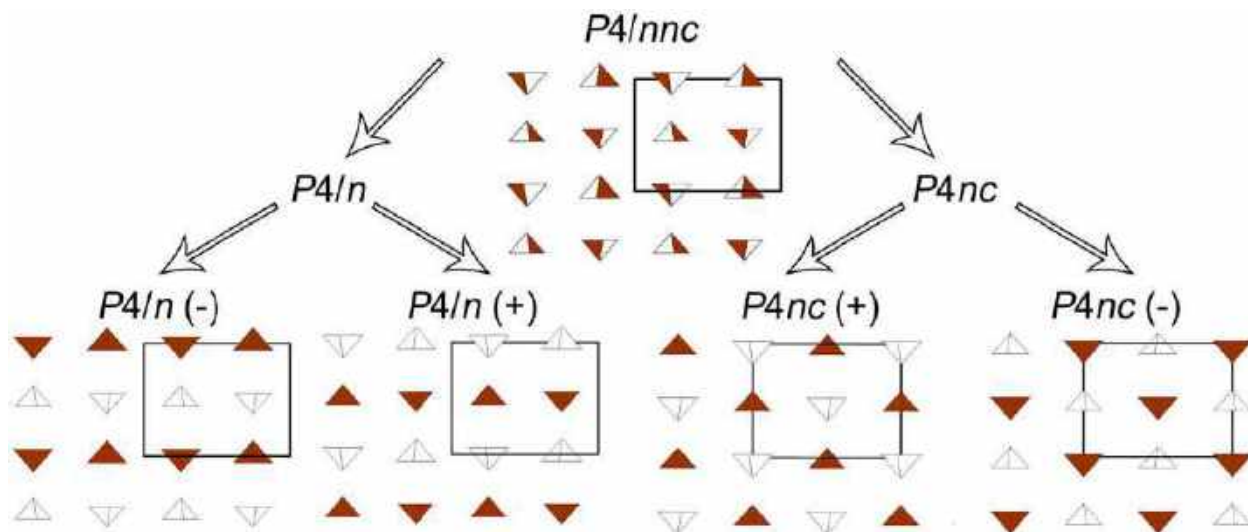


Рисунок 22. Схема заселённости $Y1(A,B)$ позиций в пространственных группах $P4/nnc$, $P4/n$ и $P4nc$.

По данным американских исследователей (Allen, Burnham 1992), симметрия везувиана определяется его доменным строением. Отдельный домен представляет собой группу элементарных ячеек с одинаковой симметрией $P4/n(+)$, $P4/n(-)$, $P4nc(+)$ или $P4nc(-)$ (рисунок 22). Общая симметрия кристалла определяется размером доменов и их количественным соотношением. В таблице 5 приведены возможные случаи сочетания размера доменов и их симметрии в природе по данным (Giuseppetti и Mazzi 1983; Allen, Burnham 1992; Ohkawa et al. 1992; Armbruster, Gnos 2000a, 2000b; Паниковровский и др. 2016b; Настоящая работа).

Таблица 5. Общая симметрия везувиана в зависимости от размеров и симметрии доменов, встреченных в природе

Размер доменов	симметрия	количественное соотношение	Пространственная группа
Большой	$P4/n(+)$, $P4/n(-)$,	любое	$P4/n$
Большой	$P4nc(+)$, $P4nc(-)$	любое	$P4nc$
Большой	$P4/n(+)$, $P4/n(-)$, $P4nc(+)$, $P4nc(-)$	$P4/n = P4nc$	$P4/nnc^*$
Большой	$P4/n(+)$, $P4/n(-)$, $P4nc(+)$, $P4nc(-)$	$P4/n < P4nc$	$P4nc$
Большой	$P4/n(+)$, $P4/n(-)$, $P4nc(+)$, $P4nc(-)$	$P4nc < P4/n$	$P4/n$
Малый	$P4/n(+)$, $P4/n(-)$, $P4nc(+)$, $P4nc(-)$	$P4/n \approx P4nc$	$P4/nnc$

*Общая симметрия $P4/nnc$ наблюдается вместо ожидаемой симметрии $P\bar{4}$ (Allen 1985; Ohkawa 1994), поскольку симметрия $P\bar{4}$ не реализуется на уровне элементарной ячейки (Galuskin 2005).

Если кристалл состоит из доменов малых размеров, неупорядоченно расположенных друг относительно друга (кристалл с низкой степенью порядка), он имеет пространственную группу $P4/nnc$, и дополнительные рефлексы на дифрактограмме отсутствуют (рисунок 23А). Кристаллы с высокой степенью упорядочения можно описать пространственными группами $P4/n$ или $P4nc$ (Паникоровский et al. 2016с), на дифрактограммах которых присутствуют дополнительные рефлексы (рисунок 23Б,В).

Дополнительные рефлексы, нарушающие правила погасания для пространственной группы $P4/nnc$, бывают трёх видов: 1) дифракционные максимумы $hk0$ -типа, где $h + k \neq 2n$; 2а) дифракционные максимумы $0kl$ -типа, где $k + l \neq 2n$; 2б) дифракционные максимумы hhl -типа, где $l \neq 2n$. Первый тип рефлексов относится к плоскости n , перпендикулярной оси 4 порядка, тип (2а) относится к плоскости n , лежащей в (100), и тип (2б) относится к плоскости c , лежащей в (110). Присутствие рефлексов первого типа исключает пространственные группы $P4/nnc$ и $P4/n$. Присутствие рефлексов второго типа (2а,б) исключает пространственные группы $P4/nnc$ и $P4nc$ (Armbruster, Gnos 2000b).

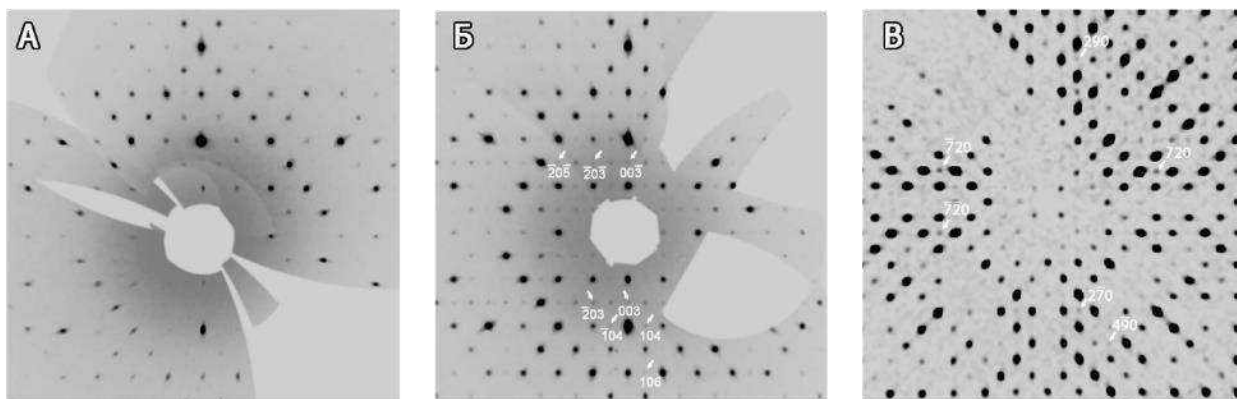


Рисунок 23. Реконструкция сечений обратного пространства минералов группы везувиана с различной симметрией: А – сечение ($h0l$) для вилюита (пр. гр. $P4/nnc$, дополнительные рефлексы отсутствуют); Б – сечение ($h0l$) низкосимметричного борсодержащего везувиана (пр. гр. $P4/n$, присутствуют рефлексы $h + l \neq 2n$); В – сечение ($hk0$) везувиана из Карманкульского кордона (пр. гр. $P4nc$, присутствуют рефлексы $h + k \neq 2n$). Рефлексы, нарушающие правила погасаний для пространственной группы $P4/nnc$, указаны белым шрифтом.

В случае, когда в кристалле в равных долях присутствуют большие по размеру домены с симметрией $P4/n$ и $P4nc$ (см. таблицу 5), будут наблюдаться рефлексы и первого, и второго типов. Чем больше домены по размеру, тем сильнее рефлексы, нарушающие правила погасания. В случае, когда домены описываются нецентросимметричной группой (например, $P4nc$), кристаллы везувиана обладают нелинейно-оптическими и пьезоэлектрическими свойствами (Allen, Burnham 1992; Паникоровский и др. 2016с).

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии оптически аномальных (двуосных) зон в везувиане позволило сделать предположение о том, что общая тетрагональная симметрия минерала есть результат псевдомероздрического двойникования доменов с симметрией $P2/n$ (Veblen, Wiechmann 1991; Groat et al. 1995a). Японские минералоги (Tanaka et al. 2002) указывают на наличие в везувиане триклинных секторов роста и приводят уточнение структуры везувиана в пространственной группе $P2/n$. Наличие рефлексов, нарушающих тетрагональную симметрию, на прецизионных рентгеновских снимках в совокупности с аномальными оптическими свойствами везувиана позволяет сделать вывод, что реальная симметрия минерала отвечает пространственной группе $P2/n$ или Pn (Groat et al. 1993).

1.3.8. Структурная сложность везувиана

Новый подход к количественной оценке структурной сложности кристаллического вещества (Кривовичев 2013), а также наличие функции расчёта требуемых параметров в программном пакете *TOPOS* (Blatov et al. 2000) позволили широко применять этот параметр в качестве инструмента изучения эволюции минералообразования в различных системах (Krivovichev 2013; Avdontceva et al. 2015; Grew et al. 2016; Gurzhiy et al. 2016). Наличие различных структурных модификаций минералов группы везувиана ($P4/nnc$, $P4/n$, $P4nc$), нередко двух или трёх на одном месторождении (например, в скарнах Вилюя, Темплтона или Ковдорского массива), представляет существенный интерес для применения параметра сложности на практике.

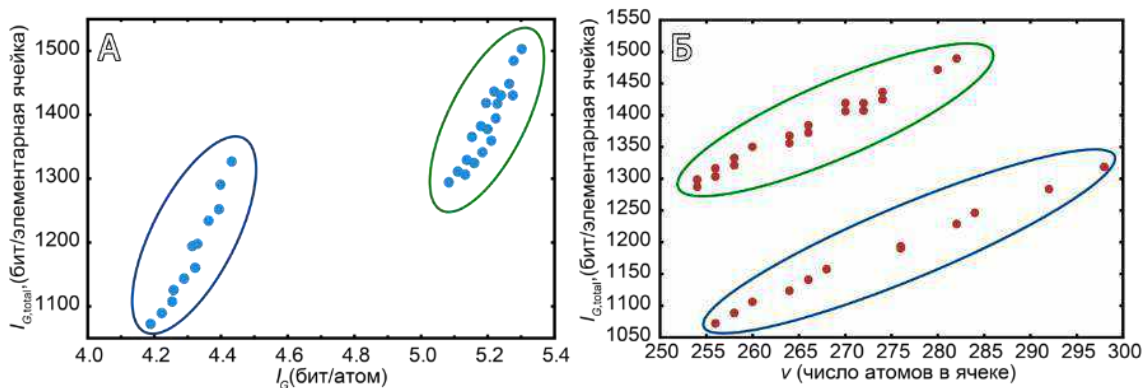


Рисунок 24. Графики отношения информации, приходящейся на элементарную ячейку, $I_{G,total}$, к информации, приходящейся на один атом, I_G (А), и к числу атомов в элементарной ячейке (Б). Точки, соответствующие образцам с симметрией $P4/nnc$, заключены в синий овал, с симметрией $P4/n$ и $P4nc$ – в зелёный.

Фигуративные точки структурной сложности для различных модификаций МГВ ([Приложение 1](#)) попадают в две области (рисунок 24), которые соответствуют высокосимметричной $P4/nnc$ и низкосимметричным $P4/n$ и $P4nc$ разновидностям минерала. Все высокотемпературные $P4/nnc$ модификации МГВ оказались структурно более простыми, нежели низкотемпературные $P4/n$ и $P4nc$ формы. Схожесть значений структурной сложности для $P4/n$ и $P4nc$ модификаций везувиана подчёркивает их структурную близость, наблюдаемую в природе: в образцах с общей симметрией $P4/n$ нередко присутствуют домены с симметрией $P4nc$, и наоборот (см. [раздел 1.3.5](#)). Как правило, структурная эволюция везувиана на одном месторождении идёт в последовательности $P4/nnc \rightarrow P4/n \rightarrow P4nc$ (Galuskin 2005; Наши данные), что соответствует увеличению структурной сложности структуры минерала с течением времени (уменьшением температуры кристаллизации). Такие наблюдения согласуются с общей тенденцией для неорганических кристаллических соединений (Krivovichev 2013).

1.4. Везувиан как индикатор условий минералообразования

Связь кристаллохимии различных генетических типов везувиана с устойчивостью его структурных модификаций предопределяет возможность практического применения МГВ в качестве геотермометра. Эффективность такого подхода можно продемонстрировать на примере многостадийных процессов (пере)кристаллизации МГВ в породах Ковдорского и Виллойских месторождений.

1.4.1. Зависимость симметрии от температуры образования

В работе (Allen, Burnham 1992) образец везувиана с симметрией $P4/n$ был выдержан при температуре 1000 °С в течение 50 суток, после чего его симметрия не претерпела никаких изменений. Этот факт позволил сделать предположение, что симметрия везувиана связана только с условиями кристаллизации. В связи с этим, швейцарскими минералогами (Gnos, Armbruster 2006) была проведена работа по выявлению закономерности между парагенезисом и пространственной группой, в которой кристаллизуется везувиан, на серии образцов из Швейцарских и Итальянских Альп. Оказалось, что в зоне гранулитового метаморфизма везувиан замещался мелилитом; с областью амфиболитовой фации связана $P4/nnc$ модификация минерала; в породах зеленосланцевой фации распространён везувиан с симметрией $P4/n$, а в области наименьшего метаморфизма – его $P4nc$ модификация.

На графике зависимости симметрии МГВ от условий их кристаллизации (рисунок 25) отчетливо прослеживается линейный тренд понижения симметрии минерала при уменьшении температуры образования породы. Для высокосимметричных образцов МГВ ($P4/nnc$) характерна температура образования >500 °С, $P4/n$ модификация образуется в интервале 300–500 °С, а для пород, образовавшихся при температуре < 300 °С характерны МГВ с пространственной группой $P4nc$.

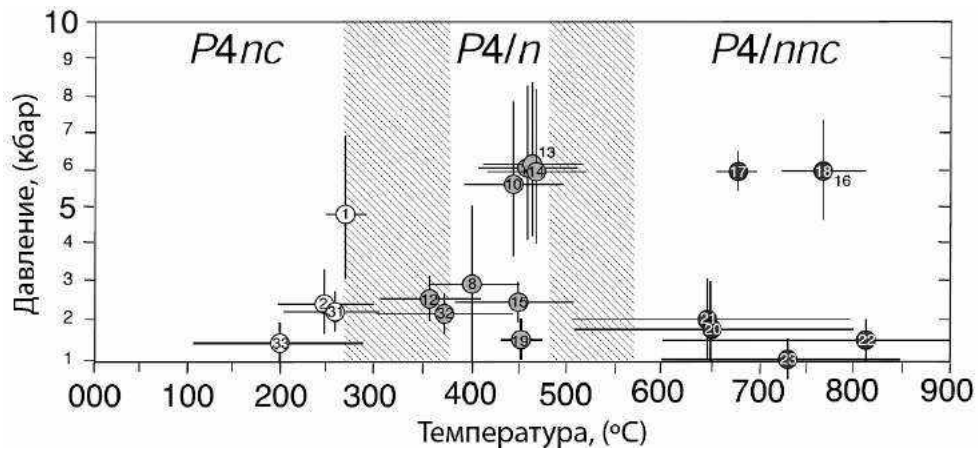


Рисунок 25. Зависимость пространственной группы везувиана от P – T условий образования породы по данным (Frey et al. 1999; Gnos, Armbruster 2006).

Корреляция симметрии и температуры образования МГВ полностью подтверждается статистическими данными о количестве рефлексов, нарушающих правила погасаний для пространственной группы $P4/nnc$. У сравнительно низкотемпературных МГВ количество нарушающих рефлексов на порядок превышает таковое высокотемпературных образцов (рисунок 26А). Пояснения к связи между симметрией минерала и количеством рефлексов (и их типами), нарушающих правила погасания, приведены в [разделе 1.3.5](#).

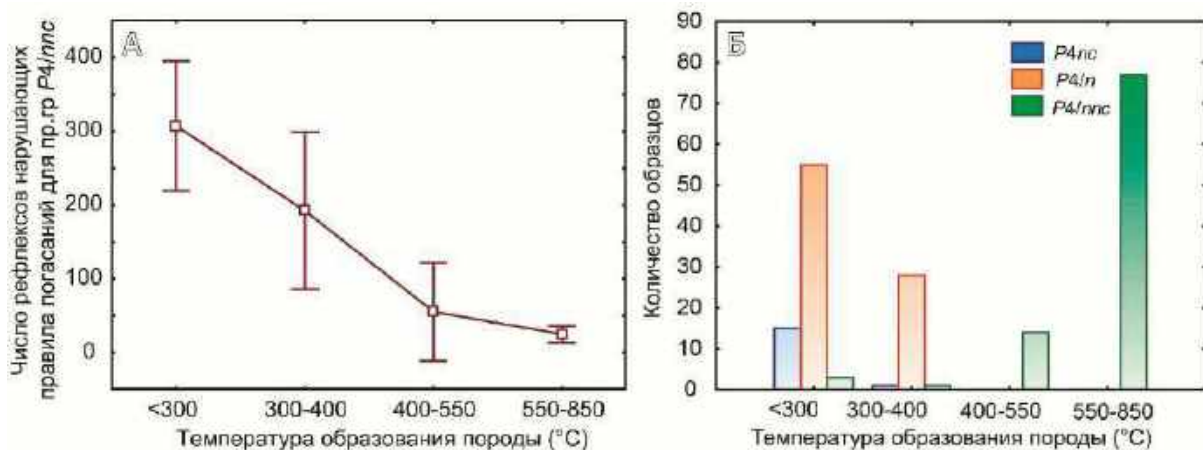


Рисунок 26. Зависимость числа рефлексов, нарушающих правила погасания для пространственной группы $P4/nnc$, от температуры образования породы (А) и распределение образцов по пространственным группам в зависимости от температуры образования породы (Б).

Отсюда следует корреляция пространственной группы МГВ от температуры его образования (рисунок 26Б), подтверждающая правильность разделения МГВ на «высокие» ($P4/nnc$), с температурой образования выше 400 °С, и «низкие» ($P4/n$ и $P4nc$), с температурой кристаллизации <400 °С (Allen, Burnham 1992). Примечателен факт присутствия МГВ с $P4nc$ симметрией только в породах, образовавшихся при температурах менее 300 °С, позволяющий выделить эту структурную разновидность в качестве наиболее низкотемпературной модификации МГВ.

1.4.2. Зависимость химического состава от температуры

Наиболее важным типоморфным признаком МГВ является количество фтора и/или бора, входящих в их состав. По нашим данным, содержание обоих компонентов последовательно увеличивается с температурой образования соответствующей породы (рисунок 27), что подтверждает предположения, выдвинутые ранее в работах (Groat et al. 1992b; Боровикова и Куражковская 2006).

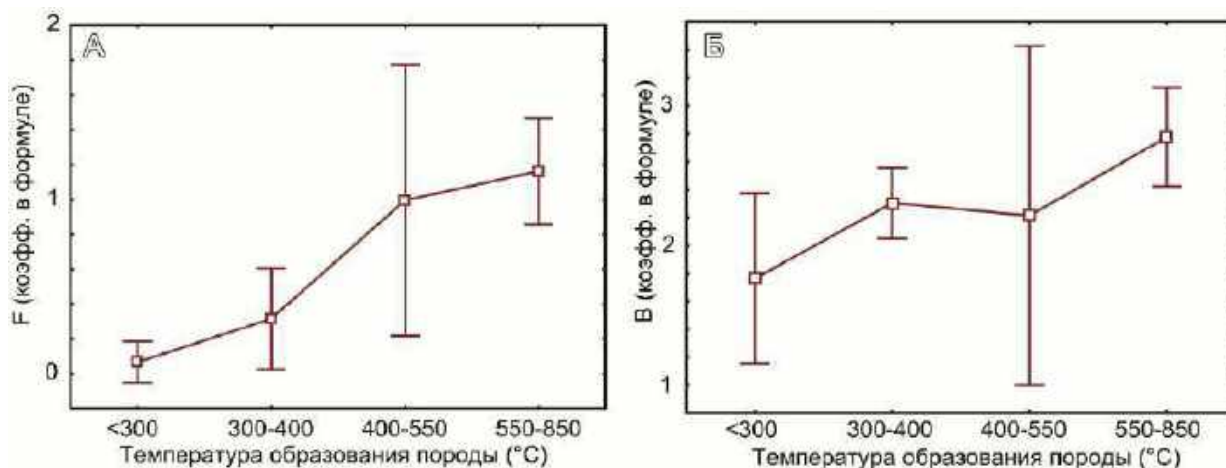


Рисунок 27. Корреляция между температурой образования породы и содержанием фтора (А) и бора (Б) в составе МГВ.

Действительно, внедрение этих элементов в структуру минерала сопровождается замещением протонов в гидроксильных позициях (Groat et al. 1992b, 1994b), что согласуется с общим представлением об уменьшении количества конституционной воды с повышением температуры кристаллизации или степени метаморфизма породы.

1.4.3. Взаимоотношения химического состава и симметрии МГВ

Помимо основных компонентов (Ca, Si, Al, Mg и Fe), неизменно входящих в состав большинства МГВ, хорошими индикаторами условий образования последних являются Ti, B, Na и Cr (рисунок 28). В частности, сравнительно высокотемпературные (550–850 °С) виллоит и везувиан со значительным содержанием бора (см. рисунок 28Б) из скарнов Титовского боратного месторождения, Виллюя, окрестностей Аричча в Италии и Темплтона в Канаде характеризуются пространственной группой $P4/nnc$ (Groat et al. 1992a; Bellatreccia et al. 2005b). Более поздние МГВ с меньшим количеством бора нередко имеют симметрию $P4/n$ и $P4nc$ (Galuskin 2005).

МГВ со значительным содержанием хрома, чаще всего связанные с низкотемпературными гидротермалитами в хромовых рудах (Джеффри майн в Канаде, Баженовское, Ключевской рудник, Монетная дача на Урале), всегда имеют низкую симметрию $P4/n$ и $P4nc$ (Кривовичев et al. 2013).

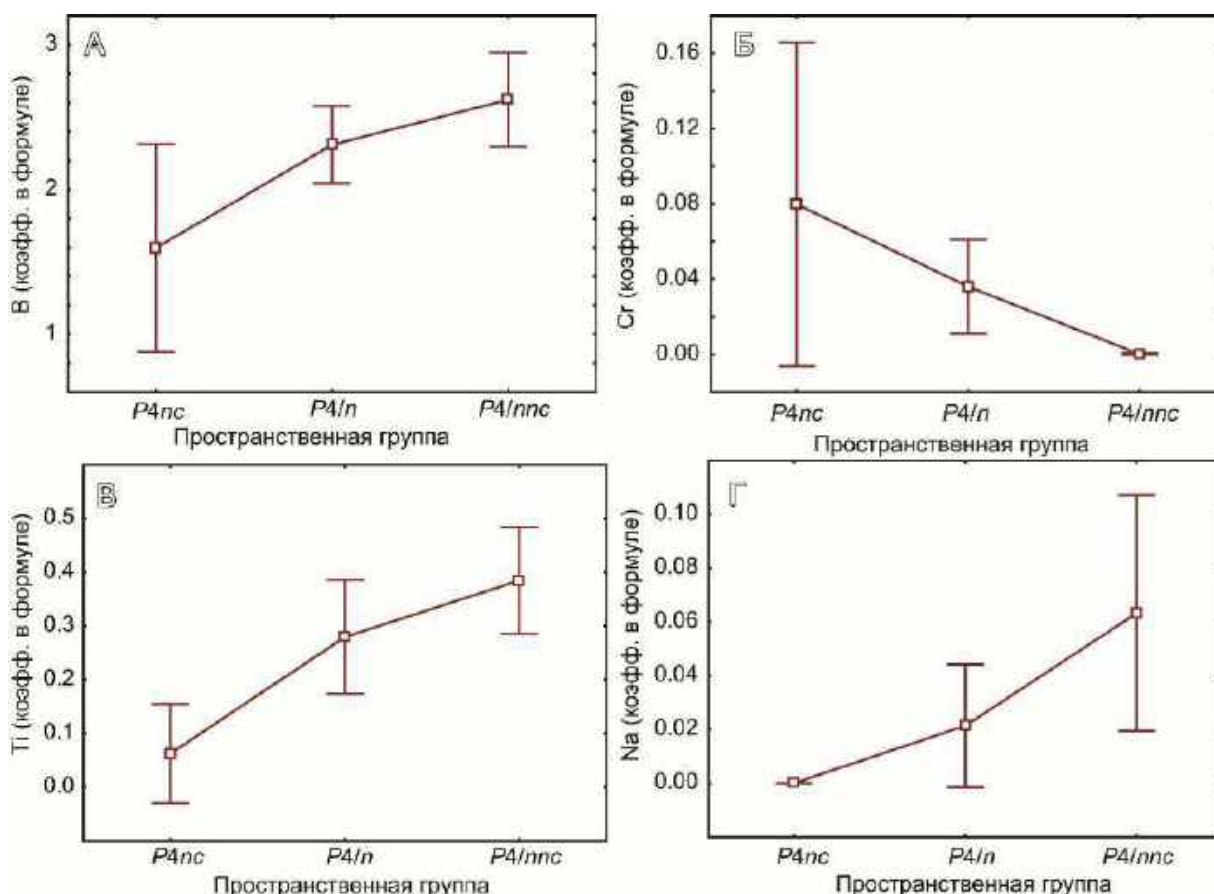


Рисунок 28. Корреляция между пространственной группой МГВ и содержанием в них бора (а), хрома (б), титана (в) и натрия (г).

Титан и натрий являются характерными микропримесями высокотемпературных/высокосимметричных МГВ (рисунок 28В,Г), а при понижении температуры, сопровождающемся упорядочением структуры и состава МГВ, происходит самоочищение

последних от микропримесей, характерное для большинства породообразующих минералов самого разного генезиса (Иванюк et al. 2009).

1.4.4. Зависимость параметров элементарной ячейки от химического состава

Первая попытка связать изменение химического состава с изменением параметров элементарной ячейки (ПЭЯ) для минералов группы везувиана произведена Ли Гроатом (Groat et al. 1992a). На диаграмме значений ПЭЯ отмечается два тренда, первый из которых соответствует борсодержащим образцам (большим значениям параметра a отвечают меньшие значения параметра c), второй – образцам с отсутствием бора в составе. Возрастание параметра a для всех образцов совпадает с увеличением содержания Mg в МГВ и находится в линейной зависимости от соотношения $Mg/(Mg+Al)$.

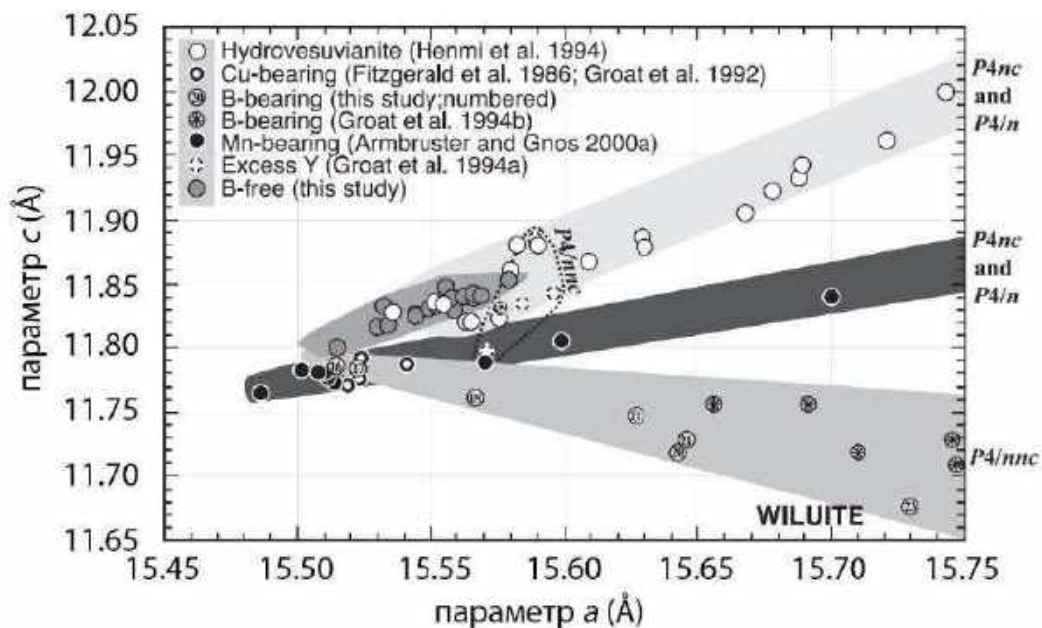


Рисунок 29. Диаграмма зависимости параметров элементарной ячейки от химического состава везувиана по данным (Gnos, Armbruster 2006).

Исследуя соотношения ПЭЯ образцов вилюита и борсодержащего везувиана, В.С. Куражковская и её коллеги (Куражковская et al. 2005) связали изменение их оптического знака и отношения параметров a/c со степенью заселённости позиции $T1$ атомами бора.

Э. Гнос и Т. Армбрустер (Gnos, Armbruster 2006) на диаграмме ПЭЯ (рисунок 29) выделили несколько различных трендов с частичным наложением друг на друга. Вхождение в структуру везувиана титана по схеме ${}^Y Ti^{4+} + {}^Y M^{2+} \leftrightarrow 2{}^Y M^{3+}$ влияет на параметры ячейки точно так же, как и изоморфизм «гидрогранатового» типа $(SiO_4)^{4-} \leftrightarrow (H_4O_4)^{4-}$. К отмеченному ранее тренду, связанному с заполнением $T1$ и $T2$ позиций (Groat et al. 1992a), добавляется «гидромарганцевый» тренд, обусловленный вхождением в

структуру везувиана марганца с одновременным изоморфизмом по схеме $Z_{1,2}(SiO_4)^{4-} \leftrightarrow Z_{1,2}(H_4O_4)^{4-}$.

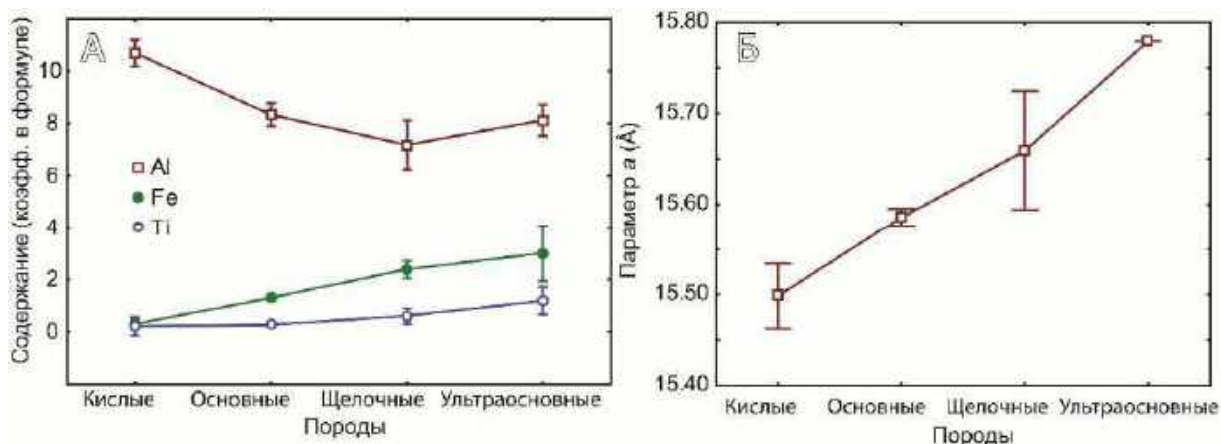


Рисунок 30. Диаграмма зависимости содержания Al, Fe и Ti (А) и параметра a (Б) в МГВ от типа породы породы.

При рассмотрении генетической связи между химическим составом МГВ и типом включающих их пород (рисунок 30А) проявляется тренд к возрастанию содержания железа и титана в составе МГВ с увеличением основности породы, а также общий тренд снижения содержания алюминия от кислых пород к основным. Существенное увеличение параметра a элементарной ячейки в ряду от кислых пород к ультраосновным (рисунок 30Б) объясняется увеличением доли железа и титана, ионные радиусы которых превышают таковой алюминия (Shannon 1976): ${}^VI Al^{3+}(0.54) < {}^VI Ti^{4+}(0.61) < {}^VI Fe^{3+}(0.65) < {}^VI Fe^{2+}(0.78) \text{ \AA}$.

1.5. Валентное состояние железа в МГВ различного генезиса

Значимую роль в кристаллохимии МГВ играет железо, которое, согласно различным источникам (Manning, Tricker 1975; Tricker, Manning 1979; Tricker et al. 1981; Karwowski et al. 1996; Kraczkа, Żabiński 2003; Groat, Evans 2012), может занимать X3, Y1, Y2, Y3 и даже тетраэдрические позиции Z. Из перечисленных работ стоит выделить обзор В.С. Русакова с соавторами (Русаков et al. 2006), в котором исследованы 17 Мёссбауэровских спектров МГВ, главным результатом которой, на наш взгляд, является возможность вхождения ионов Fe исключительно в позиции с координацией 5 и 6. Нами эти данные были заново проанализированы, в результате было выявлено, что среди МГВ с содержанием магния более 2 к/ф, основная часть железа оказывается трёхвалентной (рисунок 31). Значительное преобладание ионов Fe^{2+} над Fe^{3+} наблюдается лишь при содержаниях $Mg < 1$ к/ф. Что подтверждает общую тенденцию увеличение количества трёхвалентного железа вместе с увеличением содержания магния в составе силикатов.

Полученное наблюдение может быть полезным для расчёта формул МГВ. При содержании магния более 2 к/ф всё железо можно считать закисным, а при меньшей магнезиальности соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ можно рассчитать, используя эмпирическую формулу (рисунок 32):

$$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 5.1816 \times \exp(-1.0156 \times \text{Mg}(\text{к/ф}))$$

Следует отметить, что полученную формулу удобно использовать для безборных (<1 к/ф В) МГВ, формула которых рассчитывается на 147 зарядов; суммарный заряд Y-катионов составляет 37 зарядов или $(\text{M}^{3+})_{11}(\text{M}^{2+})_2$, т.е. 2 атома M^{2+} на формулу.

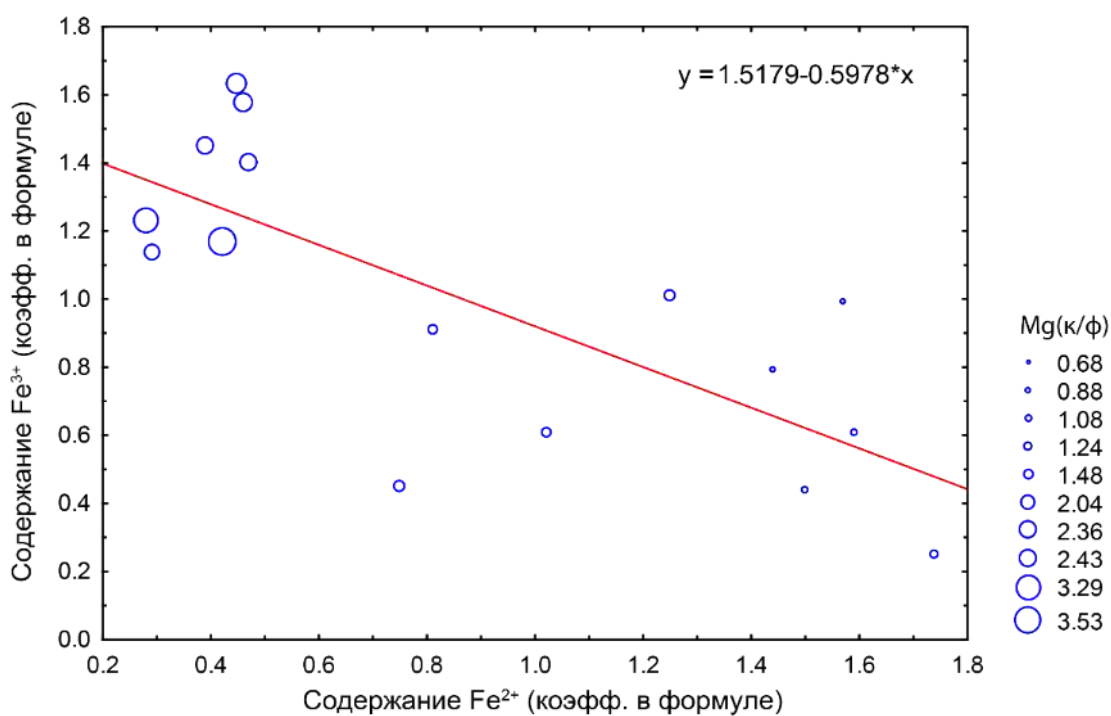


Рисунок 31. Зависимость содержания Fe^{3+} от Fe^{2+} (к/ф) в МГВ по данным работы (Русаков et al. 2006). Содержание магния показано различным размером кружков.

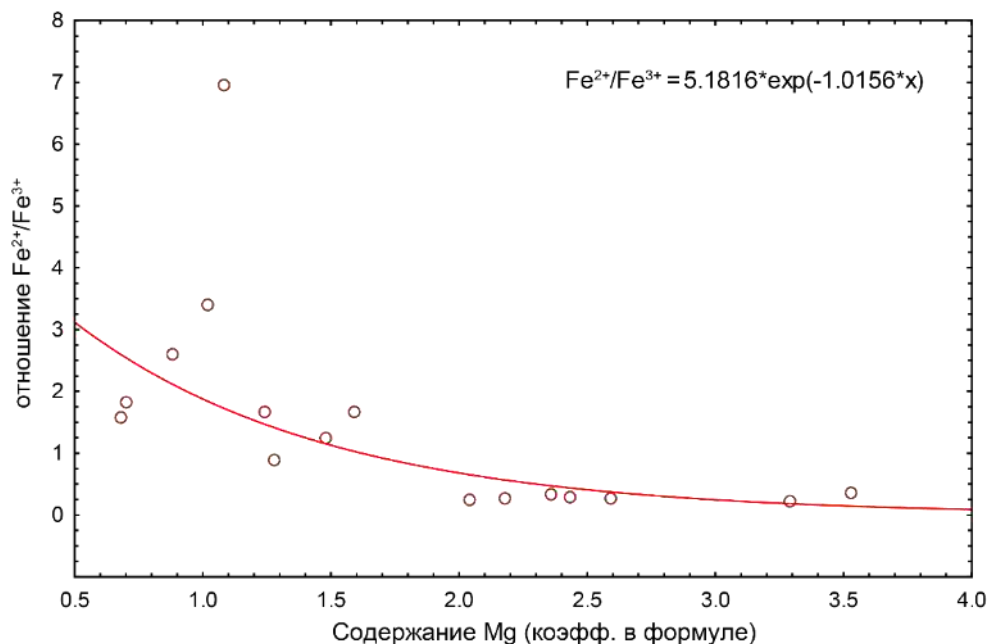


Рисунок 32. Зависимость содержания Mg (к/ф) от соотношения Fe²⁺/Fe³⁺ в МГВ по данным работы (Русаков et al. 2006).

1.6. Номенклатура

На момент написания данной работы группа везувиана насчитывает 10 минеральных видов (таблица 6). Между собой минералы различаются заселённостью катионных X3, Y1, Y3 T1,2 и анионных W позиций. В пятивершинной позиции могут доминировать такие катионы, как Fe³⁺, Al³⁺, Mn³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺. В октаэдрической позиции Y3 могут быть доминантными Mg, Fe³⁺, Al. В вилюите позиции T1 и T2 должны быть совокупно заполнены более чем наполовину атомами бора. Фторвезувиан является F-доминантным в позиции W аналогом везувиана.

Таблица 6. Доминирующие компоненты в катионных и анионных позициях в минералах группы везувиана*

Минерал	Z	X	Y1	Y2	Y3	T1	T2	O10	O11	O12	Ссылка
Везувиан	Si	Ca	Fe ³⁺	Al	Al	□,Al	□	OH	OH	□	(Giuseppetti, Mazzi 1983)
Фторвезувиан	Si	Ca	Fe ²⁺	Al	Al	□	□	F	F	□	(Britvin et al. 2003)
Манган-везувиан	Si	Ca	Mn ³⁺	Al	Al	□	□	OH	OH	□	(Armbruster et al. 2002)
Циприн	Si	Ca	Cu	Al	Al	□	□	OH	OH	□	(Panikorovskii et al. 2017b)
Магнезио-везувиан	Si	Ca	Mg	Al	Al	□	□	OH	OH	□	(Panikorovskii et al. 2017c)

Алюмо-везувиан	Si	Ca	Al	Al	Al	□	□	ОН	ОН	□	(Panikorovskii et al. 2017a)
Виллюит	Si	Ca	Fe ²⁺	Al	Al	B,Al	B	O	O	O	(Groat et al. 1996, 1998)
Хонхеит	Si	Ca	Fe ²⁺	Al	Fe ³⁺	□	B	O	ОН	O	(Xu et al. 2017)
Миланридерит	Si	Ca	Fe ³⁺	Al	Mg	□	□	O	ОН	□	(Chukanov et al. 2019)
Манаевит-(Ce)	Si	Ca, Ln	Fe ²⁺	Al	Mg	B	□	O	O	□	(Настоящая работа)

*Минералы группы везувиана могут характеризоваться различной симметрией (*P4/nnc*, *P4/n*, *P4nc*) или (*P2/n*, *Pn*) (Coda et al. 1970; Veblen, Wiechmann 1991; Allen, Burnham 1992; Ohkawa et al. 1992; Groat et al. 1993, 1995a; Ohkawa 1994).

Поскольку актуальная классификация МГВ ещё не разработана, остаётся неясен статус для членов группы с доминированием Fe²⁺ и Mn²⁺ в пятивершинной позиции (Manning, Tricker 1975; Groat, Evans 2012). Также, согласно нашим последним данным, существует несколько разновидностей виллюита с различной заселенностью Y1 позиции, которые описаны в литературе (Groat et al. 1998; Panikorovskii et al. 2017e) и удовлетворяют современным критериям для выделения их в качестве самостоятельных минеральных видов. Описанные механизмы внедрения в структуру редкоземельных элементов и натрия свидетельствуют о существовании минеральных видов, различающихся заполнением позиций X, описанных более подробно вместе с остальными минералами группы в [разделе 3.11](#).

Глава 2. Методы исследования

В настоящей главе приведены сведения о методах изучения минералов группы везувиана, структуре работы, а также сведения об обработке и интерпретации полученных данных. Анализ кристаллохимических особенностей МГВ был проведен по результатам комплексного кристаллохимического исследования (таблица 7) обширной коллекции образцов из большинства известных проявлений по всему миру ([Приложение 2](#)).

Таблица 7. Использованные методы изучения МГВ.

Метод	Задача	Оборудование / программное обеспечение
Рентгеноспектральный микроанализ	Прецизионное определение химического состава МГВ и ассоциирующих минералов	Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) LEO-1450, ЭДС-анализатор Quantax; микрозонд CAMECA MS46 (ГИ КНИЦ РАН, Апатиты); СЭМ Hitachi S-3400N, ЭДС-анализатор OXFORD, ВДС-анализатор INCA (РЦ «Геомодель» СПбГУ, Санкт-Петербург); микрозонд CAMECA SX100 (Варшавский университет); СЭМ Philips XL30 ESEM, ЭДС-анализатор EDAX (Силезский университет, Катовице), СЭМ CamScan MX2500S, ЭДС-анализатор OXFORD (ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского, Санкт-Петербург).
Сканирующая электронная микроскопия	Изучение морфологических особенностей, однородности зерен, генетических соотношений, определение качественного химического состава МГВ и ассоциирующих минералов	Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) LEO-1450, ЭДС-анализатор Quantax; микрозонд CAMECA MS46 (ГИ КНИЦ РАН, Апатиты); СЭМ Hitachi S-3400N, ЭДС-анализатор OXFORD, ВДС-анализатор INCA (РЦ «Геомодель» СПбГУ, Санкт-Петербург); микрозонд CAMECA SX100 (Варшавский университет); СЭМ Philips XL30 ESEM, ЭДС-анализатор EDAX (Силезский университет, Катовице), СЭМ CamScan MX2500S, ЭДС-анализатор OXFORD (ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского, Санкт-Петербург).
Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой	Определение содержания В в образцах	Масс-спектрометр iCAP 6300 duo (Механобр инжиниринг, Санкт-Петербург)
Дифференциальная сканирующая калориметрия / термогравиметрия	Определение температур фазовой устойчивости, этапов потерь массы, общей потери массы при прокаливании.	Дифференциальный сканирующий калориметр NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (РЦ Рентгенодифракционные методы исследований СПбГУ, Санкт-Петербург)
Твердотельный ЯМР	Определение координации ^{5}B , ^{19}F , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{139}La в МГВ, их количественное соотношение	Спектрометр Bruker Avance III 400 WB (РЦ «Магнитно-Резонансные методы исследований» СПбГУ, Санкт-Петербург)

Инфракрасная спектроскопия	Качественное определение SO_3 , VO_3 , VO_4 , H_2O , OH групп в составе МГВ, а также вычисление параметров $\text{O}-\text{H}\dots\text{H}$ связей	ИК Фурье-спектрометры Bruker Vertex 70 (РЦ Рентгенодифракционные методы исследований СПбГУ, Санкт-Петербург), ALPHA FTIR (Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка)
Фотоэлектронная спектроскопия	Определение локальной координации и химического состояния Ca, Si, S, Al, Mg, B, Fe	Спектрометр Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi (РЦ Физические методы исследования поверхности СПбГУ, Санкт-Петербург)
Элементный анализ	Определение содержаний C, H, N	CNH анализатор Carlo Erba 1106 (Музей Ферсмана, Москва)
Рентгеноструктурный анализ	Уточнение и расшифровка кристаллических структур	Монокристалльные дифрактометры STOE IPDS II, Agilent Technologies ExcaliburEos, Agilent Technologies SuperNova, BrukerAPEXII и BrukerAPEXDUO (РЦ Рентгенодифракционные методы исследований СПбГУ, Санкт-Петербург)
Рентгенофазовый анализ	Определение ПЭЯ, диагностика включений и ассоциирующих минералов	Порошковый дифрактометр BrukerPhazerD2, монокристалльный дифрактометр Rigaku R-AXIS Rapid в геометрии Дебай-Шеррера (РЦ Рентгенодифракционные методы исследований СПбГУ, Санкт-Петербург)
Оптическая микроскопия	Отбор монокристаллов для исследований, получение цветных изображений образцов, получение оптических спектров	Бинокляр Leica 60d, камера Levenhuk c800 (Кафедра кристаллографии СПбГУ Санкт-Петербург), камера Canon PowerShot G9 (ГИ ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты), спектрометр AVASPEC-ULS2048X16 (Музей национальной истории, Стокгольм)
Иммерсионный анализ	Определение оптического знака, коэффициентов двупреломления, угла $2V$, плеохроизма и др. оптических характеристик	Поляризационный микроскоп ЛОМО ПОЛАМ РП-1, набор иммерсионных жидкостей (Кафедра кристаллографии СПбГУ, Санкт-Петербург)
Гониометрия	Определение расположения граней и их индексов	Четырёхкружный гониометр на дифрактометре Agilent Technologies Xcalibur EOS

2.1. Структура работы

Фактическую основу диссертации составляет систематическая коллекция минералов группы везувиана, собранная автором из различных месторождений России и всего мира (170 образцов, рисунок 33), включающая в себя образцы из коллекций минералогического музея СПбГУ (Санкт-Петербург), минералогического музея им. А.Е. Ферсмана (Москва), минералогического музея Силезского университета (Катовице) и музея геологии и минералогии им. И. В. Белькова ГИ КНЦ РАН (Апатиты), а также образцы из личных коллекций С.Н. Бритвина (СПбГУ), В.Н. Яковенчука (ГИ КНЦ РАН), И.В. Пекова (МГУ), И.О. и Е.В. Галускиных (Силезский университет), В.Ю. Карпенко (музей Ферсмана), А.А. Антонова (СПбГУ), Г.В. Бархударовой (СПбГУ), Н.В. Чуканова (ИПХФ РАН), А.А. Агаханова (музей Ферсмана), Ю.В. Ерохина (ИГГ УрО РАН), М.М. Моисеева (музей Ферсмана), Е.В. Белогуб (ИМ УрО РАН) и других.

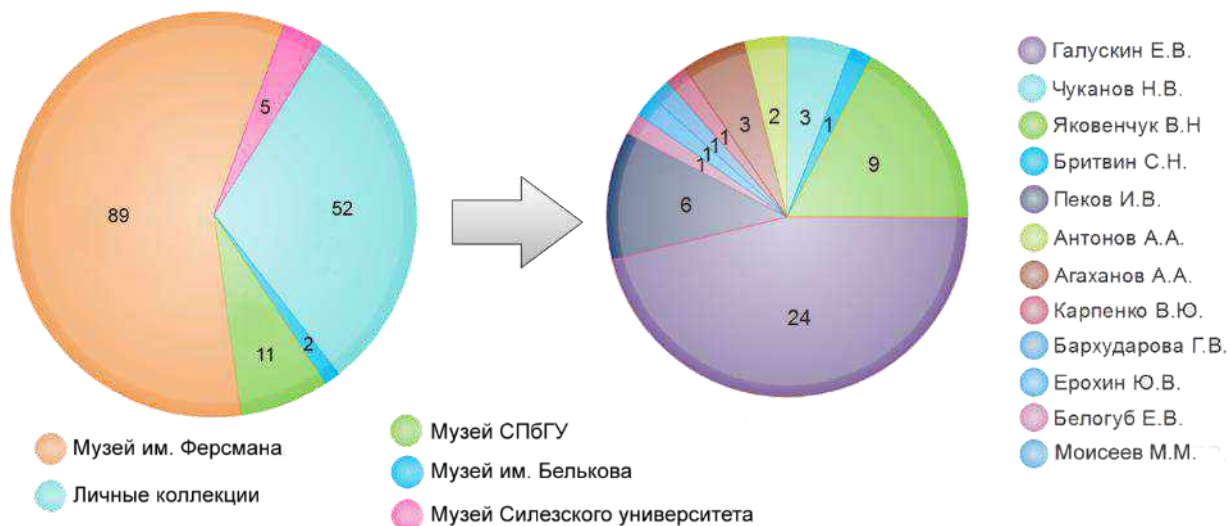


Рисунок 33. Диаграмма количества полученных образцов их распределение по типу коллекций: музейные – слева, личные – справа. В коллекцию Е.В. Галускина включены образцы И.О. Галускиной и Szełęg E.

На начальном этапе производился отбор зёрен для рентгеноструктурных исследований, из которых впоследствии были подготовлены пробы для электронно-зондовых измерений (25 препаратов, более 3000 измерений). Попутно производился выбор материала для изучения петрологических особенностей МГВ-содержащих пород, а также минеральной ассоциации. Для наиболее эффективных образцов при помощи камеры Canon PowerShot G9 в ЦНМ КНЦ РАН (Апатиты) совместно с Г.Ю. Иванюком были получены

цветные фотографии. Наиболее интересные в химическом и структурном плане образцы изучались комплексом дополнительных спектроскопических методов: ИК-спектроскопия, твердотельный ЯМР, Мёссбауэровская спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия/термогравиметрия, фотоэлектронная спектроскопия.

2.2. Методика инструментальных исследований

2.2.2. Порошковая и монокристаллическая дифрактометрия

Рентгеновские исследования проводились автором на оборудовании кафедры Кристаллографии и Ресурсного центра «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ, Санкт-Петербург.

Рентгенофазовое изучение образцов проводилось с использованием автоматического дифрактометра Bruker Phazer D2: излучение рентгеновской трубки – $\text{CuK}\alpha_{1+2}$, длины волн $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54059 \text{ \AA}$ и $\lambda_{\text{CuK}\alpha 2} = 1.54441 \text{ \AA}$, режим работы трубки 40 кВ / 30 мА, позиционно-чувствительный детектор, геометрия на отражение, схема фокусировки Брегг-Брентано, скорость вращения образца 30 оборотов в минуту, интервал углов дифракции $2\theta = 10\text{--}80^\circ$, $T=25^\circ\text{C}$, атмосфера – воздух (время съемки ~ 3.5 часа). Образцы снимались в кювете с подложкой из монокристалла кремния, диаметр исследуемой площади 2×2 мм.

Идентификация фаз осуществлена при помощи программы PDXL2 v2.0.2 с использованием базы порошковых дифракционных данных PowderDiffractionFile (PDF-2, 2011). Уточнение параметров элементарной ячейки проводилось методом Ритвельда в программе Topas (Bruker AXS GmbH 2009).

Структурные исследования проводились на монокристаллических рентгеновских дифрактометрах STOE IPDS II, Agilent Technologies Excalibur Eos, Agilent Technologies SuperNova, Bruker APEX II и Bruker APEX DUO, оснащенных детекторами Image-Plate (STOE IPDS II) и CCD-типа (все остальные) на монохроматическом $\text{MoK}\alpha$ ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) излучении. Прецизионные съемки со сбором полных массивов дифракционных данных проводились с шагом сканирования по $\omega - 0.5^\circ$, временем экспозиции в интервале 10–100 с на снимок, при 100 К в диапазоне углов 2θ 6.00–70.00°. Рядовые съёмки проводились с шагом сканирования по $\omega - 1^\circ$, временем экспозиции в интервале 10–100 с на снимок при комнатной температуре в диапазоне углов 2θ 6.00–55.00°. Поправка на поглощение вводилась эмпирически с помощью сферических гармоник, реализованных в алгоритме калибровки SCALE ABSPACK, в программном комплексе CrystallysPro (Agilent Technologies 2012), либо полуэмпирически, с помощью алгоритмов программы APEX2

(Bruker-AXS 2014). Параметры элементарной ячейки уточнялись методом наименьших квадратов. Уточнение структур проводилось с помощью программы SHELXL (Sheldrick 2008), встроенной в программный пакет OLEX2 (Dolomanov et al. 2009), или WinGX (Farrugia 2012). Визуализация кристаллических структур, электронной плотности, расчёт полиэдрических объёмов, а также построение теоретических рентгенограмм проводились с помощью программ Diamond 3.2f (Putz, Brandenburg 2014), VESTA 3 (Momma, Izumi 2011) и Mercury 3.10.1 (Macrae et al. 2008), соответственно.

2.2.3. Рентгеноспектральный микроанализ

Изучение морфологических особенностей, однородности зерен, генетических соотношений и минеральной ассоциации, а также определение качественного химического состава МГВ, включений в их зёрнах и ассоциирующих минералов было проведено с участием автора в ресурсном центре «Геомодель» СПбГУ (аналитики Шиловских В.В., Власенко Н.С), ГИ ФИЦ КНЦ РАН (Базай А.В.), Университете Силезии в Катовицах (Галускин Е.В.) при помощи сканирующих электронных микроскопов Hitachi S-3400N (INCA 500), LEO-1450 (Quantax) и Philips XL30 ESEM (EDAX), соответственно. Измерения проводились при силе тока 20–30 нА, ускоряющем напряжении 20 кВ и диаметре электронного пучка 1–5 мкм.

Детальное изучение элементного состава МГВ методом электронно-зондового микроанализа (таблица 8) было выполнено на оборудовании ресурсного центра «Геомодель» СПбГУ (Hitachi S-3400N, INCA), ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского (CamScan MX2500S, OXFORD), Геологического института Кольского научного центра РАН (Cameca MS-46) и Варшавского государственного университета, аналитик Держановский П. (Cameca SX-100). Определение основных компонентов проводилось при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 20–30 нА, диаметре электронного пучка 5–20 мкм. Определение содержания бора производилось по специально разработанной для волнодисперсионной рентгеновской спектроскопии методике (Galuskin 2005) на микрозонде CAMECA SX100 при ускоряющем напряжении 5 кВ, силе тока 100 нА и экспозиции 100 с в каждой точке.

Расчёт эмпирических формул выполнен с использованием модуля MINAL (Dolivo-Dobrovolsky 2016) к электронным таблицам MS Excel.

Таблица. 8. Параметры электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа

Компонент	Предел обнаружения (мас. %)	Стандарт измерения	
		SX 100	MS-46
B ₂ O ₃	0.20	Ni/C-LSM	датолит
F	0.15	топаз	фторапатит
Na ₂ O	0.15	альбит	лоренценит
MgO	0.1	форстерит	пироп
Al ₂ O ₃	0.05	санидин	пироп
SiO ₂	0.05	санидин	диопсид
SO ₃	0.05	барит	барит
Cl	0.03	ванадинит	атакамит
K	0.03	микроклин	микроклин
CaO	0.03	волластонит	диопсид
TiO ₂	0.01	ругил	лоренценит
MnO	0.01	спессартин	родохрозит
FeO*	0.01		
Fe ₂ O ₃ *	0.01	гематит	гематит
CuO	0.01	Cu	Cu
Cr ₂ O ₃	0.01	корунд	корунд
SrO	0.01	целестин	целестин
La ₂ O ₃	0.01	LaPO ₄	LaCeS ₂
Ce ₂ O ₃	0.01	CePO ₄	LaCeS ₂
Pr ₂ O ₃	0.01	PrPO ₄	LiPr(WO ₄) ₂
Nd ₂ O ₃	0.01	NdPO ₄	LiNd(MoO ₄) ₂
Sm ₂ O ₃	0.01	SmPO ₄	LiSm(MoO ₄) ₂
Gd ₂ O ₃	0.01	GdPO ₄	LiGd(MoO ₄) ₂
PbO	0.01	ванадинит	вульфенит
ThO ₂	0.01	чералит	торит

*определение соотношения FeO/Fe₂O₃ производилось по данным Мёссбауэровской спектроскопии.

2.2.4. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Изучение образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии выполнено автором с целью определения тепловых эффектов, температур плавления и шагов потери массы при прокаливании до 1200 °С на калориметре NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (РЦ «Рентгенодифракционные методы исследований» СПбГУ). Измерения проводились в Ar-Ar атмосфере со скоростью нагрева 10 °С / мин для навесок более 10 мг в платиновых тиглях с использованием корунда в качестве стандарта. Использование дифференциального метода, в основе которого лежит метод сравнения температур между измеряемым образцом и эталоном обусловлено гораздо большей чувствительностью, по сравнению с традиционным термическим анализом (Паникоровский and Бритвин 2013).

2.2.5. Элементный (CHN) анализ

Определение содержания H_2O и CO_2 для образца с аномальным высоким содержанием молекулярной воды проводилось на оборудовании Минералогического музея им. Ферсмана (аналитик В.Ю. Карпенко) с использованием анализатора Carlo Erba 1106. Сжигание производилось по модифицированному методу Дюма-Прегля в оловянной капсуле с добавлением кислорода в токе гелия хроматографической марки, исходная температура печи 1030 °С (в момент вспышки температура локально возрастает до 1800 °С). Наполнитель хроматографической колонки – Porapak QS. Использованные стандарты на С и Н - ацетанилид, сульфаниламид, бензойная кислота, навеска 2.55 мг.

2.2.6. Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектроскопические исследования были осуществлены в РЦ «Рентгено-дифракционные методы исследований» СПбГУ (аналитик Паникоровский Т.Л.) на фурье-спектрометре Bruker Vertex 70 и в Институте проблем химической физики РАН (аналитик Чуканов Н.В.) на фурье-спектрометре ALPHA FTIR (Bruker Optics). Измерения проведены при комнатной температуре в диапазоне 400–4000 cm^{-1} при разрешающей способности 4 cm^{-1} и числе сканирований в диапазоне 16–64. Приготовление образца проводилось по стандартной методике путем прессования таблетки 2 мг исследуемого вещества и 200 мг КВг. Обработка данных выполнена при помощи пакета программ OPUS.

2.2.7. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

Определение содержания бора было выполнено атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре iCAP 6300 duo (Механобр инжиниринг), длина волны 249,7 нм, аксиальное наблюдение. Вес навески для образцов составил 200–250 мг.

2.2.8. Твердотельный ЯМР

Твёрдотельный ЯМР анализ образцов был осуществлён при помощи спектрометра Bruker Avance III 400 WB с рабочей частотой 400.23 МГц в РЦ «Магнитно-резонансные методы исследований» СПбГУ (аналитик Мазур А.С.). Измерения были проведены при комнатной температуре. Для записи спектров 1H , ^{11}B , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si использовался

одноимпульсный режим с длительностью 100, 66.4, 80, 55.5, 25 кГц, временем задержки 20, 10, 5, 10, 10 с и 32, 3000, 1024, 4000, 6000 сканами соответственно. Для ^{23}Na измерений. Спектр ^{139}La регистрировался с использованием подхода спинового эха (первая ширина импульса 0.8 мкс, временем задержки 0.2 с, шириной развертки ± 56.5 МГц и количеством сканирований 600000). Визуализация и обработка спектров выполнена в программе MestReNova (Willcott 2009).

2.2.9. Оптическая поляризационная спектроскопия

Поляризованные спектры оптического поглощения при комнатной температуре в диапазоне 270–1100 нм ($37037\text{--}9091\text{ см}^{-1}$) регистрировались на двухсторонних полированных монокристаллических срезах при спектральном разрешении 1 нм с использованием спектрометра AVASPEC-ULS2048X16 (Музей национальной истории, Стокгольм, аналитик – Галениус У.), соединенного через УФ-волоконный кабель толщиной 400 мкм с UV-микроскопом Zeiss Axiotron. В качестве источника света использовалась ксеноновая дуга мощностью 75 Вт, объективы Zeiss Ultrafluar 10 × служили конденсатором. Размер апертуры составлял 64 мкм в диаметре. В качестве поляризатора использовалась призма Глена-Томпсона с рабочим диапазоном от 250 до 2700 нм (от 40000 до 3704 см^{-1}). Шкала длин волн спектрометра была откалибрована по легированным дозам Ho_2O_3 и $\text{Pr}_2\text{O}_3 / \text{Nd}_2\text{O}_3$ (фильтры Hellma 666F1 и 666F7). Начальные спектры получены для двух тонких срезов (параллельного и перпендикулярного оптической оси) циприна при комнатной температуре, затем – после термообработки при 600 °С в атмосфере H_2 . Обработанные образцы помещали в золотой контейнер и вставляли в предварительно нагретую горизонтальную трубчатую печь, снабженную трубкой из кварцевого стекла. Эксперимент по нагреву продолжался 8 часов и был завершен путем выталкивания образцов в холодную зону кварцевой трубки.

2.2.10. Иммерсионный анализ

Определение оптических характеристик (оптического знака, коэффициентов двупреломления, угла $2V$, плеохроизма и др.) МГВ проводилось на кафедре Кристаллографии СПбГУ автором и Авдонцевой Е.Ю. на поляризационном микроскопе ЛОМО ПОЛАМ РР-1 с использованием набора иммерсионных жидкостей с высокими показателями преломления.

2.2.11. Мёссбауэровская спектроскопия

Гамма-резонансные исследования МГВ были выполнены на Мёссбауэровском спектрометре Wissel (Физический факультет МГУ, аналитик Русаков В.С.) для определения координации и валентного состояния ионов железа. Спектрометр оснащён стандартным радиоактивным источником ^{57}Co в родиевой матрице (Ritverc). Измерения в режиме поглощения выполнялись при комнатной температуре. Образец измельчали в агатовой ступке, распределяли гомогенно внутри держателя пуансона и упаковывали в виде таблетки с плотностью 112 мг/см^2 для получения оптимальных условий для измерений. Спектральная подгонка экспериментального Мёссбауэровского спектра проводилась методом наименьших квадратов в предположении спектральных линий Лоренца. Измерены сдвиги изомеров относительно металлического железа. Математический анализ выполнен коммерческим программным обеспечением Мессбауэра SpectRelax версии 2; подробная методика измерений и интерпретации спектров описана в работе (Русаков et al. 2006).

2.2.12. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Фотоэлектронные спектры МГВ были записаны с помощью спектрометра Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi в РЦ Физические методы исследования поверхности СПбГУ (аналитик Жуков Ю.М.) на $\text{AlK}\alpha$ излучении (энергия фотона 1486.6 эВ). Полное энергетическое разрешение эксперимента составляло около 0.3 эВ. Спектры регистрировались *in situ* в режиме постоянной скорости прохождения при 50 эВ с использованием области анализа диаметром 650 мкм. Исследования проводились при комнатной температуре в сверхвысоком вакууме порядка 1×10^{-9} мбар. Для сбора и анализа данных использовался программный пакет AVANTAGE.

2.2.13. Гониометрия

Гониометрические исследования были проведены в рамках написания курсовой работы студентки 1-го курса Института наук о Земле А.С. Русиной (под руководством автора) на ряде образцов везувиана из Баженовского месторождения, Средний Урал, Россия и циприна из Весселс, марганцевые поля Калахари, ЮАР. Индицирование граней монокристаллов выполнялось с учётом полученных параметров элементарной ячейки с

помощью цифровой камеры, установленной внутри дифрактометра (Agilent Technologies Xcalibur EOS) и программного пакета CrystalsPro. На полученном изображении откладывались перпендикуляры из центра кристалла к его грани, сначала в одном положении, затем после поворота на угол 2° , и так далее.

2.3. Обработка и интерпретации данных

Обработка полученных данных осуществлялась, в основном, при помощи компьютерных программ MINAL Д. В. Доливо-Добровольского (ИГГД РАН), Statistica-12.0 (Statsoft) и Origin 8.1 (OriginLab corporation).

Расчёт структурной сложности различных структурных модификаций МГВ проводился по модифицированной формуле Шеннона, согласно которой сложность кристаллической структуры оценивается как количество информации, приходящееся на атом (I_G) или на всю элементарную ячейку МГВ ($I_{G,\text{total}}$) (Krivovichev 2013):

$$I_G = -\sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \quad (1),$$

$$I_{G,\text{total}} = -v I_G = -v \sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i, \quad (2)$$

где k – число правильных систем точек в рассматриваемой структуре, v – число атомов в рассматриваемой ячейке, m_i – кратность правильной системы точек, занимаемой атомами в рассматриваемой ячейке; $p_i = m_i/v$. Расчет структурной сложности проводился в программном пакете *TOPOS* (Blatov et al. 2000).

Индекс искажения связей D , был рассчитан по формуле, предложенной в работе (Vaur 1974):

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}},$$

где l_i – расстояние между центральным атом i -координируемым атомом и l_{av} – средняя длина связи.

Глава 3. Минералы группы везувиана

В этой главе будут представлены результаты химического анализа, ИК-спектроскопии, термогравиметрии, Мёссбауэровской спектроскопии, твердотельного ЯМР, порошковой дифракции, информации о нахождении, свойствах и особенностях кристаллических структур минералов группы везувиана различного парагенезиса из коллекции, собранной автором в 2012–2017 годы. Описание минералов дано в порядке их встречаемости (рисунок 34). Для отнесения МГВ к тому или иному минеральному виду использовались, как минимум, данные о структуре и химическом составе образца.

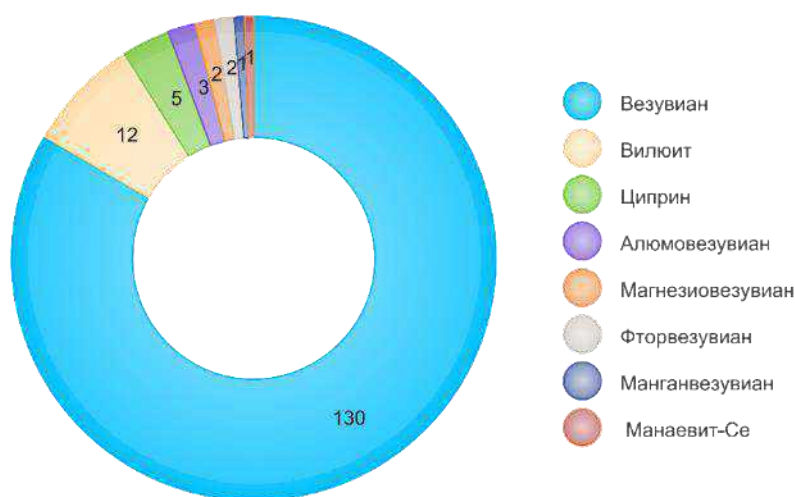


Рисунок 34. Диаграмма распределения изученных образцов МГВ и их видовая принадлежность.

Обобщение представленных в этой главе данных приводится в контексте разработки актуальной номенклатуры МГВ с учётом актуальных правил Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (КНМНК ММА), кристаллохимии МГВ и максимальной простоты расчёта формулы, исходя из наличия у исследователя лишь сведений о химическом составе.

3.1. Везувиан

У везувиана существует множество синонимов, большая часть из которых на данный момент не используется. Помимо 8-ми утверждённых названий минералов (более 95% из которых по количеству, согласно базе данных www.mindat.com и нашим данным, приходится на везувиан и виллюит) в литературе XIX-XX веков можно встретить следующие названия: идокраз, эгеран, ганит, женевит, пирамидальный гранат, вулканический

хризотил, лобоит, гекумит, ксантит, фругардит, евреновит, дупарцит, цеболит (смесь мелилита и Si-дефицитного везувиана, минерал утвержден КНМНК в 1914 году – grandfathered, комиссия по новым минералам была создана только в 59 году 20 века). В современной литературе (с последней четверти XX века по наши дни) встречаются следующие названия: Ве-везувиан, хромвезувиан, Се-везувиан (синоним манаевита-Се), хромвезувиан и гидровезувиан.

Список месторождений и количество исследованных в них МГВ приведен в [приложении 3.1](#) вместе со сведениями о минералогической ассоциации и геологической обстановке нахождения минерала.

3.1.1. Общие сведения

Впервые под своим названием призматические кристаллы везувиана, найденные на вулкане Везувий (Somma-Vesuvius), были описаны А. Вернером (Werner 1795), однако известны и более ранние описания (Kappeler 1723). На сегодняшний день количество проявлений этого минерала, по данным сайта www.mindat.com равняется 1462, а счет публикаций, посвященных минералам этой группы, по данным базы SciFinder, идет на сотни. Стоит отметить, что описание всех минералов данной группы до 1998 года производилось под названием везувиан (Groat et al. 1998).

3.1.2. Нахождение и физические свойства

Для везувиана из окрестностей Везувия, образованного во время извержения 79 года и описанных А. Вернером (Gilg et al. 2001), характерна скарновая ассоциация (рисунок 35А): клинопироксен, флогопит, волластонит, лейцит, гранат ряда гроссуляр-андрадит, шпинель и скаполит. Везувиан-содержащие скарны весьма изменчивы по минеральному составу и варьируют в широких пределах щелочности от более распространенных основных скарнов с лейцитом, оливином и клиногумитом до пород сиенитового состава в ассоциации с санидином, клинопироксенами и амфиболами (Balassone et al. 2011). Цвет минерала из типового месторождения (Ciriotti et al. 2009) варьирует от тёмно-коричневого и красновато-коричневого до коричневатого-жёлтого и золотисто-жёлтого. Для выделений везувиана из типового месторождения характерен плавный переход цвета от коричневого до зелёного разных оттенков (рисунок 35Б), связанного с различным соотношением Fe^{2+}/Fe^{3+} (см. далее).

Образцы большинства МГВ незначительно отличаются физическими свойствами (таблица 9), однако отмечены существенные вариации в их оптических характеристиках (таблица 1), плотности и твёрдости, связанные со значительными вариациями химического состава.



Рисунок 35. Образцы везувиана из вулкана Везувий: А – зеленовато-коричневый везувиан с желтым гроссуляром и клиногумитом (обр. № 51061 МФ); Б – янтарно-жёлтый везувиан с клинохлором (обр. № 27844 МФ). 1 – везувиан, 2 – гроссуляр, 3 – клиногумит.

Таблица 9. Физические свойства минералов группы везувиана.

минерал	везувиан	вилюит	манганвезувиан	фторвезувиан
Цвет	зелёный, коричневый	болотно-зелёный, коричневый	красный, лиловый	прозрачный, голубой
Основные простые формы	{100}, {001}, {110}, {111}, {131}, {011}	{100}, {001}, {110}, {110}, {011}, {101}	{100}, {001}, {110}, {131}, {011}, {120}	{100}, {110}, {101}, {111},
Плотность (г/см ³)	3.23 - 3.42	3.36	3.40	3.46
Твёрдость	5.5-6.5	6	6-7	6
Опт. знак	–	+	–	–
Морфология	призматические кристаллы	призматические кристаллы	призматические кристаллы	игольчатые кристаллы
минерал	циприн	магнезиевезувиан	алюмовезувиан	манаевит-(Ce)
Цвет	голубой, лиловый	прозрачный, розовый	прозрачный, розовый	оранжевый, коричневый
Основные простые формы	{100}, {110}, {331}, {111}, {120}, {101}	{100}, {110}, {111}, {101}, {001}	{100}, {110}, {210}, {111}, {101}, {001}, {112}, {221}	{100}, {001}, {110}, {110}, {011}, {101}
Плотность (г/см ³)	3.40	3.30	3.31	3.85
Твёрдость	6.5	6	6.5	4.5
Опт. знак	–	–	–	–
Морфология	призматические кристаллы	игольчатые сферолиты	призматические кристаллы	эпитаксиальные корки

3.1.3. Химический состав

Для всех образцов МГВ (156 – структурные определения, 159 – химический состав), изученных в данной работе, производились измерения химического состава, включая специально разработанную методику определения содержания бора (см. [раздел 2.2.2](#)). В [приложении 3.2.1](#) приведены данные рентгеноспектрального микроанализа для представительной выборки везувиана в сравнении с составом везувиана из типового месторождения (Balassone et al. 2011). Статистические данные о химическом составе всех МГВ, изученных в данной работе, приведены ранее в [разделе 1.3.2](#). Расчет коэффициентов в формуле производился на 19 атомов X-группы (Ca, Na, K, Sr, PЗЕ, U, Th и т.д.), поскольку другие методики расчета показывают менее удовлетворительные результаты. В качестве примера приведём расчет формулы Si-дефицитного, В-содержащего, «гидровезувиана» (анализ 45) из Якутии (рисунок 36Б).

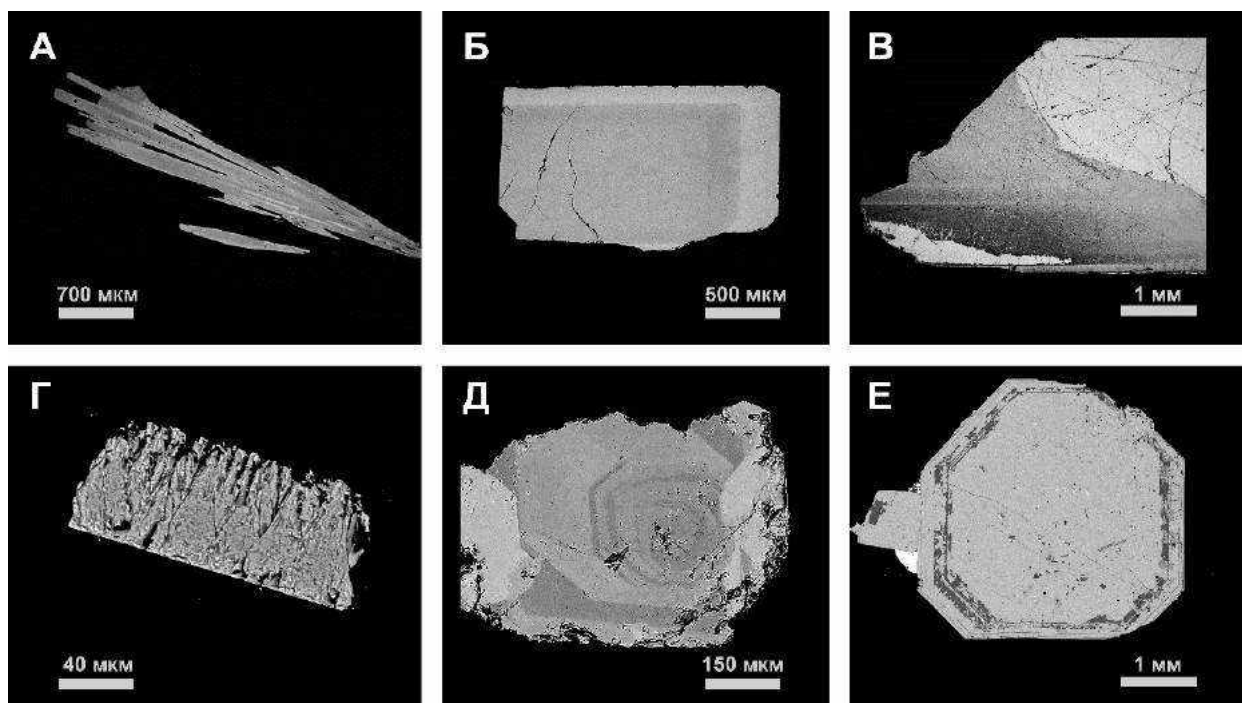


Рисунок 36. Изображения в обратнорассеянных электронах химически зональных кристаллов везувиана из Тас-Хаяхта (А, обр. Е.В. Галускина), Ахматовской копи (Б, обр. Е.В. Галускина), Слюдянки (В, обр. Л.З. Резницкого) губчатых кристаллов Si-дефицитного везувиана из Вилюя (Г, обр. Е.В. Галускина), зональных кристаллов везувиана из Ключевского рудника (Д, обр. № 27952 МФ) и последовательного нарастания клинохлора на грани призм везувиана из Гукунвары (Е, обр. № 16908 МФ).

Расчет формулы на 50 катионов $X+Y+Z+T$ (1), 18 атомов Si (2), 13 атомов Y (3), и 19 атомов X (4) приводит к следующим результатам:

1. ${}^X(\text{Ca})_{19.32}{}^Y(\text{Al}_{7.20}\text{Mg}_{3.85}\text{Fe}^{2+}_{1.98}\text{Ti}_{0.28}\text{Mn}_{0.05})_{13.36}{}^T(\text{B})_{0.76}{}^Z(\text{Si}_{16.51}[\text{H}_4\text{O}_4]_{1.49})_{18}\text{O}_{69}{}^W([\text{OH}]_{10.16}\text{Cl}_{0.04})_{10.20}$
(дисбаланс зарядов -0.8, избыток катионов и анионов в позициях X, Y, W).
2. ${}^X(\text{Ca})_{20.99}{}^Y(\text{Al}_{7.83}\text{Mg}_{4.18}\text{Fe}^{2+}_{2.16}\text{Ti}_{0.31}\text{Mn}_{0.06})_{14.54}{}^T(\text{B})_{0.83}{}^Z(\text{Si})_{18}\text{O}_{69}{}^W([\text{OH}]_{17.51}\text{Cl}_{0.05})_{17.56}$
(дисбаланс зарядов -1.56, значительный избыток катионов и анионов в позициях X, Y, W).
3. ${}^X(\text{Ca})_{18.79}{}^Y(\text{Al}_{7.00}\text{Mg}_{3.74}\text{Fe}^{2+}_{1.93}\text{Ti}_{0.28}\text{Mn}_{0.05})_{13}{}^T(\text{B})_{0.74}{}^Z(\text{Si}_{16.11}[\text{H}_4\text{O}_4]_{1.89})_{18}\text{O}_{69}([\text{OH}]_{8.12}\text{Cl}_{0.04})_{8.16}$
(дисбаланс зарядов -1.56, недостаток катионов и анионов в позициях X, W).
4. ${}^X(\text{Ca})_{19}{}^Y(\text{Al}_{7.08}\text{Mg}_{3.78}\text{Fe}^{2+}_{1.95}\text{Ti}_{0.28}\text{Mn}_{0.05})_{13.14}{}^T(\text{B})_{0.75}{}^Z(\text{Si}_{16.29}[\text{H}_4\text{O}_4]_{1.71})_{18}\text{O}_{69}([\text{OH}]_{8.84}\text{Cl}_{0.04})_{8.88}$
(дисбаланс зарядов +0.71).

Следует отметить, что для большинства МГВ (~75% всех образцов) выбор базиса расчёта не важен – формулы, полученные любым из методов, хорошо согласуются друг с другом. Однако, исходя из приведенных данных, наиболее универсальным является расчёт формулы на основе нормирования на 19 катионов X-группы. Ввиду значительного содержания бора, занимающего дополнительные структурные позиции, расчёт на 50 катионов оказывается неверен. Благодаря дефициту Si в «гидровезувиане» расчет на 18 атомов кремния является ошибочным. Различное соотношение $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ или внедрение части алюминия в T и Z позиции делает неверным расчет на 13 катионов группы Y.

Результаты химического анализа показали, что в везувиане в широких интервалах варьирует содержание FeO (0.18 - 6.23 мас. %), MgO (0.57 - 5.21 мас. %), SiO₂ (33.45 - 37.43 мас. %), а также F (0 - 2.66 мас. %). Вариации состава МГВ и описание схем изоморфных замещений подробно приведены в разделах [1.3.2](#), [1.3.3](#), [4.1](#), [4.2](#), [4.3](#), [4.4](#). Как и минералы супергруппы граната, МГВ являются хорошими индикаторами условий кристаллизации (Gnos and Armbruster 2006). Образцы везувиана часто обладают осцилляционной зональностью в отношении таких компонентов как Cr, Fe, Al, Mn, Cu, Ti, Mg, вследствие изменений концентрации этих элементов в среде роста кристаллов. Для эпитаксиального Si-дефицитного везувиана характерно губчатое строение кристаллов (рисунок 36Г). Иногда наблюдается поочередное нарастание клинохлора на везувиан и наоборот (рисунок 36Е). По своему составу везувиан из типового месторождения по значениям близок к среднему. Среди исследованных образцов следует отметить необычную ассоциацию месторождения Ак-Чагыл (рисунок 37): по трещинам между индивидами радиально-лучистого везувиана развиваются кризоколл и малахит.

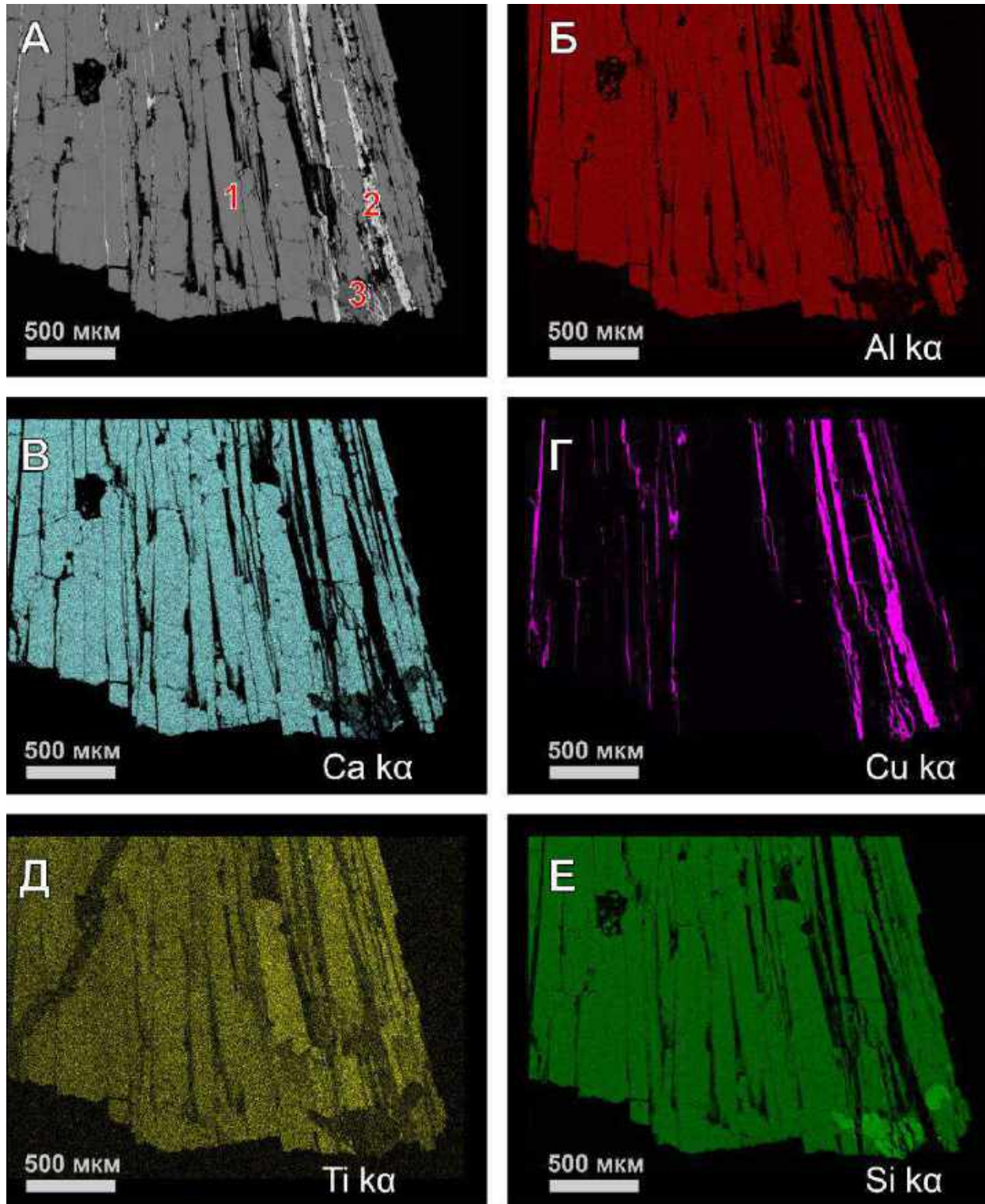


Рисунок 37. Изображение радиально-лучистого агрегата везувиана из скарна месторождения Ак-Чагыл (обр. № 38476 МФ) в обратнорассеянных электронах (А) и характеристических лучах Al Kα (Б), Ca Kα (В), Cu Kα (Г), Ti Kα (Д) и Si Kα (Е) . 1 – везувиан, 2 – малахит, 3 – диопсид.

3.1.4. Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия

Данные термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) образцов Si-дефицитного «гидровезувиана» с Вилюя (рисунок 38А), везувиана с Везувия (рисунок 38Б) и со Старой Каменицы (рисунок 38В) показали существенное различие содержания H_2O (1.60 – 4.30 мас. %), связанное с наличием дополнительных позиций атомов водорода. Заполнение этих позиций осуществляется по следующей схеме $SiO_4^{4-} \leftrightarrow H_4O_4^{4-}$ (Galuskin et al. 2003b). Немного пониженное содержание H_2O для везувиана с Везувия обусловлено изоморфизмом типа $OH^- \leftrightarrow F^-$ (Groat et al. 1992a).

По данным (Żabiński et al. 1996; Földvári 2011), процесс дегидратации (выход из структуры OH^- групп) в минералах группы везувиана происходит с одним шагом потери масс в двух температурных интервалах 820–1090 °С и 990–1150 °С, соответствующих низкотемпературному и высокотемпературному везувиану. Общая потеря массы для везувиана, описанного в литературе, не превышает теоретического содержания OH^- 9 к/ф.

Среди изученных образцов аномальную 2-х этапную потерю массы демонстрирует эпитаксиальный Si-дефицитный В-содержащий везувиан (рисунок 60Б). Первый этап потери массы (2.08 мас. %) (рисунок 38А) в интервале температур 600–900 °С соответствует потере $(H_4O_4)^{4-}$ групп аналогично описанной ранее в синтетическом катоите (Rivas-Mercury et al. 2008). Второй этап потери массы и соответствующий ему эндотермический пик при температуре 1014 °С (2.22 мас. %) отвечает потере OH^- -групп в позициях O11H11 и O10H10 (Żabiński et al. 1996) и последующему плавлению минерала с образованием гроссуляра, волластонита, кварца и стеклообразной фазы.

Для образцов везувиана с содержаниями H_2O , не превышающими 9 к/ф (1.60 и 2.74 мас. % для везувиана с Везувия и Старой Каменицы, соответственно), наблюдался один шаг потери массы (рисунок 38Б,В) в интервалах температур 980–1050 °С, соответствующий потере OH^- -групп в позициях OH11 и OH10. Наличие двух эндотермических пиков в этой области, вероятно связано с отдельной дегидроксизацией позиций в каналах структуры (OH10) и позициях (OH11) (Panikorovskii et al. 2017b).

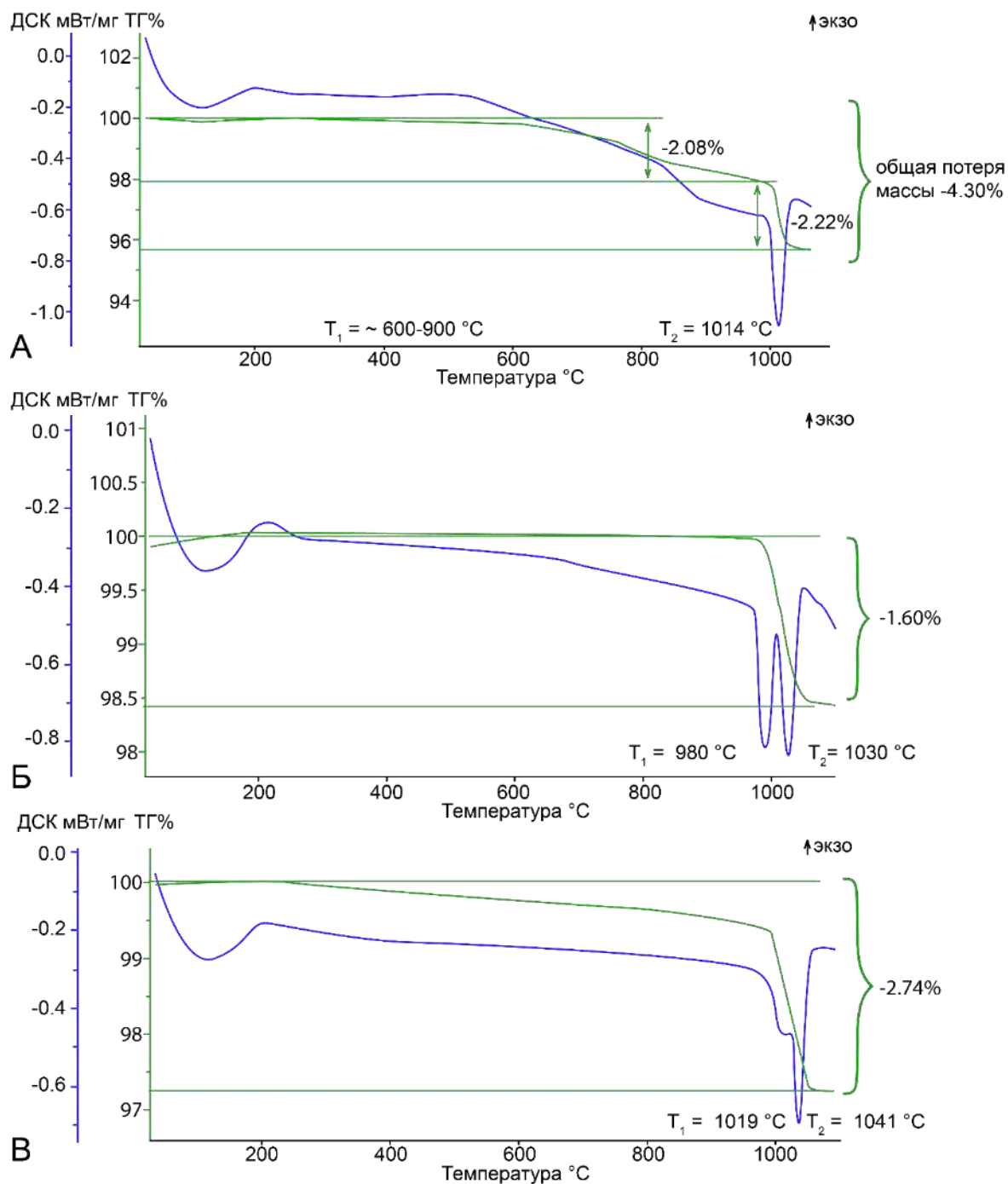


Рисунок 38. Кривые ДСК и ТГ (показаны синим и зеленым цветом соответственно) «гидровезувиана» (а, обр. Е.В. Галускина), везувиана из Везувия (обр. № 27844 МФ), везувиана из Старой Каменицы (в, обр. Е. Szeleg). В отличие от обычного везувиана (потеря массы ~ 2.5%), «гидровезувиан» демонстрирует два шага потери массы.

3.1.5. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасные спектры везувиана (рисунок 39) содержат 4 области, в которых проявляются различные типы колебаний силикатных, боратных, сульфатных групп, а также связей металл-кислород и водород-кислород (Чуканов et al. 2018).

Область О–Н-валентных колебаний охватывает диапазон 3000–3700 см⁻¹. В интервале 1060 – 1570 см⁻¹ проявляются валентные колебания боратных и SO₃²⁻ групп (в том числе, выше 1200 см⁻¹ – BO₃ и SO₃ групп, а ниже 1200 см⁻¹ – групп BO₄). Диапазон 740–1040 см⁻¹ соответствует Si–О-валентным колебаниям; в этом же диапазоне могут проявляться слабые полосы деформационных колебаний M···О–Н, где M – Y-катионы. В области волновых чисел ниже 740 см⁻¹ проявляются деформационные колебания силикатных групп, а также M···О-валентные колебания. Слабые полосы деформационных колебаний группы BO₃, присутствие которых можно было бы ожидать в диапазоне 650–900 см⁻¹, экранированы значительно более сильными полосами силикатных групп.

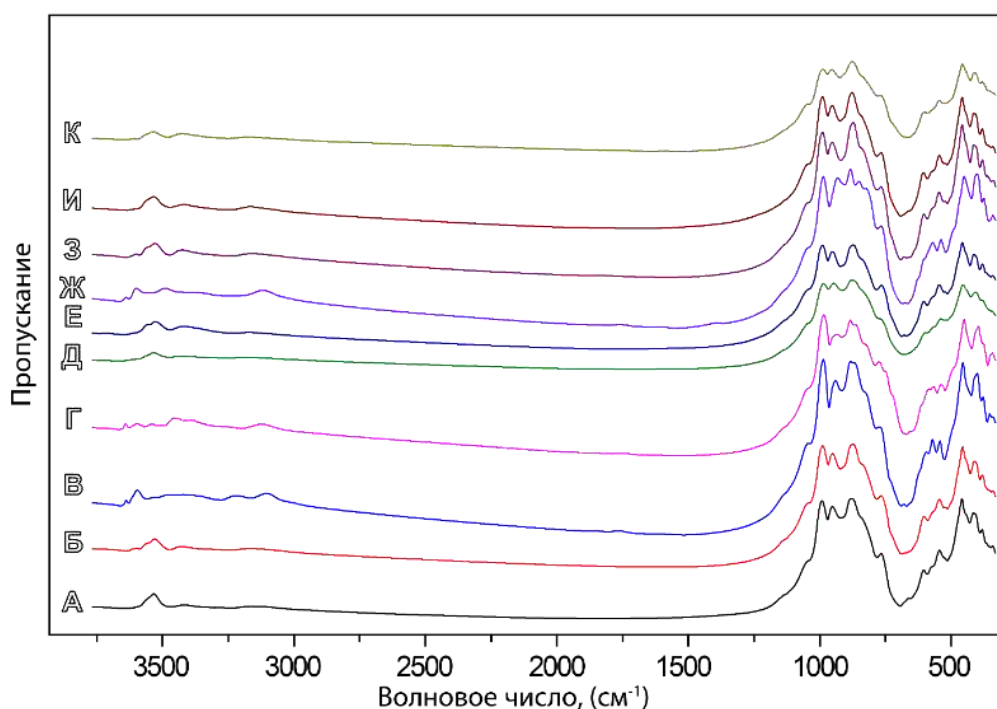


Рисунок 39. Инфракрасные спектры образцов везувиана из Østebø, Vest-Agder, (Норвегия) (А, обр. № 67940 МФ), Eger, Karlovy Vary Region (Чехия) (Б, обр. № 15978 МФ), Барботова Яма, Южный Урал, (В, обр. № 23700 МФ), Ахматовская копь, Южный Урал (Г, обр. № 28975 МФ), Templeton, Québec (Канада) (Д, обр. № 31413 МФ), Hazlov, Karlovy Vary Region (Чехия) (Е, обр. № 61902 МФ), Khewra, Punjab Region (Пакистан) (Ж, обр. № 65273 МФ), Frag el Ma, Marrakech-Safi Region (Марокко) (З, обр. № 70024 МФ), Рила, Урдине езера (Болгария) (И, обр. № 73599 МФ), Кейвы, Кольский полуостров (К, обр. № 976 МБ).

На ИК-спектрах МГВ в области О–Н-валентных колебаний было выделено 13 характерных полос поглощения (обозначаеьмь буквами от А до М), максимумы которых представлены в таблице 10. Впоследствии эти обозначения использовались во многих публикациях о МГВ. Полосы А–Н имеют преимущественную поляризацию вдоль оси 4 порядка c ($E \wedge c < 35^\circ$), полоса I поляризована перпендикулярно c , а полосы J–M поляризованы строго вдоль

c (Groat et al. 1995b; Bellatreccia et al. 2005a). С учётом характера поляризации, полосы А–Н могут быть отнесены к валентным колебаниям группы O11–H1, а полосы J–М – к колебаниям группы O10–H2. Полоса I не находит удовлетворительного объяснения в рамках имеющихся структурных данных. Фактически, на ИК-спектрах изученных в настоящей работе образцов положение аналогичной полосы варьирует от 3217 до 3300 см⁻¹, а на большинстве спектров эта полоса не наблюдается. Одним из возможных объяснений аномальной поляризации полосы I является её отнесение к Si–ОН группам.

Таблица 10. Полосы поглощения, соответствующие области колебаний О–Н (Groat et al. 1995b).

Полоса поглощения (см ⁻¹)	Позиция
3670 (A)	O(11)H1
3635 (B)	(O11)H1
3596 (C)	(O11)H1
3567 (D)	(O11)H1
3524 (E)	(O11)H1
3487 (F)	(O11)H1
3430 (G)	(O11)H1
3383 (H)	(O11)H1
3240 (I)	ОН
3210 (J)	O(10)H2
3156 (K)	O(10)H2
3120 (L)	O(10)H2
3054 (M)	O(10)H2

Следует заметить, что выделение полос А–М и их привязка к определённым волновым числам является идеализацией: фактически положения наблюдаемых в ИК-спектрах полос существенно отклоняются от соответствующих «идеальных» значений. Более того, в спектрах многих образцов МГВ имеются полосы, которые выпадают из этой классификации. В частности, в ИК-спектрах более половины изученных нами образцов присутствует полоса в диапазоне 3440–3470 см⁻¹ (это может быть сорбированная вода), которая, таким образом, занимает промежуточное положение между полосами F и G. Сопоставление ИК-спектров с данными по химическому составу показывает, что существует отчётливая связь между интенсивностью этой полосы и содержанием в минерале титана (рисунок 40). Таким образом, с большой вероятностью полосы при 3440–3470 см⁻¹ относятся к колебаниям группы O11–H1, координированной Ti. Из этой закономерности выпадает высокотитанистый образец 28975, в ИК-спектре которого вместо одной полосы в интервале 3440–3470 см⁻¹ наблюдается сильная полоса F, согласно номенклатуре (Groat et al. 1995b), при 3488 см⁻¹ с плечом при 3460, а также более слабая полоса при 3424 см⁻¹.

По данным работы (Groat et al. 1995b), чёткая полоса F присутствует в ИК-спектрах всех образцов с к/ф. титана выше 0.35 (образцы V4, V5, V6, V28, V30, V31, V38 и V45), тогда как в спектрах большинства низкотитановых образцов эта полоса не наблюдается или имеет низкую интенсивность. Образец V49 является исключением из этой закономерности: в его спектре присутствует сильная F-полоса, при том что для него указано содержание TiO_2 0.00 мас. %.

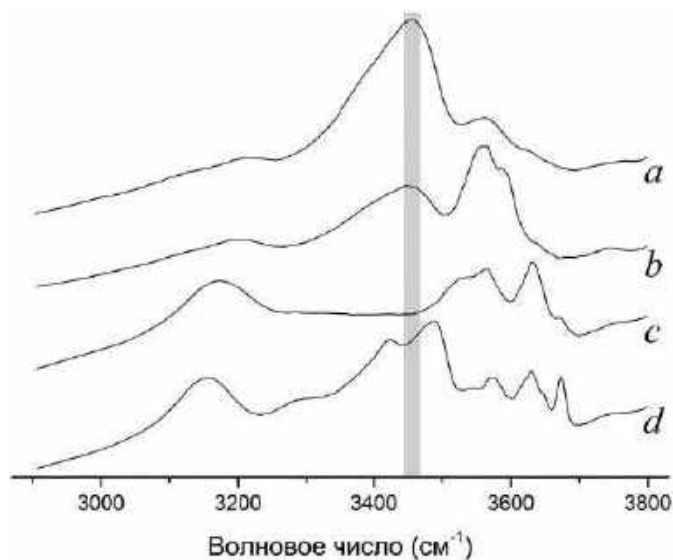


Рисунок 40. ИК-спектры образцов МГВ с различным содержанием титана в области О–Н-валентных колебаний: *a*, обр. №7086 МФ $\text{Ti}_{2.21}$; *b*, обр. № 61902 МФ, $\text{Ti}_{0.48}$; *c*, обр. № 60211, МФ $\text{Ti}_{0.00}$; *d*, обр. № 28975 МФ, $\text{Ti}_{1.54}$ (аномальный высокотитанистый образец с пр. гр. $P4/n$). Серым цветом выделена область полосы F.

Как видно из [приложения 3.2.2](#), образец № 28975 МФ является единственным титансодержащим везувианом с пр. гр. $P4/n$. В структуре этого низкотемпературного образца наблюдается упорядочение катионов не только в каналах структуры, но и в октаэдрических Y3A, B позициях, с которыми связаны гидроксильные группы O11-N1(11) (рисунок 41). Высокая степень порядка выражается как в различной уточнённой заселённости позиций ($[(\text{Al}, \text{Mg})_{0.87}(\text{Ti}, \text{Fe})_{0.13}]_{1.00}$ и $[(\text{Al}, \text{Mg})_{0.78}(\text{Ti}, \text{Fe})_{0.22}]_{1.00}$ для Y3A и Y3B, соответственно), так и в различии средней длины связей металл-кислород в октаэдрах, составляющей 1.936 и 2.005 Å для связей $\langle \text{Y3A-O} \rangle$ и $\langle \text{Y3B-O} \rangle$, соответственно. Неэквивалентность размеров октаэдров Y3A и Y3B, в координацию которых входят группы OH^- , приводит к различиям в относительном положении протонов (углы для наиболее сильных водородных связей $\text{O11A-N11A} \cdots \text{O11B}$ и $\text{O11B-N11B} \cdots \text{O11A}$ различаются на 15°), что, в конечном счёте, вызывает расщепление полос, относящихся к О–Н-валентным колебаниям этих групп, в том числе и в области 3440–3470 cm^{-1} . Вероятно, с этим же связано появление полосы F в ИК-спектрах высокотитановых везувианов, приведённых в работе (Groat et al. 1995b).

Большинство изученных в настоящей работе низкотитановых МГВ имеет симметрию $P4/n$ ([приложение 3.2.2.](#)). Среди них выделяются образцы циприна с высоким содержанием Cu и Mn^{3+} , в ИК-спектрах которых (и только в этих спектрах) присутствует полоса при $3375 - 3380 \text{ см}^{-1}$, близкая по частоте к полосе Н. В спектре образца из Н'чванинг (ЮАР) эта полоса более сильная, чем в спектре образца из Весселс (ЮАР) с относительно меньшим содержанием Mn^{3+} и более высоким содержанием Cu . Учитывая эти данные, полосу при $3375-3380 \text{ см}^{-1}$ логично отнести к колебаниям группы O11-H1 , координированной Mn^{3+} .

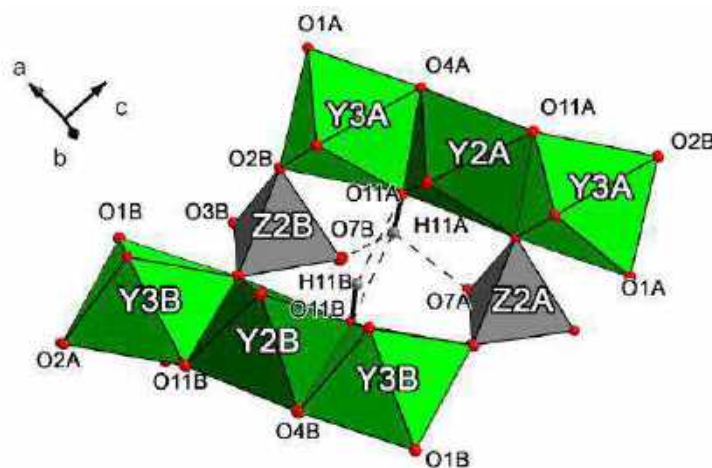


Рисунок 41. Конфигурация водородных связей, образуемых группами O11-H11 в кристаллической структуре образца № 28975 МФ. Эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%.

Положение полосы D варьирует в пределах от 3560 до 3567 см^{-1} , а её интенсивность растёт с ростом содержания фтора. Наибольшую интенсивность эта полоса имеет в ИК-спектрах фторвезувиана и высокофтористых везувианов (образцы 73599, 15978, 27844, 70024, 61902, 67940, 50578; см. (Britvin et al. 2003; Galuskin et al. 2003a), рисунок 42). При этом, в ИК-спектрах образцов, практически не содержащих фтора (образец 65273, голотипные образцы алюмовезувиана и магнезиовезувиана) полоса D отсутствует. Таким образом, с учётом поляризации, эту полосу можно предположительно отнести к колебаниям группы O11-H1 в присутствии фтора в соседней позиции O11 .

В работе (Galuskin et al. 2003b) высказано предположение, что полоса J (при 3203 см^{-1}) также характерна для высокофторных везувианов и относится к OH -группам в позиции O10 , координирующим Fe в Y1 и образующим водородную связь с F в соседней позиции O10 . Однако это предположение не подтверждается нашими наблюдениями. Полоса J достаточно чёткая и зачастую имеет относительно высокую интенсивность в ИК-спектрах большинства МГВ, в том числе ряда бесфтористых, низкофтористых и Fe -дефицитных (например, в ИКС образцов 41304 и 27728, а также алюмовезувиана и магнезиовезувиана), а её частота сильно варьирует от образца к образцу (от 3190 до 3225 см^{-1}). Положение

полосы J соответствует прочной водородной связи, что плохо согласуется со слабым акцептором Н-связи, каковым является ион F^- . Тем не менее, с учётом поляризации (Groat et al. 1995b), отнесение полосы J к ОН-группам в позиции O10 сомнений не вызывает. Вариации положения этой полосы, а также присутствие в ИК-спектрах некоторых образцов полос К–М, скорее всего, связаны с различными наборами катионов, координирующих позицию O10.

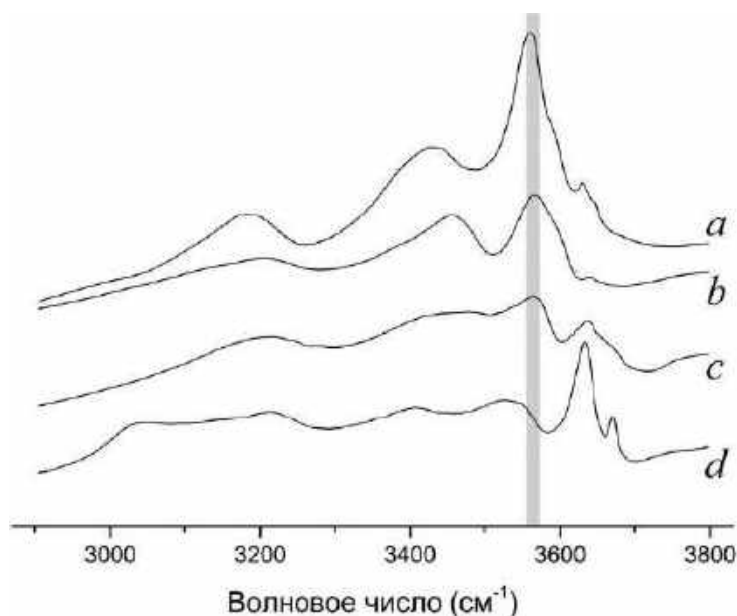


Рисунок 42. ИК-спектры образцов МГВ с различным содержанием фтора в области О–Н-валентных колебаний: *a*, фторвезувиан (голотип) обр. Н.В. Чуканова, $F_{7.16}$; *b*, обр. № 50578 МФ, $F_{3.06}$; *c*, обр. № 43180 МФ, $F_{0.24}$; *d*, алюмовезувиан (голотип) обр. Н.В. Чуканова, бесфторный образец. Серым цветом выделена область полосы D.

Ранее на основании анализа ИК-спектров ограниченной выборки МГВ был сделан вывод о том, что «в спектрах низких везувианов высокочастотная полоса ν_3 колебаний смещается на 10–15 cm^{-1} к более низким частотам по сравнению со спектрами высоких везувианов расширена, либо состоит из двух близко расположенных максимумов 980, 970 cm^{-1} » (Куражковская et al. 2003). Наши данные не вполне подтверждают этот вывод. Действительно, в ИК-спектрах большинства низкосимметричных везувианов с низким содержанием бора присутствует интенсивная полоса в интервале 962–968 cm^{-1} ; исключение составляет образец 23700, для которого аналогичная полоса наблюдается при 973 cm^{-1} . В ИК-спектрах большинства высокосимметричных везувианов эта полоса смещается к 976 – 986 cm^{-1} , но имеется ряд исключений (образцы 9578, 51109, 21370, 5136, 43180, ИК-спектры которых содержат сильную полосу при 962–968 cm^{-1}).

Другой вывод, который был сделан в работе (Куражковская et al. 2003), заключается в том, что «расщепление низкочастотной полосы ν_3 колебаний в районе 920 см^{-1} составляет в спектрах низких везувианов $\sim 30 \text{ см}^{-1}$ » (в качестве примера приводится дублет $925+895 \text{ см}^{-1}$, но при этом не пояснено, почему этот дублет связан с расщеплением полосы при 920 см^{-1} , а не с появлением новой полосы при 895 см^{-1}). Согласно данным настоящей работы, присутствие в этой области двух полос возможно в спектрах как высокосимметричных, так и низкосимметричных МГВ, причём какая-либо закономерность между положениями этих полос и симметрией отсутствует.

В работах (Куражковская et al. 2003; Боровикова and Куражковская 2006) в качестве отличительных признаков низкосимметричных везувианов указаны расщепление полосы ν_3 с появлением плеча около 900 см^{-1} и наличие в спектре характерного дублета полос деформационных колебаний $\sim 575+615 \text{ см}^{-1}$. Как сказано выше, первая из этих закономерностей не подтверждается на большой выборке образцов. Вторая закономерность подтверждается нашими данными как общая тенденция, но имеется ряд исключений: дублет приблизительно равной интенсивности в области $\sim 575-615 \text{ см}^{-1}$ присутствует в спектрах высокосимметричных МГВ 51109, 5136 и 43180.

3.1.6. Твёрдотельный ядерный магнитный резонанс

Твёрдотельный ядерный магнитный резонанс на ядрах ^1H . Протонные ЯМР спектры большинства изученных везувианов (рисунок 43Б-Д) содержат две области пиков в интервалах $7.60-6.50$ и $1.60-0.95$ (мд) (таблица 11). Образец Si-дефицитного везувиана, исследованного в работе (Panikorovskii et al. 2016) (рисунок 43А), содержит дополнительную полосу при 3.38 мд. Расчет O–H \cdots O расстояний по формуле δ_{iso} (мд) = $79.05 - 0.255d$ (O–H \cdots O) (пм), предложенной в работе (Yesinowski et al. 1988), приводит к значениям $2.80-2.85$ и $3.03-3.06 \text{ \AA}$, соответственно, и 2.96 \AA для дополнительной полосы (рисунок 43А) в спектре Si-дефицитного везувиана (таблица 11).

Значения химического сдвига для наиболее сильного пика в интервале $7.60-6.50$ мд соответствуют расстояниям O(11)–H(1a) \cdots O(7) связи с длиной $2.784(4) \text{ \AA}$, определенной с помощью нейтронной дифракции в работе (Lager et al. 1999). Для связи O(10)–H(2) \cdots O(10) характерны расстояния в интервале $2.74-2.82 \text{ \AA}$ (Ohkawa et al. 1992, 2009; Pavese et al. 1998; Armbruster, Gnos 2000c; Galuskin 2005), которые могут относиться к этому же пику.

Полоса при 3.38 мд, отсутствующая в спектрах образцов с нормальными содержаниями кремния (~ 18.0 к/ф) может соответствовать водородным связям дополнительной позиции H3, возникающей в результате замещения гидрогранатового типа.

Аналогичный пик при 3.40 мд был отмечен в ^1H ЯМР спектре синтетического граната состава $\text{Li}_{3.8}\text{H}_{3.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ содержащего гидрогранатовые дефекты (Larraz et al. 2015). Пики в районе 1.60–0.95 (мд) соответствуют $\text{O}(11)\text{--H}(1)\cdots\text{O}(11)$ связи с расстояниями 3.01–3.04 Å (Pavese et al. 1998; Lager et al. 1999).

Таблица 11. Химический сдвиг, содержания Si и расстояния (O...O) в ^1H ЯМР-спектрах везувиана.

Образец	Химический сдвиг (мд)		Содержание Si (к/ф)	Расстояние O–H...O (Å)		
Стара Каменица, Польша (обр. Е.В. Галускина)	7.55	1.57	17.99	2.80	3.04	
Перевал Койтезек, Таджикистан (обр. А.А. Агаханова)	6.55	1.16	18.04	2.84	3.05	
Люпикко, Карелия (обр. № 189/12409 МС)	6.56	1.11	17.98	2.84	3.06	
Везувий, Италия (обр. № 27844 МФ)	6.88	1.48	17.81	2.83	3.04	
«Гидровезувиан», Вилюй (обр. Е.В. Галускина)	6.74	3.38	0.95	16.79	2.83	2.96

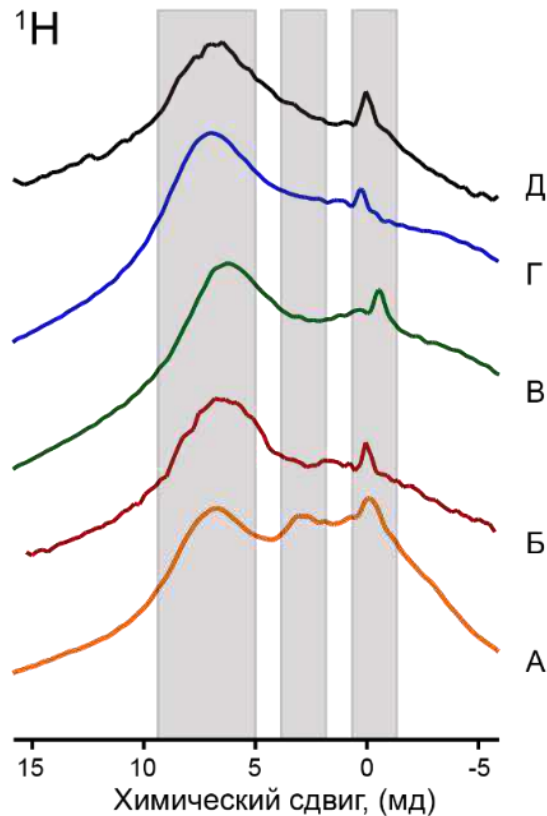


Рисунок 43. ^1H спектры твердотельного ЯМР эпитаксиального «гидровезувиана» из Вилюя (А, обр. Е.В. Галускина), из вулкана Везувий (Б, обр. № 27844 МФ), Люпикко (В, обр. №

189/12409 МС), везувиана из перевала Койтезек (Г, обр. дар Агаханова), везувиана из Старой Каменицы (Д, обр. E. Szeleg).

Твердотельный ядерный магнитный резонанс на ядрах ^{27}Al . В приведенных ^{27}Al ЯМР спектрах (рисунок 44А-Д) наиболее отчетливо выделяется интенсивный пик в районе 0–8 мд, отвечающий алюминию в октаэдрической координации (позиции Y2A,B and Y3A,B) (Phillips et al. 1987). Полуширина этого асимметричного пика значительно варьирует, возрастая с увеличением доли других компонентов (Fe, Ti, Mg, Cr) в этой позиции.

Согласно работам (Olejniczak, Żabiński 1996; Panikorovskii et al. 2017a, 2017c), слабый пик в районе 40 мд (рис. 44а) соответствует Al в позициях пятивершинника Y1A,B. Для алюминия в тетраэдрической координации характерен пик в районе 60 мд (Panikorovskii et al. 2017e), который отмечается для образца из скарнов Питкяранты (рис. 44в). Следует отметить, что наличие 5-координированного Al по данным ЯМР является характерной чертой везувиана с низкотемпературным генезисом (прежде всего родингиты), в то время как для везувиана из скарнов и метаморфитов свойственно присутствие Al с координацией 4. Слабые симметричные пики в районе ± 175 мд отнесены к сайдбендам.

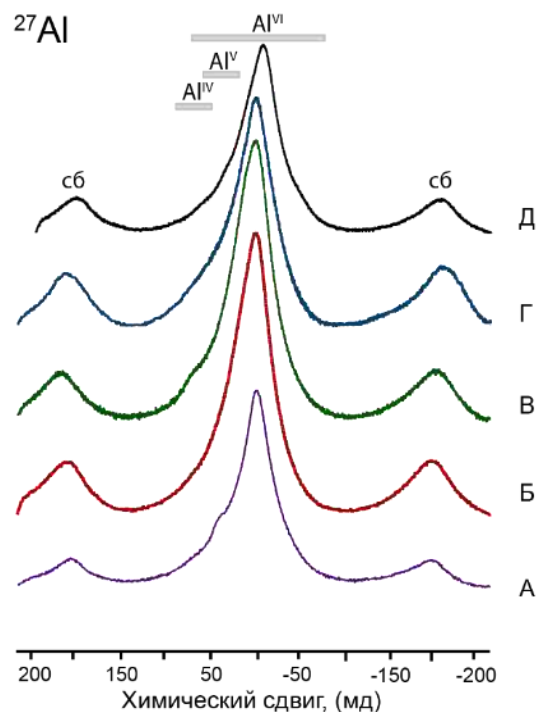


Рисунок 44. ^{27}Al спектры твердотельного ЯМР везувиана из Старой Каменицы (А, обр. E. Szeleg), везувиана из вулкана Везувий (Б, обр. № 27844 МФ), из Люпикко (В, обр. № 189/12409 МС), из перевала Койтезек (Г, обр. А.А. Агаханова), везувиана из Баженовского месторождения (Д, обр. А.А. Агаханова); сб – боковые сайдбенды.

Исследование 2D мультиквантового ^{27}Al ЯМР спектра везувиана (рисунок 45) показало отсутствие дополнительных максимумов в спектре, соответствующих неэквивалентным октаэдрическим позициям алюминия (У2А,В и У3А,В). В полученном спектре присутствует асимметричный интенсивный пик с центром тяжести в -8; 10 мд, соответствующий алюминию с координацией 6.

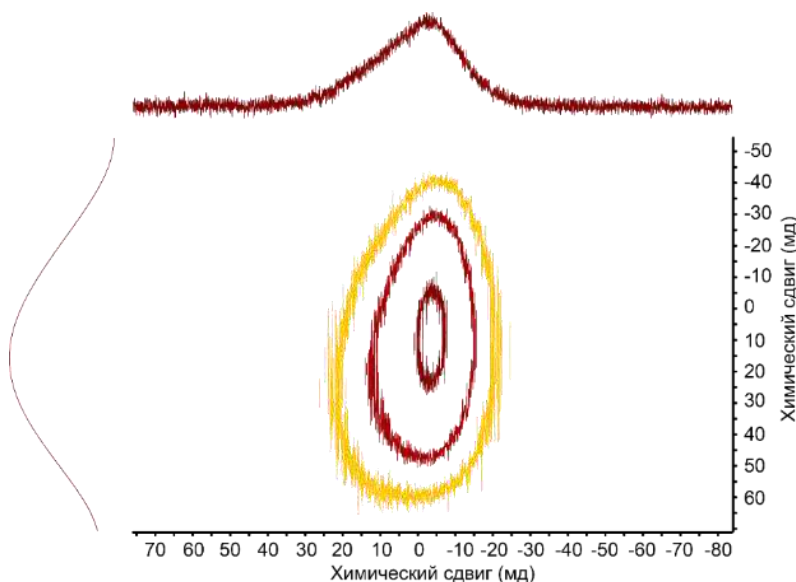


Рисунок 45. ^{27}Al 2D спектр твердотельного ЯМР везувиана из Койтезек (обр. А.А. Агаханова).

Твёрдотельный ядерный магнитный резонанс на ядрах ^{23}Na . ЯМР-спектр натрия в везувиане образца № 979 МБ (рисунок 46А) представлен асимметричным квадрупольным дублетом в районе -15.8 мд, который, согласно опубликованным данным, по величине химического сдвига отвечает Na в координации 8-9 (Xue, Stebbins 1993; Fechtelkord et al. 2001), – и это полностью соответствует рентгеноструктурным данным (Паникоровский et al. 2016b). В отличие от нашего случая, для 6-координированного натрия характерны симметричные гауссовские пики с химическим сдвигом 0.0–2.0 мд (Zhou et al. 2007), а натрию в координации 10 соответствуют максимумы с химическим сдвигом -25 мд (Xue and Stebbins 1993).

Твёрдотельный ядерный магнитный резонанс на ядрах ^{19}F . ЯМР-спектр фтора образца из Люпикко (рисунок 46Б) представлен интенсивным пиком с химическим сдвигом -109.02 мд и боковыми полосами при 63 и 165 мд. Его расположение немного смещено относительно пика фтора в октаэдрическом окружении Al в слюдах (в районе -130 – -180 мд) и может отвечать как Me- FO_4 координации в пятивершиннике, так и фтору в октаэдрической координации (Huve et al. 1992). Данные ЯМР находятся в согласии со структурными данными работ (Groat et al. 1992b, 1996).

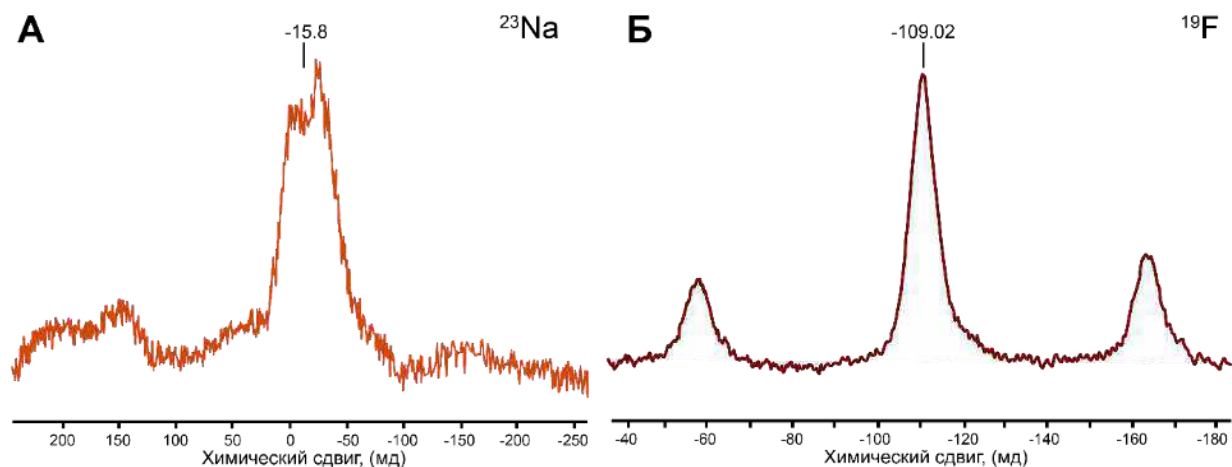


Рисунок 46. Спектр MAS ЯМР ^{23}Na для Na-содержащего везувиана (А, обр. № 976 МБ) из Западных Кейв представлен асимметричным квадрупольным дублетом с центром тяжести -15.8 м.д, спектр MAS ЯМР ^{19}F для F-содержащего везувиана из Люпикко (Б, обр. № 189/12409 МС) представлен пиком с центром тяжести -109.02 м.д.

3.1.7. Порошковая рентгенография

Порошковые рентгенограммы изученных образцов везувиана изображены на рисунке 47А-Е. Для большинства образцов линии спектров идентичны, а наиболее сильно отличаются интенсивности *hhl* отражений в спектре везувиана из Ключевского рудника (рисунок 47Д), для которого отмечается преимущественная ориентировка вдоль направления [110]. Среди особенностей следует также отметить небольшое смещение линий *hhl*, *h00* для кремнедефицитного борсодержащего везувиана из Якутии в сторону меньших значений углов 2θ , характерных для борсодержащего везувиана (Panikorovskii et al. 2017e). Присутствие дополнительных рефлексов на порошкограмме в связи с понижением симметрии $P4/nnc \rightarrow P4/n$ и $P4/nnc \rightarrow P4nc$ для указанных образцов не отмечалось. Отличия в интенсивности некоторых линий, например, линии 440 в спектре 47Е, связаны с преимущественной ориентацией зёрен (удлинение вдоль призм *hh0*). Данные об интенсивностях, положениях линий и их *hkl* индексах приведены в [приложениях 3.2.3–3.2.8](#).

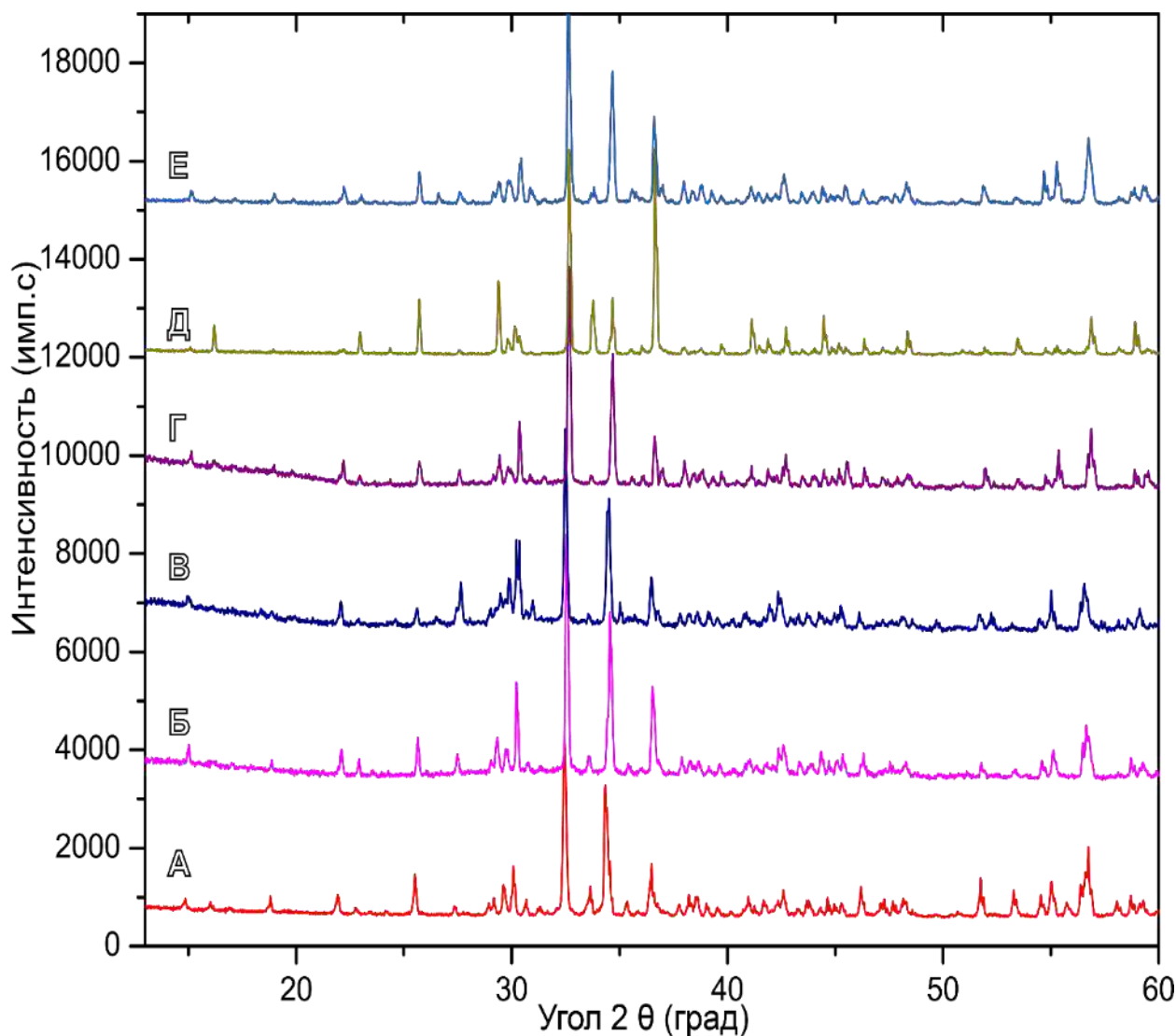


Рисунок 47. Порошковые рентгенограммы для кремнедефицитного борсодержащего везувиана из Якутии (А, обр. Е.В. Галускина), из Баженовского месторождения (Б, обр. А.А. Агаханова), везувиана из Ковдора (В, обр. А.А. Агаханова), из перевала Койтезек, Памир, Таджикистан (Г, обр. А.А. Агаханова), из Ключевского рудника, Урал (Д, обр. № 27962 МФ), из вулкана Везувий (Е, обр. № 27844 МФ).

3.1.8. Мёссбауэровская спектроскопия

Для выяснения кристаллохимической роли валентного состояния железа были исследованы Мёссбауэровские спектры высокотитанистого коричневого везувиана из долины Альчури (Пакистан) (рисунок 48А) и двух образцов везувиана зелёного (рисунок 48Б) и коричневого (рисунок 48В) цвета из вулканогенных скарнов Везувия (см. фото образцов на рисунке 21А,Б). Эти спектры наиболее удовлетворительно описываются четырьмя или пятью квадрупольными дублетами, приведенными в таблице 12. Следует отметить, что интерпретация дублетов является однозначной, согласуется с рентгеноструктурными

данными (Aksenov et al. 2016) и соответствует таковой в работах (Русаков и др. 2006; Groat, Evans 2012).

Наиболее интенсивному дублету *c* с параметрами изомерного сдвига (*ИС*) ~ 0.38 и квадрупольного расщепления (*КР*) ~ 0.50 соответствует Fe^{3+} в октаэдрической *Y3* позиции (Kraczka, Żabiński 2003; Русаков и др. 2006). Слабый дублет *e* с параметрами *ИС* = 0.40–0.52 и *КР* = 1.00–1.30 может быть связан с Fe^{3+} в позиции *Y1*. Сильный дублет *d* с параметрами *ИС* = 0.75–0.85 и *КР* = 0.40–0.50 может быть связан с Fe^{2+} в октаэдрической позиции *Y3*. Дублету *b*, как и другим дублетам с подобными сверхтонкими параметрами *ИС* = 1.03–1.10 и *КР* = 2.80–2.92, соответствует Fe^{2+} в позиции *Y1* (Manning, Tricker 1975; Русаков и др. 2006; Groat et al. 2013). Дублет *g* с параметрами *ИС* = 0.92 and *КР* = 2.40 впервые отмеченный для МГВ в работе (Panikorovskii et al. 2017e), согласно данным (Burns 1994) и (Geiger et al. 2000) может быть отнесен к октаэдрическому Fe^{2+} (т.е. в позиции *Y2*).

Таблица 12. Значения сверхтонких параметров парциальных спектров ядер ^{57}Fe для исследованных образцов везувиана.

Дублет	Изомерный сдвиг, (мм/с)	Квадрупольное расщепление, (мм/с)	Ширина линии, (мм/с)	Площадь, (%)	Интерпретация
Образец Альчури (Пакистан), обр. Н.В. Чуканова					
<i>c</i>	0.397±0.002	0.523±0.005	0.388±0.006	53.7±0.7	$^{56}\text{Fe}^{3+}$ в <i>Y3</i>
<i>e</i>	0.518±0.007	1.228±0.014		13.3±0.8	$^{56}\text{Fe}^{3+}$ в <i>Y1</i>
<i>d</i>	0.754±0.009	0.506±0.014		15.7±0.6	$^{56}\text{Fe}^{2+}$ в <i>Y3</i>
<i>b</i>	1.096±0.004	2.796±0.008		17.2±0.3	$^{56}\text{Fe}^{2+}$ в <i>Y1</i>
Везувий (Италия) обр. № 27844 МФ					
<i>c</i>	0.377±0.002	0.492±0.004	0.460±0.004	54.4±0.6	$^{56}\text{Fe}^{3+}$ в <i>Y3</i>
<i>e</i>	0.481±0.006	1.076±0.011		12.8±0.7	$^{56}\text{Fe}^{3+}$ в <i>Y1</i>
<i>d</i>	0.821±0.003	0.396±0.004		17.9±0.5	$^{56}\text{Fe}^{2+}$ в <i>Y3</i>
<i>b</i>	1.039±0.012	2.920±0.031		6.1±0.5	$^{56}\text{Fe}^{2+}$ в <i>Y1</i>
<i>g</i>	0.921±0.009	2.400±0.022		8.8±0.5	$^{56}\text{Fe}^{2+}$ в <i>Y2</i>
Везувий (Италия) обр. № 51062 МФ					
<i>c</i>	0.377±0.007	0.528±0.014	0.432±0.004	59.9±0.4	$^{56}\text{Fe}^{3+}$ в <i>Y3</i>
<i>e</i>	0.405±0.004	1.312±0.010		16.3±0.5	$^{56}\text{Fe}^{3+}$ в <i>Y1</i>
<i>d</i>	0.842±0.030	0.438±0.060		14.8±0.4	$^{56}\text{Fe}^{2+}$ в <i>Y3</i>
<i>b</i>	1.030±0.007	2.920±0.014		9.0±0.3	$^{56}\text{Fe}^{2+}$ в <i>Y1</i>

Таким образом, для изученных нами образцов можно увидеть тенденцию изменения цвета от темно коричневого до зеленоватого с увеличением в них общей доли Fe^{3+} от 57% до 76%. Одновременно с этим следует отметить доминирующую долю Fe^{3+} в позиции *Y1*

для образцов везувиана из типового месторождения, что может быть полезно при определении конечной видовой формулы для везувиана.

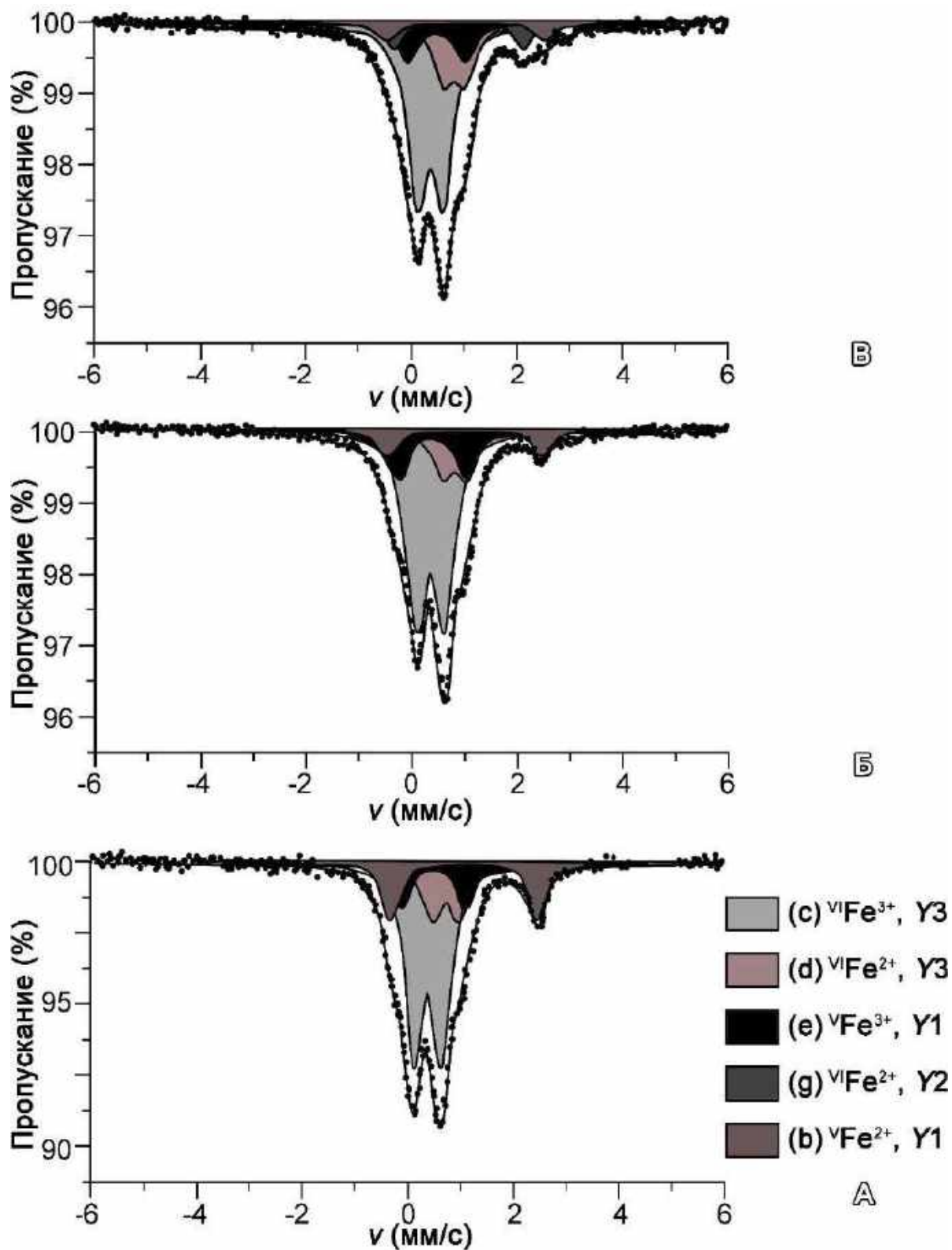


Рисунок 48. Мёссбауровские спектры, везувиана из Альчури, Пакистан (А, обр. Н.В. Чуканова), из Везувия (Б, обр. № 51062 МФ), (В, обр. № 27844 МФ).

3.1.9. Фотоэлектронная спектроскопия

В зависимости от локальной координации величина энергии связи четырех- и шестивалентной серы может варьировать в пределах 160–171 эВ (Lindberg et al. 1970; Kelemen et al. 1990). Поэтому в качестве эталонов S^{4+} и S^{6+} были использованы порошки минералов ханнебахита (рисунок 49А, красная линия) ($CaSO_3$)₂ · H₂O и эттрингита (рисунок 49А, синяя линия) $Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O$. Исходя из данных эталонной съемки, широкий интенсивный неразделённый 2р (1/2 и 3/2) пик серы (168.7 эВ) в спектре жёлтого везувиана из Манцони, Италия (рисунок 10Г), можно интерпретировать, как S^{4+} , что подтверждается данными ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа.

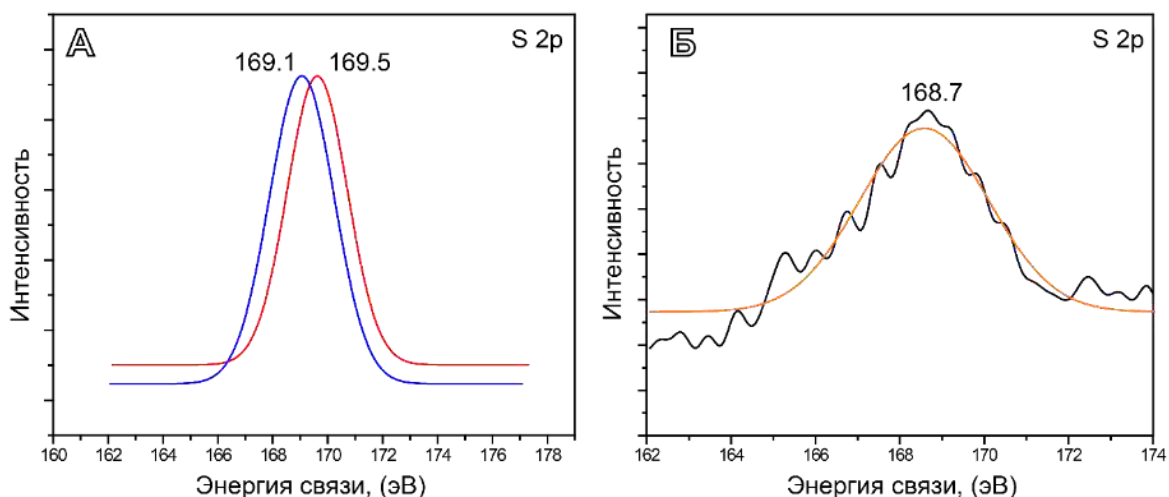


Рисунок 49. Фотоэлектронный спектр S2р эталонов (А, эттрингит – синяя линия и ханнебахит – красная линия) и образца везувиана из Манцони (Б, обр. №56-3057 МС).

3.1.10. Рентгеноструктурный анализ

Уточнение кристаллических структур везувиана проводилось в трех пространственных группах ($P4/nnc$, $P4/n$, $P4nc$). Окончательный выбор симметрии проводился в соответствии с количеством и интенсивностью рефлексов, нарушающих правила погасаний (при их присутствии) для той или иной пространственной группы (см. [раздел 1.3.7](#)). Попытки уточнения в более низкосимметричных группах, таких как $P\bar{4}$, $P2/n$ и $P\bar{1}$ (Veblen, Wiechmann 1991; Tanaka et al. 2002), структуры образцов с аномальными оптическими свойствами (угол $2V > 5^\circ$) показали отсутствие отклонения общей симметрии везувиана от тетрагональной. При понижении симметрии к наименованиям позиций добавлялся символ А или В. Список изученных образцов, параметров элементарной ячейки (ПЭЯ), содержания

бора по рентгеноструктурным данным, а также число рефлексов, нарушающих правила погасаний для пространственных групп $P4/nnc$ и $P4/n$, заселённость канальных позиций $Y1A,B$ и финальные R_1 -факторы сходимости приведены в [приложении 3.2.9](#).

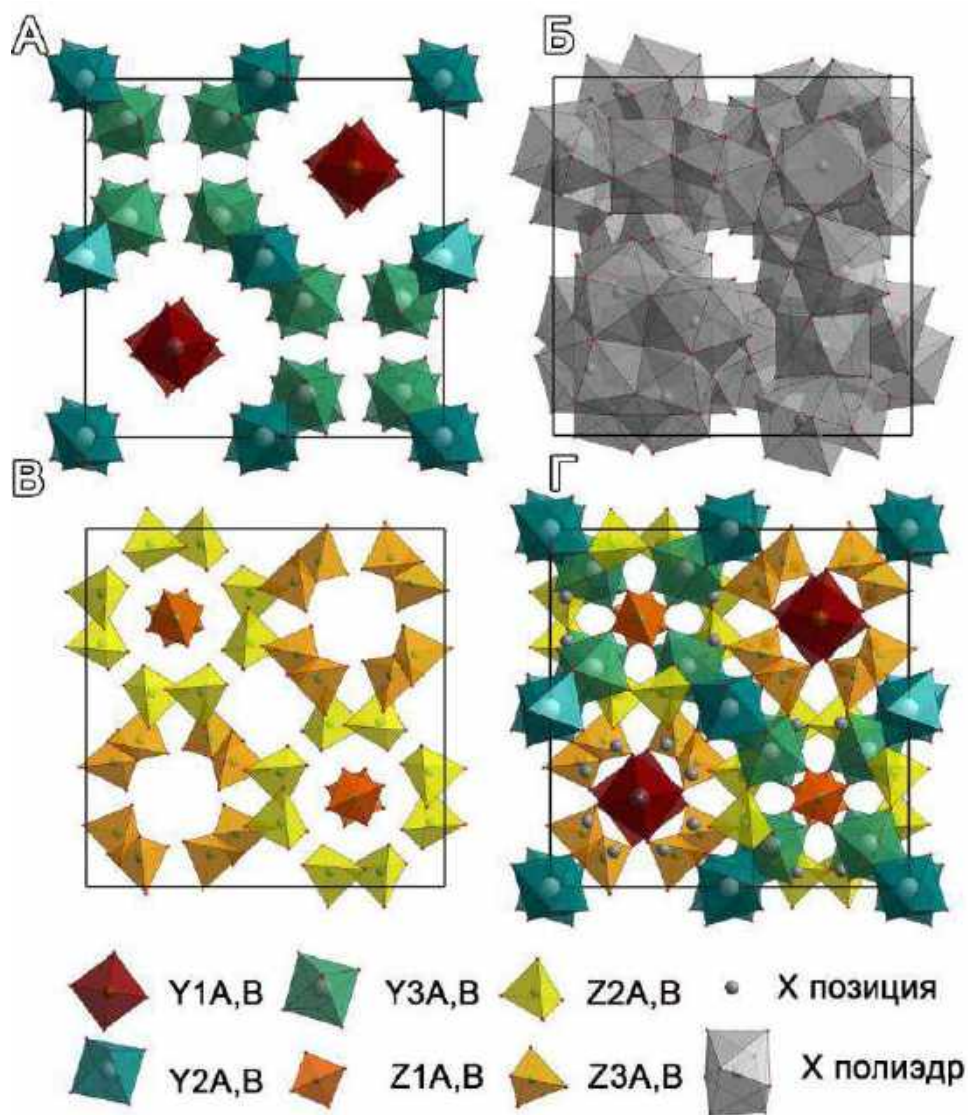


Рисунок 50. Проекция кристаллической структуры везувиана вдоль оси c : темно-зеленые и светло-зеленые октаэдры обозначают позиции $Y2A,B$ и $Y3A,B$, красные пятивершинники – $Y1A,B$ (а), серые многогранники и серые сферы представляют собой X -полиэдры (б), ярко-оранжевые, оранжевые, желтые тетраэдры представляют $Z1A,B$; $Z2A,B$ и $Z3A,B$ позиции (в), общая проекция (г).

Как отмечалось в первой главе, в кристаллической структуре везувиана можно выделить три группы позиций: X , Y , Z , – различающихся размерами катионов и их координацией (рисунок 50). Позиции X имеют координационное число 7-9 и, как правило, заселены исключительно катионами кальция, $X3$ -полиэдр имеет координационное число 9 и наибольший объём, полиэдры $X1$, $X2$ и $X4$ окружены 7-8 атомами кислорода. Ввиду

близких расстояний между позициями $Y1$ и $X4$ (см. подробности в [разделе 1.3.3](#)), суммарная заселённость этих позиций равняется $\frac{1}{2}$.

Позиции Y (рисунок 50А) имеют координацию тетрагональной пирамиды ($Y1$) или октаэдрическую координацию ($Y2$ и $Y3$ позиции). Позиции Z находятся в тетраэдрическом окружении, причём позиции $Z1$ и $Z2$ являются изолированными, а $Z3$ принадлежит Z_2O_7 диортогруппам.

Модель $P4/nnc$

Данная структурная модель характеризуется статистическим беспорядком заселённых наполовину цепочек ($4e$) позиций $Y1$ - $X4$ - $X4$ - $Y1$, которые лежат на осях 4-го порядка (рисунок 51). Наиболее часто эта модель описывает кристаллическую структуру МГВ скарнового или вулканического происхождения, для которых также характерно наличие частично заселённых дополнительных $T1$ и $T2$ позиций.

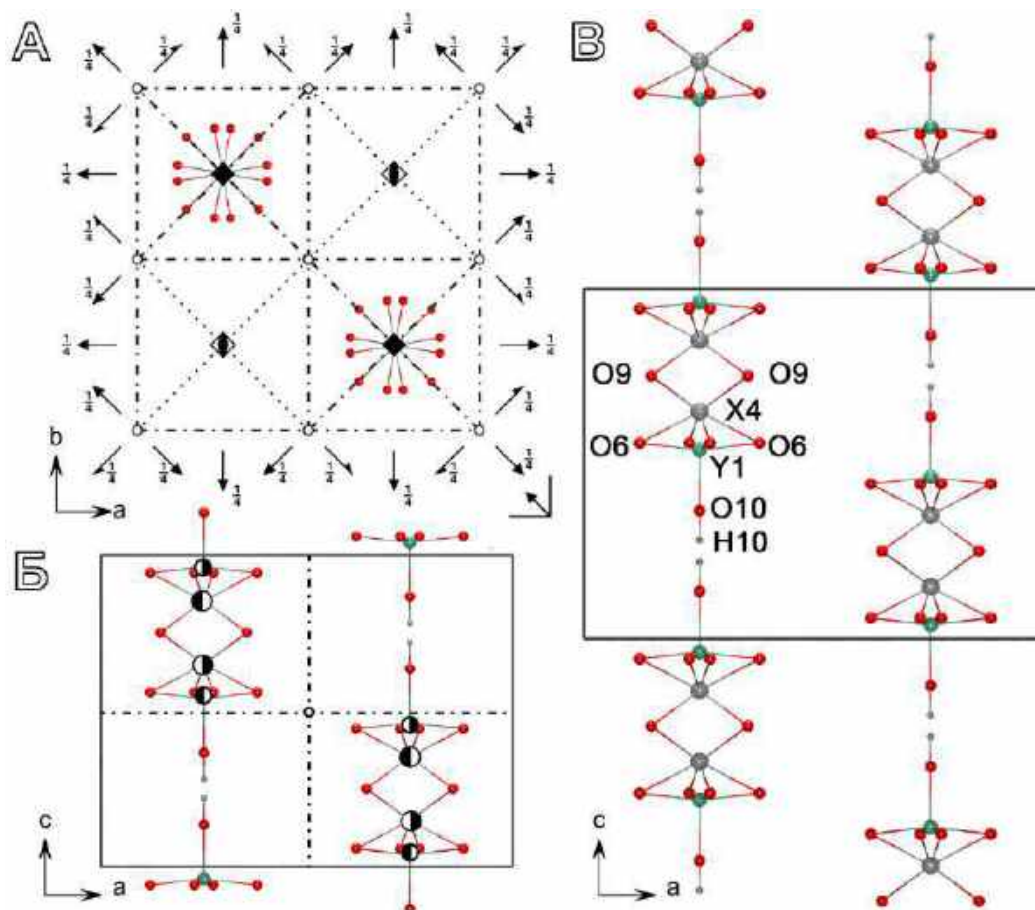


Рисунок 51. Проекция катионных стержней $Y1$ - $X4$ - $X4$ - $Y1$ позиций вдоль оси c (А), проекция на плоскость b (Б) с указанием элементов симметрии; проекция катионных цепочек на ось b с обозначениями позиций и выделением элементарной ячейки (В). Позиции протонов даны в соответствии структурной моделью в работе (Lager et al. 1999).

Для того, чтобы оценить точности определения заселённости канальных позиций, уточнение образцов МГВ с общей симметрией $P4/nnc$ проводилось также и в пространственной группе $P4/n$. Отклонение от теоретической заселённости в 50% составило $\pm 2\%$. Геологические условия для подавляющего большинства образцов с симметрией $P4/nnc$ соответствуют таковым для высокотемпературной модификации везувиана. Исключениями служат низкотемпературные корки гидратированного везувиана из Вилюя (Якутия) и Ковдора (Мурманская область), а также высокофтористые игольчатые кристаллы везувиана из Тас-Хаяхта (Якутия) и Люпикко (Карелия).

Для образцов, описываемых $P4/nnc$ моделью, нередко наблюдались рефлексы, нарушающие правила погасания. Например, для везувиана из фенитизированных габброидов Западных Кейв отмечено в общей сложности 128 нарушающих рефлексов. Часть из них (рисунок 52) относилась к плоскости n , перпендикулярной оси 4 порядка, другая часть – к плоскости n , лежащей в (100). Слабая интенсивность данных рефлексов, вкуче с отсутствием разницы в заселённости $Y1A$ и $Y1B$ позиций (при уточнении структуры в пр. гр. $P4/n$), а также большое число позиций с отрицательными факторами теплового расширения при уточнении структуры в пр. гр. $P4nc$, указывают на результирующую симметрию $P4/nnc$.

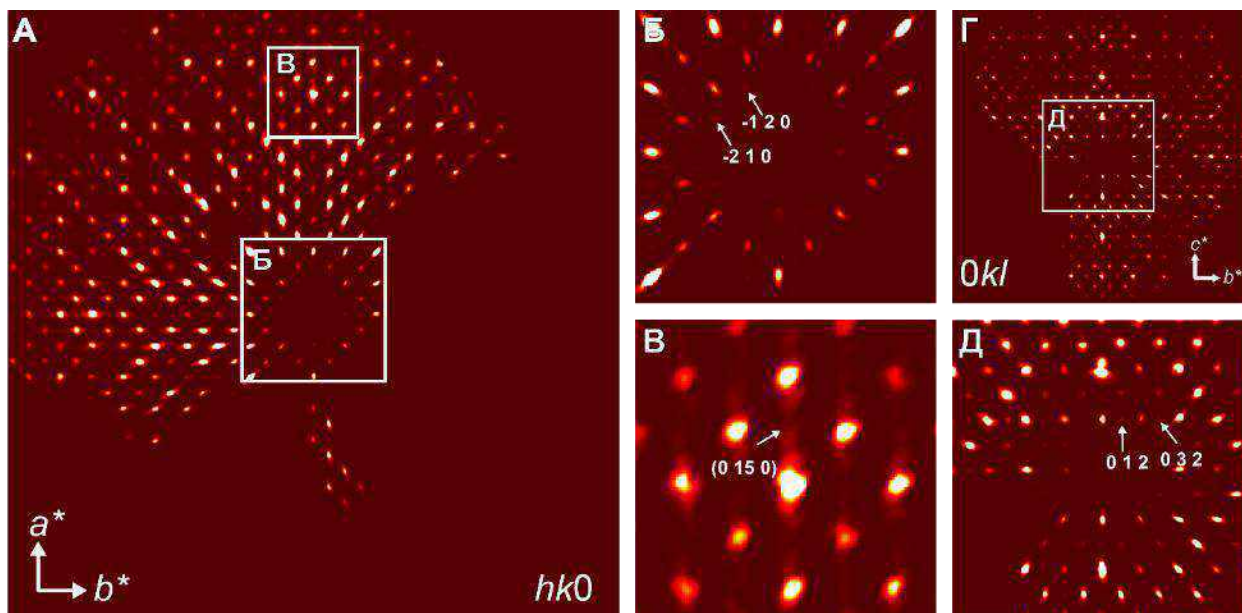


Рисунок 52. Сечения обратного пространства (обр. № 976 МБ): общий вид $hk0$ сечения (А); присутствие дополнительных рефлексов, нарушающих правила погасания плоскости n , перпендикулярной оси 4 порядка (Б), и симметрию $P4/nnc$ (В); общий вид сечения $0kl$ (Г), дополнительные рефлексы, нарушающие правила погасаний для плоскости n , лежащей в (100) (Д).

Большинство массивов рентгеноструктурных данных МГВ, уточнённых в пространственной группе $P4/nnc$, не содержали нарушающих рефлексов (рисунок 53). Для

высокосимметричных образцов везувиана характерна высокая интенсивность рефлексов семейства $00l$ (где $l = 2, 4, 6$ и т.д.), а также рефлексов $084, 0-84, 0-8-4, 08-4$, интенсивность которых на порядок превосходит интенсивность других рефлексов.

Игольчатые кристаллы везувиана из скарновых пород Тас-Хаяхта (Якутия) под поляризационным микроскопом демонстрировали неравномерное погасание вдоль оси c . Изучение дифракционной картины этого образца показало расщепление некоторых рефлексов в области дальних углов 2θ (рисунок 54). Анализ проекции $hk0$ сечения обратного пространства показал, что большинство основных рефлексов ($0-20, -510, -400$) дублируется, что может быть связано с механическим расщеплением кристаллов везувиана при их росте вдоль направления $[001]$, описанном в работе (Galuskin 2005).

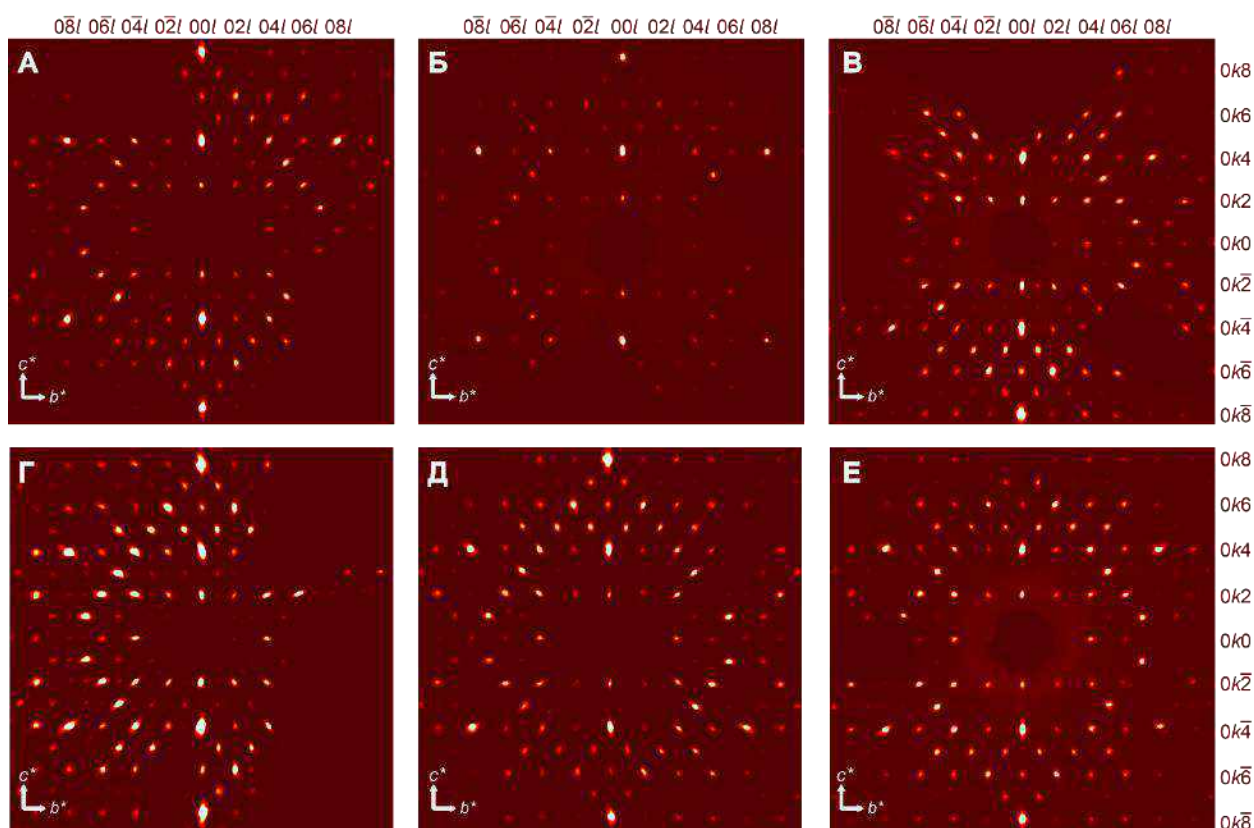


Рисунок 53. Реконструированные $(0kl)$ сечения обратного пространства образцов с общей симметрией $P4/nnc$: из Монцони (А, обр. №56-3057 МС), из Тас-Хаяхта (Б, обр. Е.В. Галускин), из Кристиансанд (В, обр. № 13975 МФ), из Ойта (Г, обр. № 54541 МФ), из Пилиолы (Д, обр. Е.В. Белогуб), из Ёкум (Е, обр. № 13967 МФ).

В качестве примера $P4/nnc$ модели приведём структуру везувиана из Везувия (обр. № 27844 МФ), имеющего вулканический генезис. Структура исследуемого образца была уточнена с R -фактором сходимости 0.027 ([приложение 3.2.10](#)). Анализ заселенности позиций $X1 (4c), X2 (16k), X3 (16k), X4 (4e)$ показал, что они полностью заняты атомами Са ([приложение 3.2.11](#)). Согласно работе (Паникоровский et al. 2016b), атомы Na в структуре везувиана занимают $X4$ и $X1$ позиции. Средние длины связей ([приложение 3.2.12](#)) составили

2.424, 2.4724, 2.5586 и 2.460 Å для <X1-O>, <X2-O>, <X3-O>, и <X4-O>, соответственно, что также находится в согласии с полной заселённостью этих позиций атомами кальция.

Значение фактора рассеяния позиций Z соответствует их полной заселённости атомами Si.

Известно, что октаэдрическая позиция Y2 (8f) в структуре везувиана, преимущественно заселена Al и Mg (Groat et al. 1992a; Galuskin 2005; Паниковровский и др. 2016a), в то время как в позицию Y3 (16k) также входят Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Zn и Cr (Phillips et al. 1987; Ohkawa et al. 1992; Armbruster et al. 2002). Уточнённая заселённость позиции Y2 составила Al_{1.00}; соответствующие длины связей <Y2-O> – 1.896 Å. Позиция Y3 содержит примесь железа, её уточненная заселенность составила Al_{0.90}Fe_{0.10}, а среднее расстояние Y3–O составляет 1.9662 Å. Позиция тетрагональной пирамиды Y1 в обеих структурах преимущественно заселена атомами Fe. Её уточненная заселенность составила (Fe_{0.72}Mg_{0.28})_{1.00} или, с учетом данных Мёсбауэровской спектроскопии, (Fe³⁺_{0.50}Mg_{0.28}Fe²⁺_{0.22})_{1.00}. Расстояния между наполовину заселенными позициями Y1–X4 и X4–X4 составили 1.14 и 2.49 Å, соответственно, что хорошо согласуется с разупорядоченной моделью структуры.

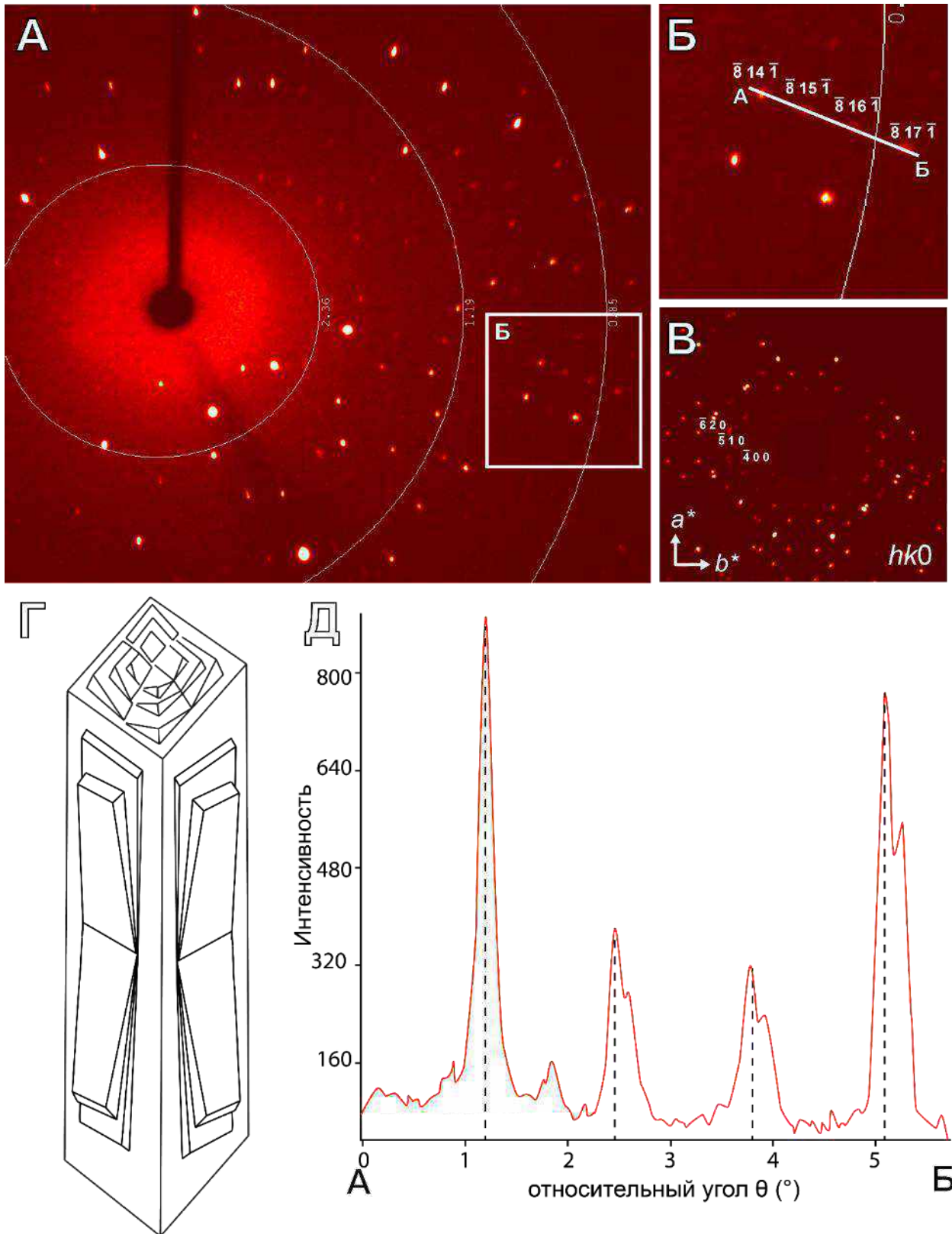
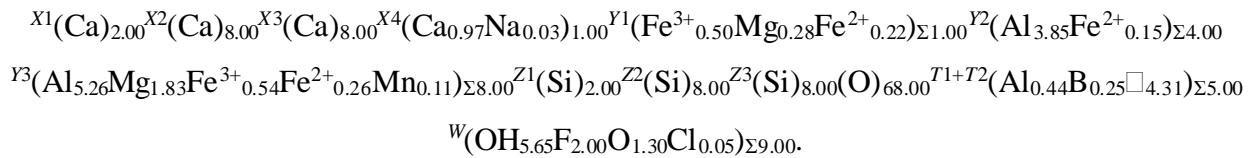


Рисунок 54. Дифракционная картина для образца из Тас-Хаяхта (А, обр. Е.В. Галускина), расщепление некоторых рефлексов в дальнеугольной области θ (Б), удвоение $0-20$, -510 , -400 рефлексов $hk0$ сечения обратного пространства (В), модель расщепления везувиана Г, по (Galuskin 2005) и профиль серии рефлексов $-8k-1$ от расщепленного кристалла (Д).

Для везувиана из типового месторождения характерна частичная заселенность дополнительных $T1$ ($8h$) и $T2$ ($2a$) позиций, что, помимо рентгеноструктурного анализа, подтверждается ИКС и ЯМР-методами (см. раздел [3.1.4](#) и [3.1.5](#)). Согласно данным (Gnos, Armbruster 2006) частичная заселенность этих позиций характерна для образцов с температурой образования 500–900 °С. При заселенности позиции $T1$ более 50% (Groat et al. 1998; Bellatreccia et al. 2005b; Panikorovskii et al. 2017e) наблюдается расщепление позиции кислорода $O7$ на $O7A$ и $O7B$, однако при низкой заселенности (как в нашем случае) расщепления не наблюдается (Galuskin et al. 2003b).

Согласно работе (Groat et al. 1992a), в структуре везувиана фтор замещает гидроксильные группы в позициях $O10$ и $O11$. Полученный фактор рассеяния для позиции $O11$ в $8.25 \bar{e}$ полностью это подтверждает, уточненная заселенность $O11$ позиции составила $O_{0.75}F_{0.25}$.

Финальную кристаллохимическую формулу, учитывающую структурные данные, химический состав, ИК-спектроскопии, данные ЯМР и Мёссбауэровской спектроскопии можно записать как (Panikorovskii et al. 2017d):



Модель $P4/n$

С ростом числа упорядоченных доменов в структуре МГВ происходит увеличение порядка и в каналах структуры, которое выражается в изменении конфигурации катионов. В результате вместо последовательности $Y1-X4-X4-Y1$ (с заселенностью $1/2$), наблюдаемой в пространственной группе $P4/nnc$, реализуются следующие конфигурации: $Y1-\square-X4-\square$ или $\square-X4-\square-Y1$ (Armbruster, Gnos 2000a) (рисунок 55). Наряду с сильными рефлексами, на дифракционной картине присутствуют слабые максимумы, для которых $h + k \neq 2n$, а также $00l$ -рефлексы, для которых $l \neq 2n$ (рисунок 56). Их наличие указывает на отсутствие в структуре плоскостей скольжения n , ориентированных параллельно (010) , равно как плоскостей c , параллельных (110) , – то есть на понижение симметрии по схеме $P4/nnc \rightarrow P4/n$.

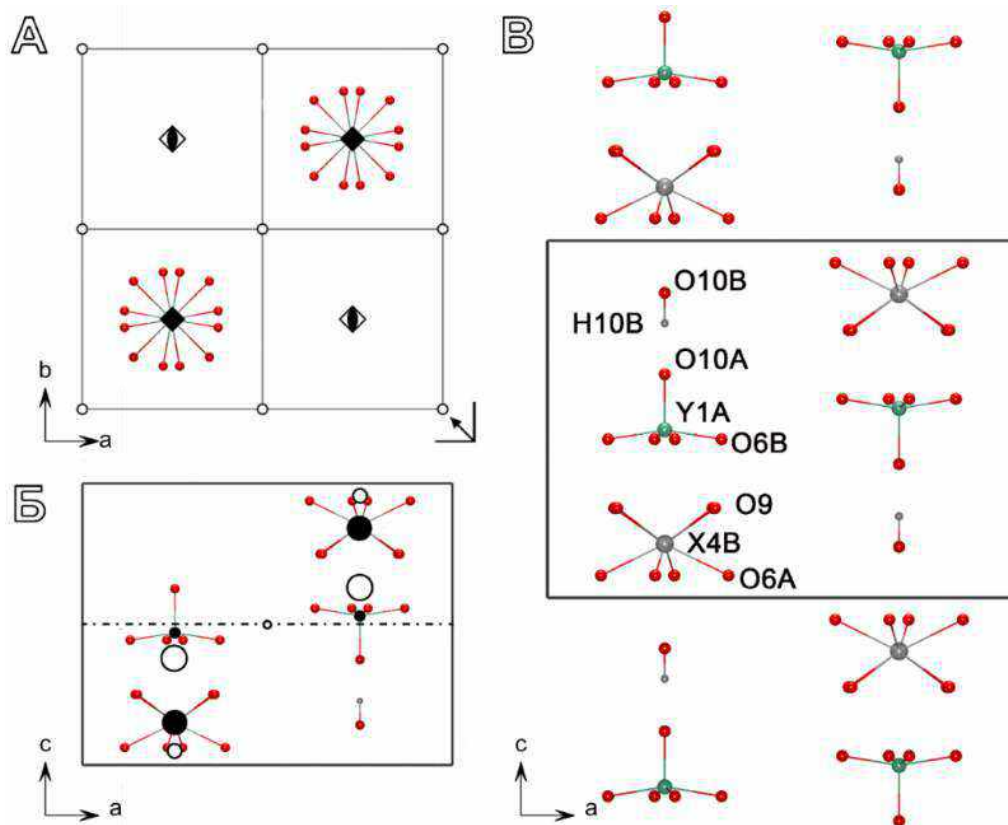


Рисунок 55. Проекция катионных стержней Y1-X4-X4-Y1 позиций вдоль оси c для $P4/n$ модели структуры везувиана (А), проекция на плоскость b с указанием элементов симметрии (Б); проекция катионных цепочек на ось b с обозначениями позиций и выделением элементарной ячейки (В). Позиции атомов даны в соответствии со структурной моделью везувиана из Ахматовской копи (обр. № 28975 МФ).

Различия между $P4/nnc$ и $P4/n$ моделью (наличие вакансий и полнозаселённых позиций) также проявляются на графике наблюдаемой электронной плотности (рисунок 57). Для МГВ с симметрией $P4/n$ характерно наличие частичного упорядочения катионов Mg^{2+} , Fe^{3+} в октаэдрических позициях, что выражается в существенной разнице между средними длинами Y3A–O и Y3B–O связей, а также в различной рассеивающей способности соответствующих позиций. Такое упорядочение обусловлено необходимостью компенсаций напряжений в структуре, возникающих в результате упорядочения катионов (Паниковский et al. 2016d). При наличии кристаллов хорошего качества удается для $P4/n$ локализовать позиции протонов в структуре, в то время как для $P4/nnc$ модели ввиду статистической неупорядоченности, определение положений атомов водорода с помощью рентгеновской дифракции практически невозможно.

В качестве примера $P4/n$ модели приведем структуру везувиана из родингитов Ахматовской копи (обр. № 28975 МФ). Значение финального R -фактора сходимости составило 0.027 ([приложение 3.2.13](#)).

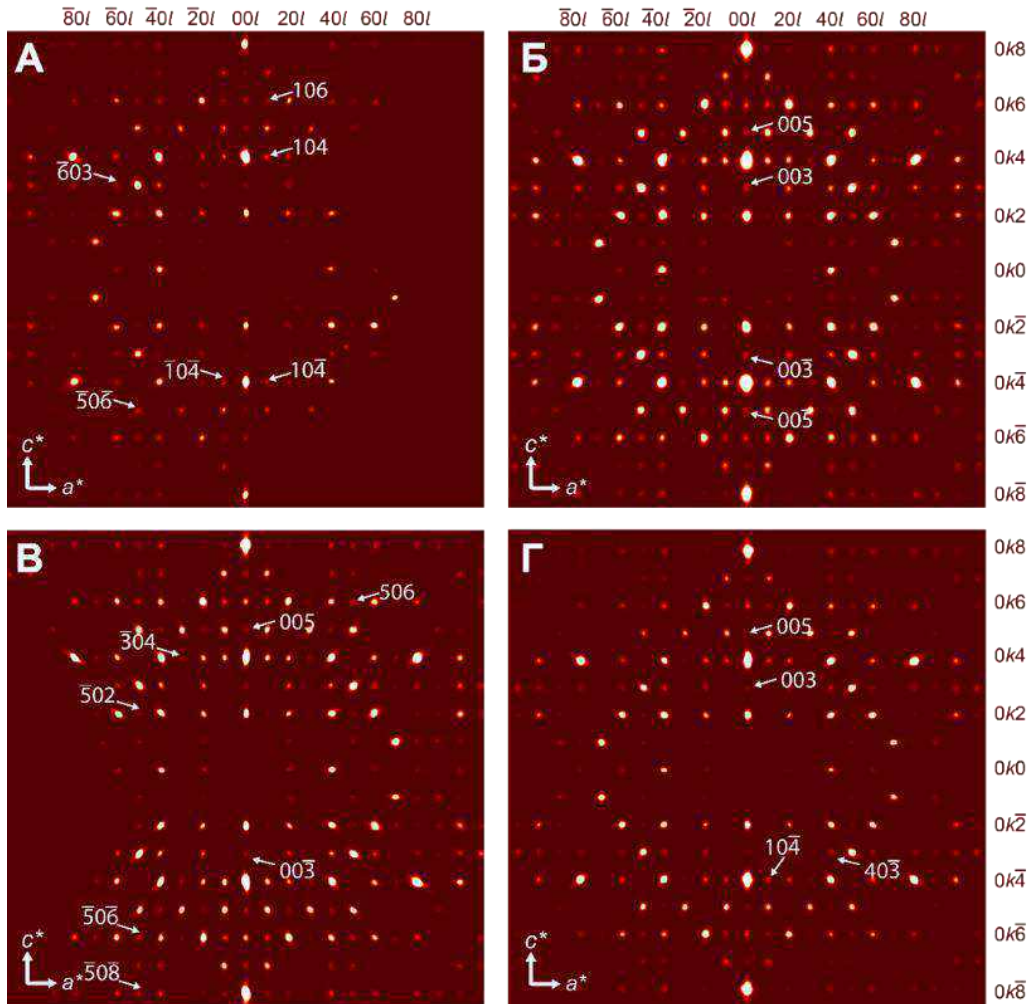


Рисунок 56. Реконструированное сечение ($h0l$) на уровне $k = 0$ дифракционного пространства для образцов везувиана из гор Тироль (а, обр. № 51085 МФ), Еремеевская копь (б, обр. № 18983 МФ), «Говорухинский разрез» (в, обр. № 23677 МФ) и Мадеранер (г, обр. № 27726 МФ). Белыми стрелками показаны дифракционные максимумы, нарушающие условия погасания для пространственной группы $P4/nnc$.

Как было отмечено ранее, важнейшей характеристикой низкосимметричных разновидностей везувиана является заселенность позиций $X4A$, $X4B$, $Y1A$, $Y1B$. Суммарная заселенность $X4A$ и $X4B$ позиций равна единице, как и суммарная заселенность пятивершинников $Y1A$ и $Y1B$. Заселенность пар позиций $Y1A$ и $X4A$, $Y1B$ и $X4B$ является одинаковой. Уточнённая заселённость канальных позиций $X4A$ и $X4B$ составила $(Ca_{0.02})$ и $(Ca_{0.98})$. Рассеивающая заселённость позиций $X1A,B$ ($4f$), $X2A,B$ ($8g$), $X3A,B$ ($8g$), $X4A,B$ ($2c$) отвечает их заселённости исключительно атомами Ca ([приложение 3.2.14](#)). Средние длины связей ([приложение 3.2.15](#)) $X-O$ варьируют в пределах 2.43-2.57 Å.

Октаэдрические позиции $Y2A,B$ ($4d$ и $4e$) заселены исключительно атомами Al; соответствующие длины связей $\langle Y2A-O \rangle$ и $\langle Y2B-O \rangle$ составили 1.8946 и 1.9004 Å. Помимо высокой степени порядка канальных позиций ($X4A,B$, $Y1A,B$), наблюдается упорядочение октаэдрических позиций, заселённость которых составила $[(Al)_{0.87}(Fe)_{0.13}]_{1.00}$ и

$[(Al,Mg)_{0.78}(Fe)_{0.22}]_{1.00}$ для Y3A (8g) и Y3B (8g), соответственно. Вхождение Mg в Y3B позицию подтверждается увеличением средней длины связи $\langle Y3B-O \rangle$ для этой позиции до значения 2.005 Å по сравнению с $\langle Y3A-O \rangle$, составившей 1.936 Å. Финальные заселённости Y1A и Y1B позиций составили $(Fe_{0.60}Al_{0.38})_{0.98}$ и $(Fe_{0.02})$, соответственно.

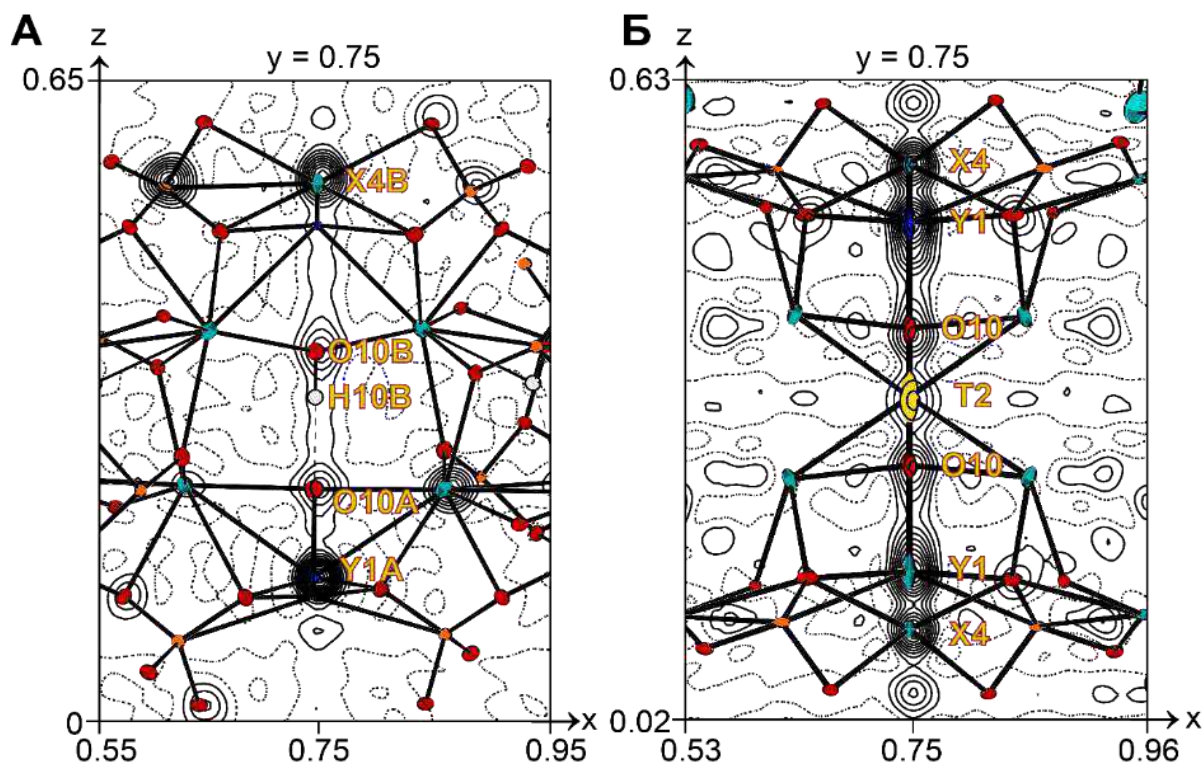


Рисунок 57. График наблюдаемой электронной плотности вдоль цепочки позиций Y1-X4-X4-Y1, находящихся на оси четвертого порядка, с координатами 0.75, 0.75, z для P4/n везувиана их Ахматовской копи (а, обр. № 28975 МФ) и P4/nnc везувиана из Везувия (б, обр. № 51062 МФ). Эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%.

Различие заселённости октаэдров Y3A и Y3B, в координацию которых входят группы OH^- (таблица 13), приводит к неэквивалентным положениям атомов водорода (H11A и H11B); углы для наиболее сильных водородных связей O11A-H11A...O11B и O11B-H11B...O11A различаются на 15°. Изменение геометрии водородных связей ведёт к расщеплению полос в ИК-спектре в области 3440-3470 cm^{-1} (см. подробности в [разделе 3.1.5](#)).

Структурную и эмпирическую формулы для исследованного образца можно записать следующим образом (Чуканов et al. 2018):

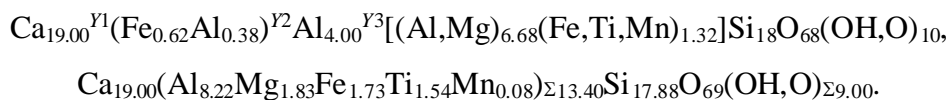


Таблица 13. Водородные связи для гидроксильной группы O11–H1 в структуре везувиана из Ахматовской копи (обр. № 28975 МФ).

Связь	H···A	D···A	∠(DHA)
O11A–H11A···O7A	2.24(5)	2.770(3)	117(4)
O11A–H11A···O7B	2.37(5)	2.945(3)	121(4)
O11A–H11A···O11B	2.26(3)	3.088(3)	153(5)
O11B–H11B···O11A	2.33(4)	3.088(3)	138(4)

Модель $P4nc$

В большинстве современных работ, начиная с (Allen, Burnham 1992), МГВ условно разделены на две группы: «высокие» (высокотемпературные, пр. гр. $P4/nnc$) и «низкие» (низкотемпературные, пр. гр. $P4/n$ и $P4nc$). Такой подход во многом оправдан, ведь, как правило, низкотемпературный везувиан содержит как домены с симметрией $P4/n$, так и с симметрией $P4nc$ (таблица 5). Кроме того, большинство образцов содержащих домены с $P4nc$ симметрией имеет результирующую симметрию $P4/n$. Обе модификации близки по структурной сложности (рисунок 24) и образуются в одном температурном диапазоне. Однако часть МГВ имеет $P4nc$ симметрию, в литературе описаны 4 структурные расшифровки в этой пространственной группе (Ohkawa et al. 1992; Armbruster, Gnos 2000c, 2000b; Паникоровский и др. 2016с).

Проверка правильности уточнений структур в пространственной группе $P4nc$ была проведена по методике Т. Армбрустера (Armbruster, Gnos 2000a). Для этого структуры уточнялись в пространственной группе $P4/nnc$ и рассматривался список 50-ти рефлексов, для которых различие экспериментальных и вычисленных интенсивностей является наиболее существенным. В случае, если структура с пр. гр. $P4nc$ была неверно уточнена в пр. гр. $P4/nnc$, параметр F_o^2 всегда больше F_c^2 , что, как правило, наблюдалось для всех рефлексов в процессе проверки. Кроме этого, образцы с симметрией $P4/n$ при уточнении в пр. гр. $P4nc$ демонстрировали значительное число атомов с отрицательными параметрами анизотропных параметров тепловых смещений.

Основное различие между $P4nc$ и $P4/n$ модификациями везувиана заключается во взаимной ориентации тетрагональных пирамид. В $P4nc$ модификации все тетрагональные пирамиды $Y1$ ориентированы в одну сторону вдоль направления $[001]$ или $[00\bar{1}]$ (рисунок 58), тогда как в $P4/n$ модификации эти пирамиды разнонаправлены (рисунок 55).

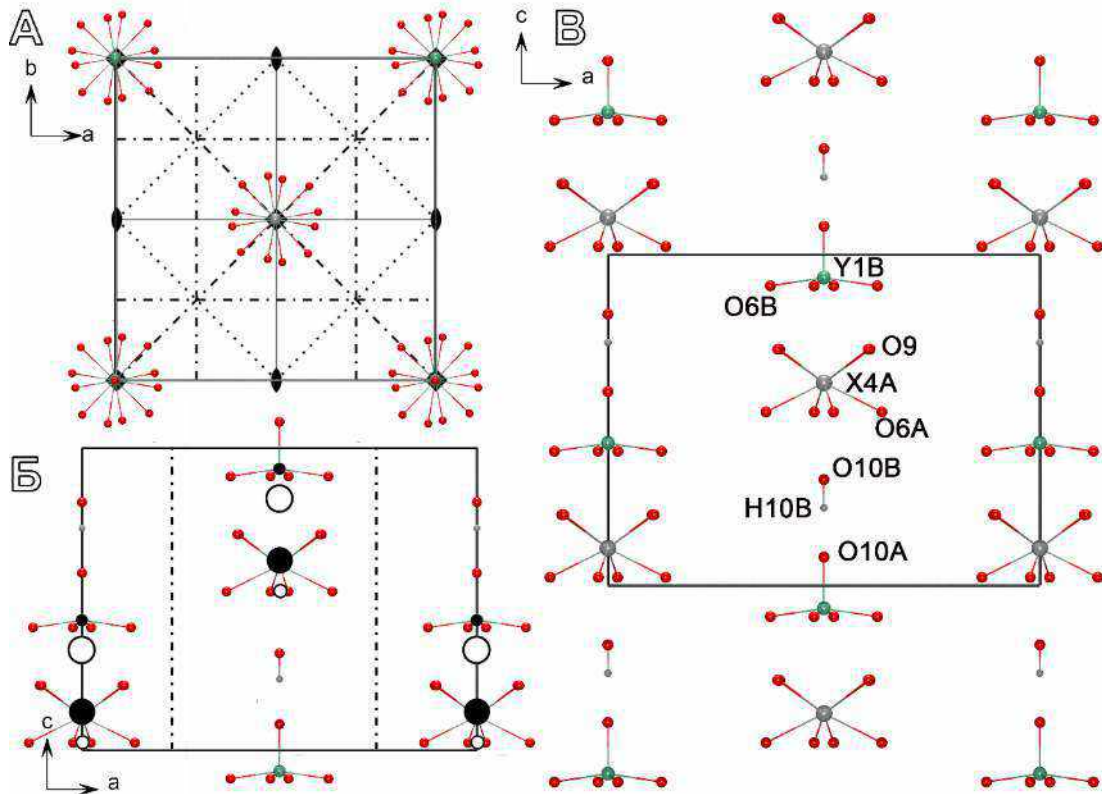


Рисунок 58. Проекция катионных стержней Y1-X4-X4-Y1 позиций вдоль оси c для $P4nc$ модели структуры везувиана (а), проекция на плоскость ab с указанием элементов симметрии (б); проекция катионных цепочек на ось b с обозначениями позиций и выделением элементарной ячейки. Позиции атомов даны в соответствии с структурной модели везувиана из Карманкульского кордона (обр. № 178/11282 МС).

Наиболее важным критерием для уточнения образца в пространственной группе служило существование дифракционных максимумов $hk0$ -типа, где $h + k \neq 2n$, наличие которых свидетельствует об отсутствии плоскости n , перпендикулярной оси 4 порядка. Наиболее интенсивные рефлексы (рисунок 59) наблюдались для образцов везувиана из Манцони, Италия (обр. № 56-3057 МС, рисунок 10г), массива Йоко-Довырен (обр. Е.В. Галускина) и Ключевского рудника (обр. № 27952 МФ, рисунок 8г).

В качестве примера $P4nc$ модели приведем структуру везувиана из Иорданова, Польша (обр. Е.В. Галускина), структура которого была уточнена до R_1 -фактора сходимости 0.027 ([приложение 3.2.16](#)).

Длины связей, как и рассеивающие способности X- и Z- групп позиций соответствуют заселенности этих позиций исключительно атомами Ca и Si, соответственно ([приложение 3.2.17](#)). Уточненные заселенности пар канальных позиций X4A и X4B составили $(Ca_{0.87})$ и $(Ca_{0.13})$, а также рассчитанные заселенности пар позиций Y1A и Y1B составили $(Fe_{0.08}Al_{0.05})_{0.13}$ и $(Fe_{0.75}Al_{0.12})_{0.87}$, соответственно. Средние длины связей для Y1A-O и Y1B-

О находятся в согласии с их заселенностями и составили 2.146 и 1.993 Å, соответственно ([приложение 3.2.18](#)).

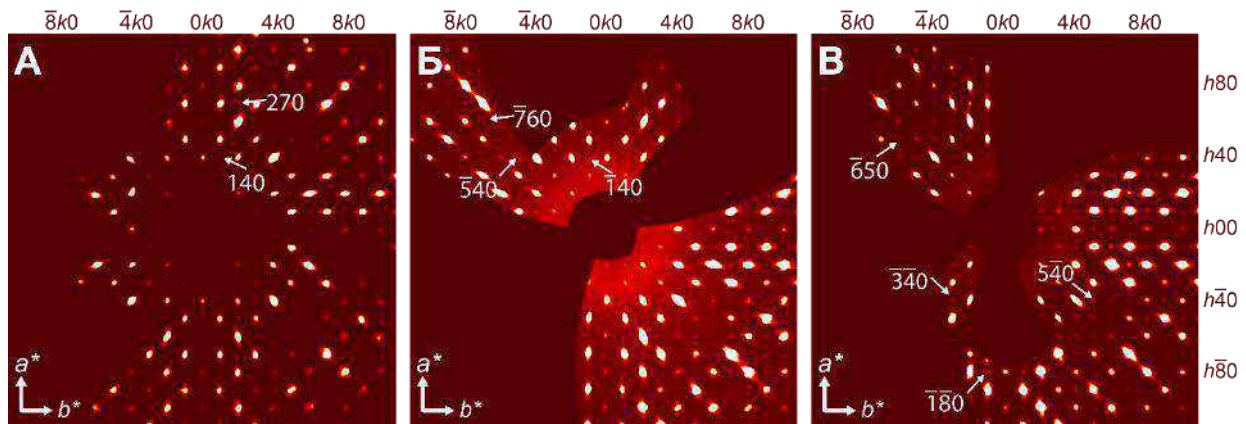


Рисунок 59. Реконструированное сечение плоскости ($hk0$) на уровне $l = 0$ дифракционного пространства для образцов везувиана из Манцони (А, обр. №56-3057 МС), массива Йокон-Довырен (Б, обр. Е.В. Галускина) и Ключевского рудника (В, обр. № 27952 МФ). Белыми стрелками показаны дифракционные максимумы, нарушающие условия погасания для пространственной группы $P4/nnc$.

Среди кристаллохимических особенностей данной структуры следует отметить упорядочение фтора, наблюдаемое в позиции $O10V$. Данное явление вполне ожидаемо, поскольку в структуре фтор замещает позицию гидроксильной группы (Groat et al. 1995b), которая в структуре $P4nc$ модификации везувиана занимает упорядоченное положение.

Структурную формулу для исследованного образца можно записать как:



3.2. Вилюит (Вилуит) и борсодержащий везувиан

В своей работе Д.П. Григорьев (Григорьев 1991) отмечает, что вилюит был привезён Эриком Лаксманом из экспедиции 1790 года. Первое описание вилюита было сделано Палласом (Pallas 1793), как упоминается в работе В. Ляховича (Ляхович 1954), но минерал ошибочно был определен как гранат. Верное описание минерала даётся лишь в 1797 году (Klaproth 1797). Наличие бора в составе вилюита было определено П. Яннашем (Jannasch 1884), а аномальная двусосьность была обнаружена Р.О. Пренделем (Прендель 1887). Интересно, что кристаллическая структура везувиана была определена на образцах, собранных на реке Вилюй (Warren, Modell 1931). Утверждение вилюита в качестве особого минерального вида вызвало широкий отклик в обсуждении свойств этого минерала (Galuskin, Galuskina 2000; Groat et al. 2000; Галускин и Галускина 2000). Находки вилюита

достаточно редки, на сегодняшний день известно всего четыре проявления этого минерала: Бил Велли (США), Виллой (Россия), Арричи (Италия) и Темплтон (Канада).

3.2.1. Нахождение и физические свойства

Виллоит из типового месторождения на р. Виллой встречается в родингитоподобных породах в ассоциации с ахтарандитом (псевдоморфоза гибшита по вадалитоподобной фазе (Galuskin, Galuskina 2003; Galuskin 2005)) в виде прекрасно образованных крупных (до 4 см в длину) короткопризматических кристаллов тёмно-зелёного или зеленовато-коричневого цвета с многочисленными ямками и бороздами травления на различных гранях (рисунок 60А).

Нередко на гранях виллоита наблюдаются эпитаксиальные нарастания тонких (до 50 мкм) корок Si-дефицитного везувиана (Panikogovskii et al. 2016), показанного на рисунке 60Б. Практически всегда виллоит переполнен включениями различных минералов: псевдоморфозами монтмориллонита по гелениту, гроссуляра, хлорита, фассаита, фторапатита, гётита, пирита, волластонита, перовскита (включения в Ti-содержащем гроссуляре), а также неизвестного минерала из группы канкринита (рисунок 60В).

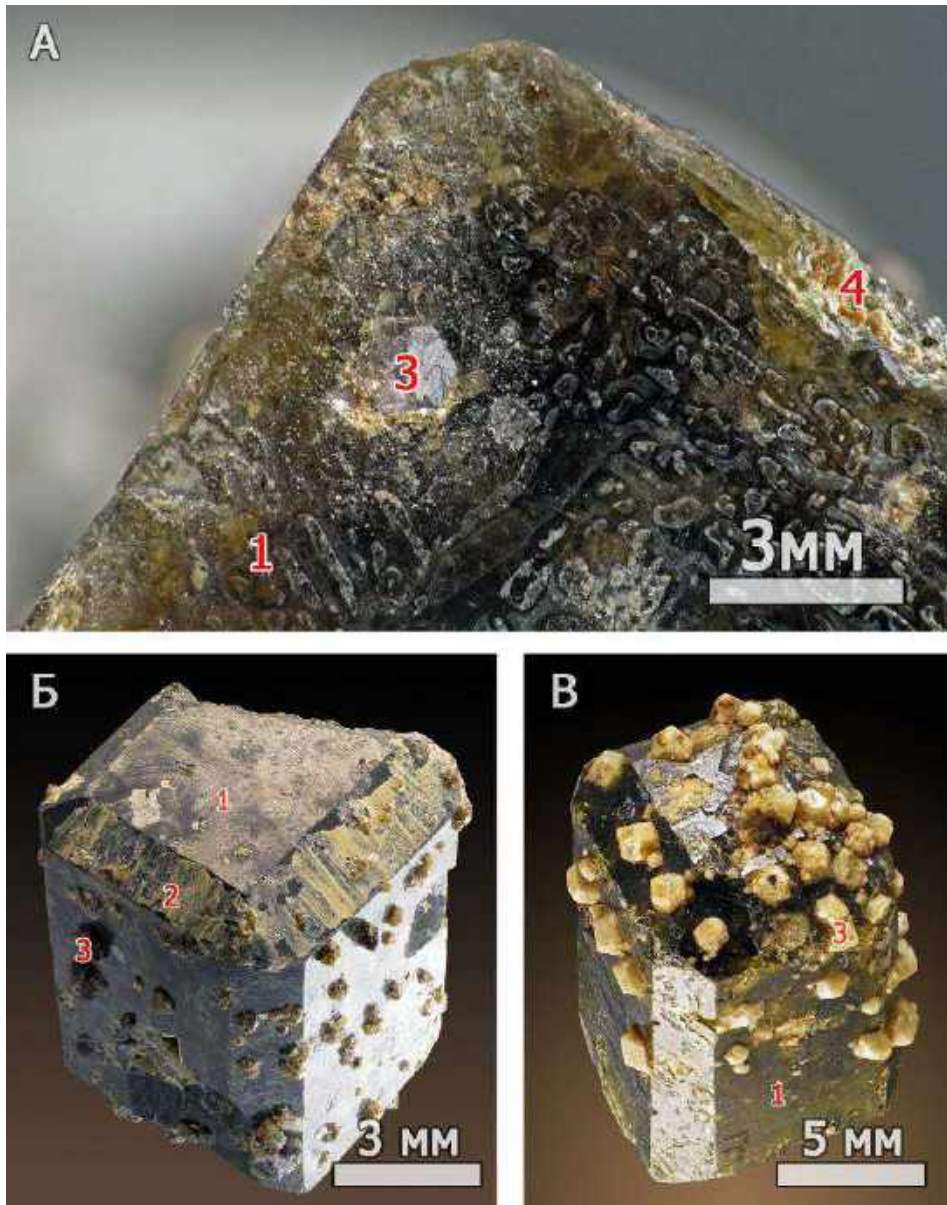


Рисунок 60. Поверхность пинакоида {001} вилюита со значительным количеством ямок травления (А, обр. Г.В. Бархударовой). Нарастания тонких эпитаксиальных корок «гидровезувиана» на вилюит (Б, обр. Е.В. Галускина). Срастания гроссуляра с вилюитом (В, обр. Г.В. Бархударовой). 1 – вилюит, 2 – «гидровезувиан», 3 – гроссуляр, 4 – монтмориллонит.

Известны ориентированные срастания вилюита и гроссуляра (рисунки 60В и 61), описанные, в частности, в работе (Panikorovskii et al. 2014). Нередко в парагенезисе с вилюитом встречаются расщепленные формы Si-дефицитного везувиана (Galuskin et al. 2003b), показанные на рисунке 73. Пространственная группа минерала – $P4/nnc$. Показатели преломления: $\omega = 1.721$, $\varepsilon = 1.725$ для $\lambda = 589$ нм.

3.2.2. Химический состав

Химический состав голотипного вилюита из Якутии по данным микронзондового анализа приведён в [приложении 3.3.1](#). Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия

3.2.3. Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия

Одним из отличий вилюита от остальных минералов группы везувиана является небольшое содержание воды в химическом составе, поскольку в его гидроксильных O10, O11 позициях доминирует кислород. Измеренное с помощью ТГ/ДСК содержание гидроксильной воды в минерале (рисунок 61) составило 0.89 мас. % или 2.93 к/ф OH^- и хорошо согласуется с содержанием 0.61 мас. % H_2O в вилюите по данным (Groat et al. 1998). Эндотермический эффект при температуре 1027 °С соответствует плавлению минерала с его последующей перекристаллизацией в акерманит (~70%), кварц (~10%) и аморфное стекло (~20%) после прокаливания до 1200 °С.

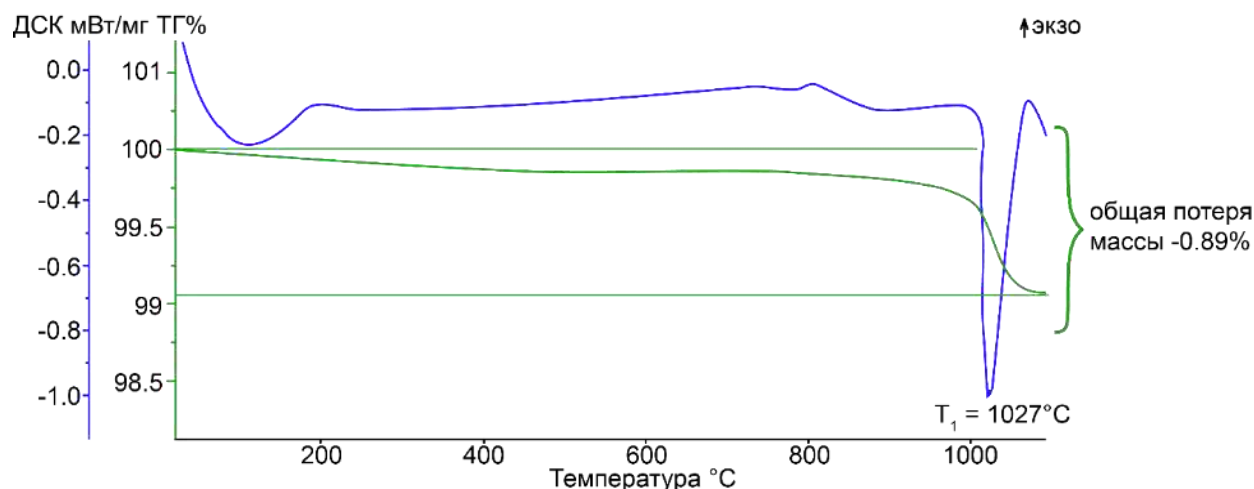


Рисунок 61. Кривые термогравиметрии (зеленая линия, мас. %) и дифференциальной сканирующей калориметрии (синяя линия) вилюита.

3.2.4. Инфракрасная спектроскопия

Характерным отличием ИК спектра вилюита от спектров большинства МГВ является наличие дополнительных полос, которые соответствуют колебаниям В–О связи в VO_3 и VO_4 -группах. Группы VO_3 связаны с полиэдрами $\text{Y}_1\text{O}_6\text{O}_{10}$ через общий атом кислорода O10, образуя кластер $T_2\text{Y}_1\text{O}_7$, где $T_2 = \text{V}$, $\text{Y}_1 = \text{Fe}^{3+}$, Fe^{2+} , Mn^{3+} , Cu^{2+} , Al или Mg. Вследствие этого, в валентных колебаниях группы VO_3 задействованы преимущественно 4 степени свободы, соответствующие длинам связей $T_2\text{--O}_{12}$ (x2), $T_2\text{--O}_{10}$ и $\text{Y}_1\text{--O}_{10}$ и четырём невырожденным модам (рисунок 62) (Чуканов et al. 2018).

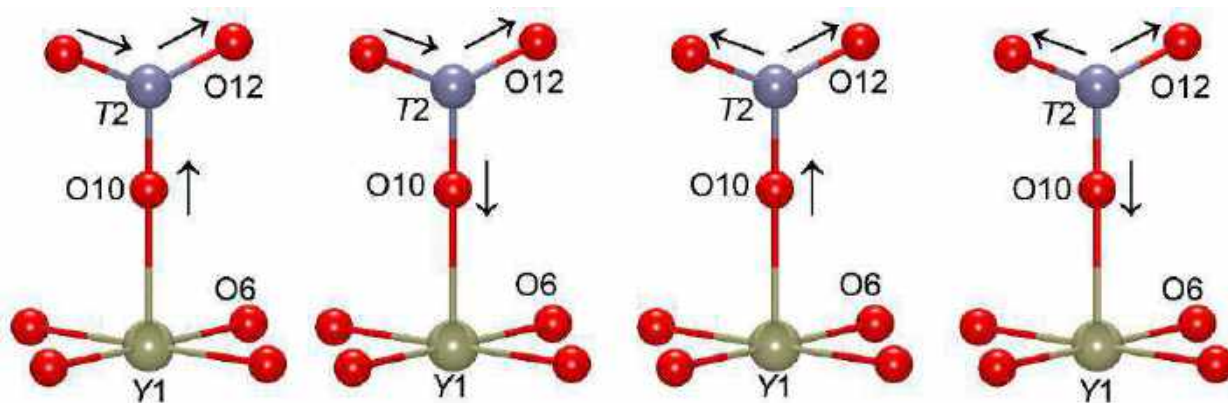


Рисунок 62. Схема, иллюстрирующая смещения атомов кислорода для различных типов валентных колебаний треугольника BO_3 в МГВ.

Канадским учёным Л. Гроатом (Groat et al. 1994b) допускается возможность частичной линейной координации атомов бора в позиции $T2$. Однако наши исследования (Panikorovskii et al. 2017e) полностью подтвердили правильность предположения Ф. Беллатреччи с соавторами (Bellatreccia et al. 2005b) о треугольной и тетраэдрической координациях бора в структуре вилюита. Ожидаемое число полос в области валентных колебаний групп BO_3 ($1200\text{--}1570\text{ см}^{-1}$) равно 4. Они наблюдаются в области между полосами при 1267 и 1470 см^{-1} (рисунок 63). Согласно данным работ (Боровикова 2005; Куражковская et al. 2005), широкое плечо при 1110 см^{-1} соответствует валентным асимметричным колебаниям В–О связи в тетраэдрических группировках, остальные низкочастотные полосы BO_4 перекрываются полосами колебаний Si–O и Si–O–Si.

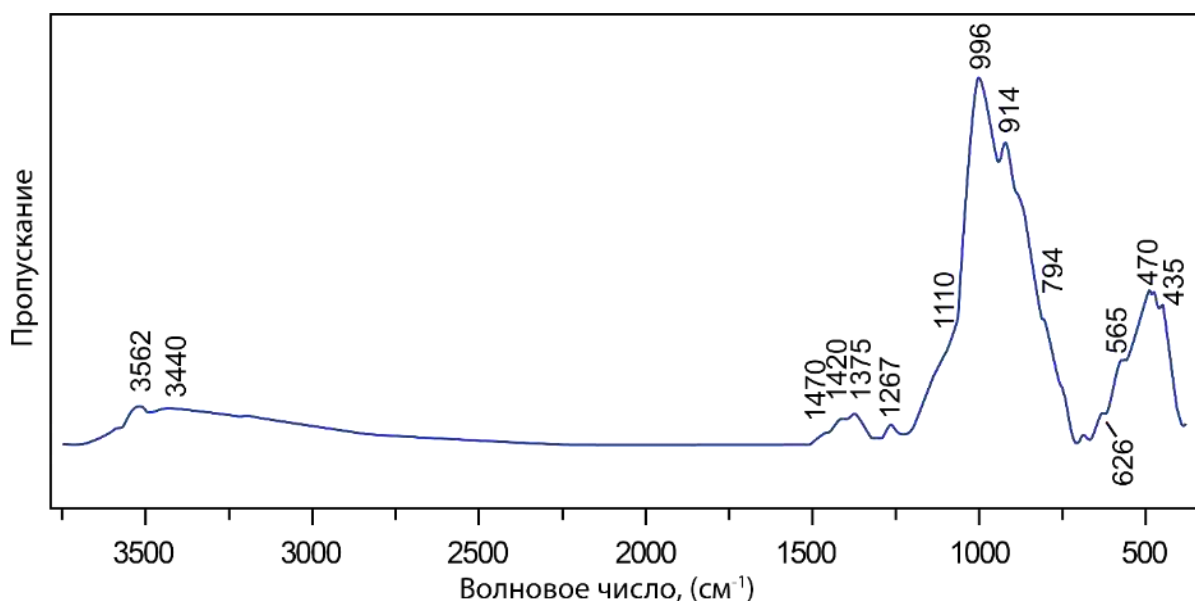


Рисунок 63. Инфракрасный спектр вилюита.

В области О–Н-валентных колебаний вилюита, как правило, полосы в районе 3200 см^{-1} , соответствующим колебаниям сильных водородных связей $\text{O10-H}\cdots\text{O10}$,

отсутствуют. Поскольку позиция атома водорода практически полностью замещена бором. То же самое касается и полос поглощения в области $3200\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, интенсивность которых значительно снижена вследствие замещения позиций протонов VO_4 группами.

3.2.5. Твердотельный ядерный магнитный резонанс

Протонный ЯМР спектр вилюита (рисунок 64А) содержит два пика с величинами химического сдвига в 7.1 and 1.3 мд. Согласно расчету $\text{O}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}$ расстояний по формуле $\delta_{\text{iso}} (\text{мд}) = 79.05 - 0.255d (\text{O}\text{--}\text{H}\cdots\text{O}) (\text{нм})$, предложенной (Yesinowski et al. 1988), соответствующие дистанции $\text{O}\cdots\text{O}$ составили 2.82 и 3.05 Å. Наиболее интенсивному пику при 7.1 мд соответствуют водородные связи $\text{O11}\text{--}\text{H1a}\cdots\text{O7}$ и $\text{O10}\text{--}\text{H2}\cdots\text{O10}$ с расстояниями 2.784(4) и 2.74–2.82 Å (Ohkawa et al. 1992, 2009; Pavese et al. 1998; Lager et al. 1999). Второму пику при 1.3 мд соответствует более слабая водородная связь $\text{O11}\text{--}\text{H1b}\cdots\text{O11}$ с расстояниями в 3.01 – 3.04 Å (Pavese et al. 1998; Lager et al. 1999).

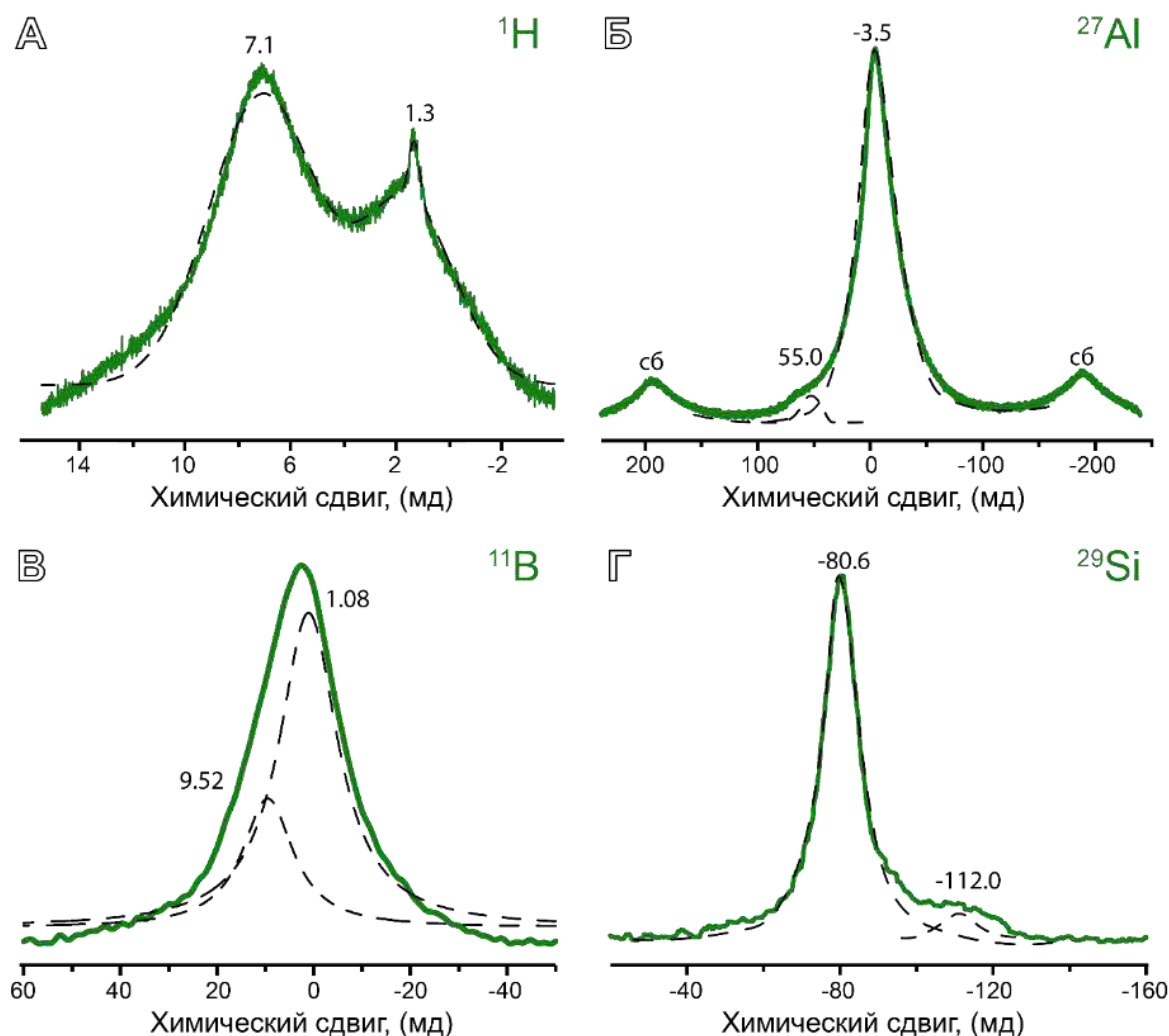


Рисунок 64. Спектры твердотельного ЯМР виллюита на ядрах ^1H (а), ^{27}Al (б), ^{11}B (в), ^{29}Si (г). Пунктирной линией показаны аппроксимирующие кривые.

Широкий пик, наблюдаемый в ЯМР спектре на ядрах ^{11}B (рисунок 64В), был разложен на две компоненты с химическими сдвигами в 1.1 и 9.5 мд. Эти компоненты были отнесены к бору с тетраэдрической и треугольной координацией в позициях $T1$ и $T2$, соответственно. Аналогичные химические сдвиги с 3- и 4- координированным бором указаны в работе (Lussier et al. 2009) для минералов супергруппы турмалина. Отношение интегральных интенсивностей для ^{14}B и ^{13}B пиков в процентном соотношении составило 73.7 к 26.3 %, что соответствует 0.82 и 2.29 к/ф ^{13}B и ^{14}B . Количественные соотношения, полученные по данным ЯМР, находятся в полном согласии с данными рентгеноструктурного анализа.

В структуре виллюита присутствуют три тетраэдрические позиции, две из которых ($Z1$ и $Z3$) соединены с каркасом по 4-м общим вершинам $\text{Si}^{(4)}$ и одна $Z2$ занята атомами $\text{Si}^{(3)}$ (при вакантной позиции $T1$). Наиболее интенсивный пик в ^{29}Si ЯМР спектре (рисунок 64г) при -80.6 мд отнесен к $\text{Si}^{(4)}$ в позициях $Z1$, $Z3$ и (частично) $Z2$ (Phillips et al. 1987). Небольшому по площади пику с химическим сдвигом -112 мд соответствует $\text{Si}^{(3)}$ в позиции $Z2$ (d'Espinose de la Caillerie 1994).

3.2.6. Порошковая рентгенография

Дифрактограмма порошка виллюита, а также её отдельные характеристические пики приведены на рисунке 65 в сравнении с таковыми везувиана Баженовского месторождения. Уточненные параметры элементарной ячейки по порошковым данным для виллюита составили $a = 15.7542(3)$, $c = 11.7210(3)$ Å и хорошо согласуются с данными, полученными ранее (Groat et al. 1998; Куражковская и др. 2005).

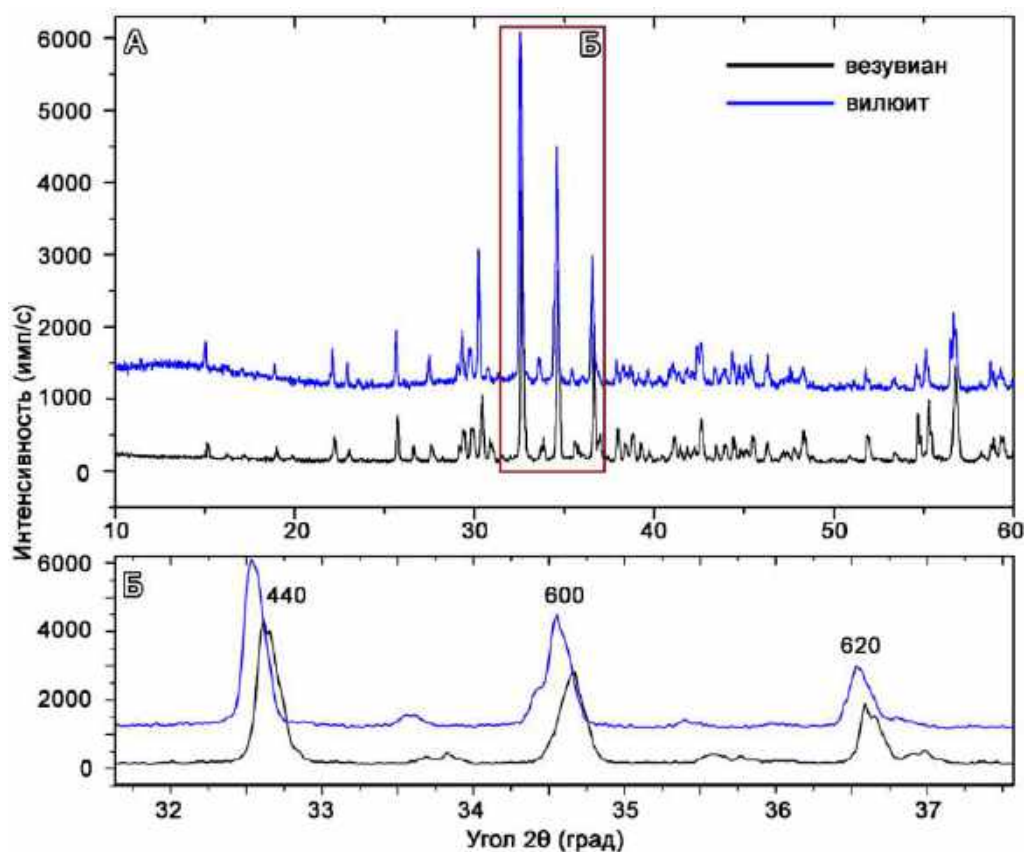


Рисунок 65. Порошковые рентгенограммы вилюита ($a=15.7542(3)$, $c=11.7210(3)$ Å) и везувиана ($a=15.5479(4)$, $c=11.8176(3)$ Å).

Значительная разница между параметрами везувиана и вилюита ($a = 15.75$, $b = 11.70$ Å для вилюита и $a = 15.55$, $b = 11.80$ Å для везувиана) приводит к существенным различиям в положении основных линий порошкограммы. На рисунке 65б хорошо видно смещение пиков 440, 600, 620 якутского вилюита относительно аналогичных линий обычного везувиана из родингитов Баженовского месторождения на Крале в сторону малых углов 2θ . Данные об интенсивностях, положениях линий и их hkl индексах приведены в [приложении 3.3.2](#).

3.2.7. Мёссбауэровская спектроскопия

Экспериментальные данные по Мёссбауэровской спектроскопии вилюита приведены на рисунке 66. Полученный спектр может быть описан как суперпозиция пяти симметричных дублетов (таблица 14). Наиболее интенсивный дублет c с параметрами изомерного сдвига $IS = 0.36$, квадрупольного расщепления $KP = 0.49$ и площадью $S = 39\%$ отвечает Fe^{3+} в октаэдрической позиции $Y3$ (Kraczka, Żabiński 2003; Русаков и др. 2006). Слабому e дублету с $IS = 0.65$ и $KP = 1.68$ соответствуют атомы Fe^{3+} в $Y1$ позиции. Интенсивному дублету d с параметрами $IS = 0.70$, $KP = 0.62$ и $S = 31\%$ соответствует Fe^{2+}

в октаэдрической Y3 позиции. Дублет *b* с $IS = 1.12$, $KP = 2.61$ и $S = 12\%$, согласно литературным данным (Manning, Tricker 1975; Русаков и др. 2006; Groat et al. 2013), наиболее вероятно отвечает небольшому содержанию Fe^{2+} в Y1 позиции. Дублет *g* с параметрами $IS = 0.92$ и $KP = 1.89$ ранее не наблюдался в Мёссбауэровских спектрах везувиана и, в соответствии с работами (Burns 1994; Geiger et al. 2000), может относиться к атомам Fe^{2+} , в позиции Y2 октаэдра.

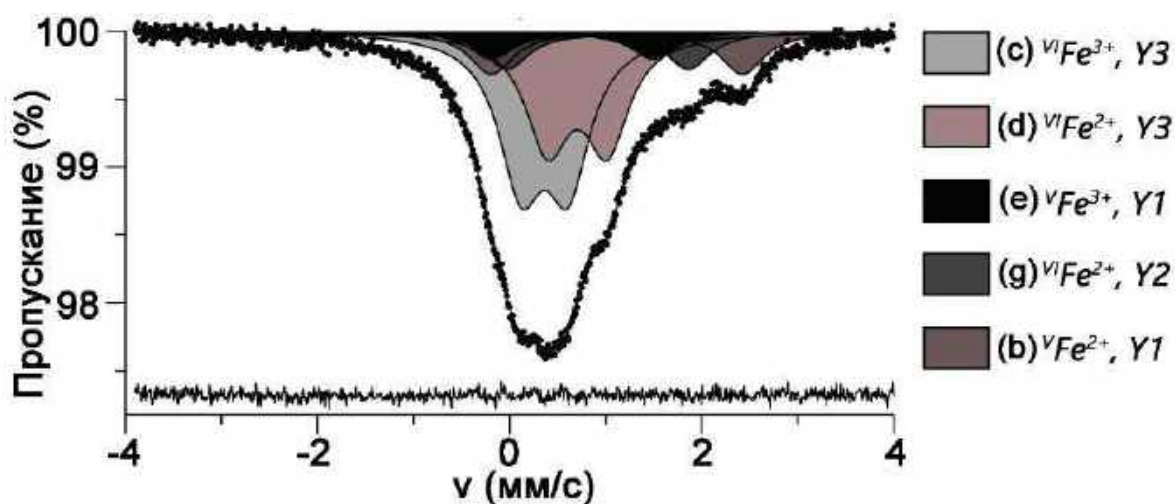


Рисунок 66. Мёссбауэровский спектр вилюита.

Таблица 14. Значения сверхтонких параметров Мёссбауэровского спектра вилюита и их интерпретация*.

Парциальный спектр	Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с	Полуширина линии, мм/с	Площадь пика, %	Позиция
<i>c</i>	0.364±0.003	0.492±0.004	0.557±0.007	39.4±0.4	$^{VI}Fe^{3+}$ в Y3
<i>e</i>	0.653±0.011	1.680±0.020		7.6±0.5	$^{V}Fe^{3+}$ в Y1
<i>d</i>	0.706±0.003	0.621±0.005		30.8±0.4	$^{VI}Fe^{2+}$ в Y3
<i>b</i>	1.119±0.005	2.616±0.010		11.9±0.3	$^{V}Fe^{2+}$ в Y1
<i>g</i>	0.918±0.010	1.886±0.018		10.4±0.5	$^{VI}Fe^{2+}$ в Y2

*Символы парциальных спектров даны в соответствии с работой (Русаков и др. 2006).

3.2.8. Фотоэлектронная спектроскопия

Запись фотоэлектронных спектров для уточнения валентного состояния и координации основных катионов, входящих в структуру вилюита, была проведена на Si2p, Ca2p, Al2p, Mg1s, B1s и Fe2p электронных уровнях (рисунок 67). Спектр 2p электронного уровня Si (рисунок 67А) представлен широким пиком с энергией связи 102.5 эВ, который соответствует атомам Si^{4+} в тетраэдрическом окружении (Z1, Z2 и Z3 позиции) (Elmi et al. 2011). В спектре 2p уровня Ca (рисунок 67Б) сигнал от Ca2p_{3/2} подуровня был разложен на

две составляющие с энергиями связи 347.98 и 346.96 эВ. Наиболее интенсивная линия отнесена к Са в восьмерной координации в позициях X1, X2, и X4 (Elmi et al. 2011), более слабая линия – к Са, координированному девятью атомами кислорода в X3 позиции (Zakaznova-Herzog et al. 2008).

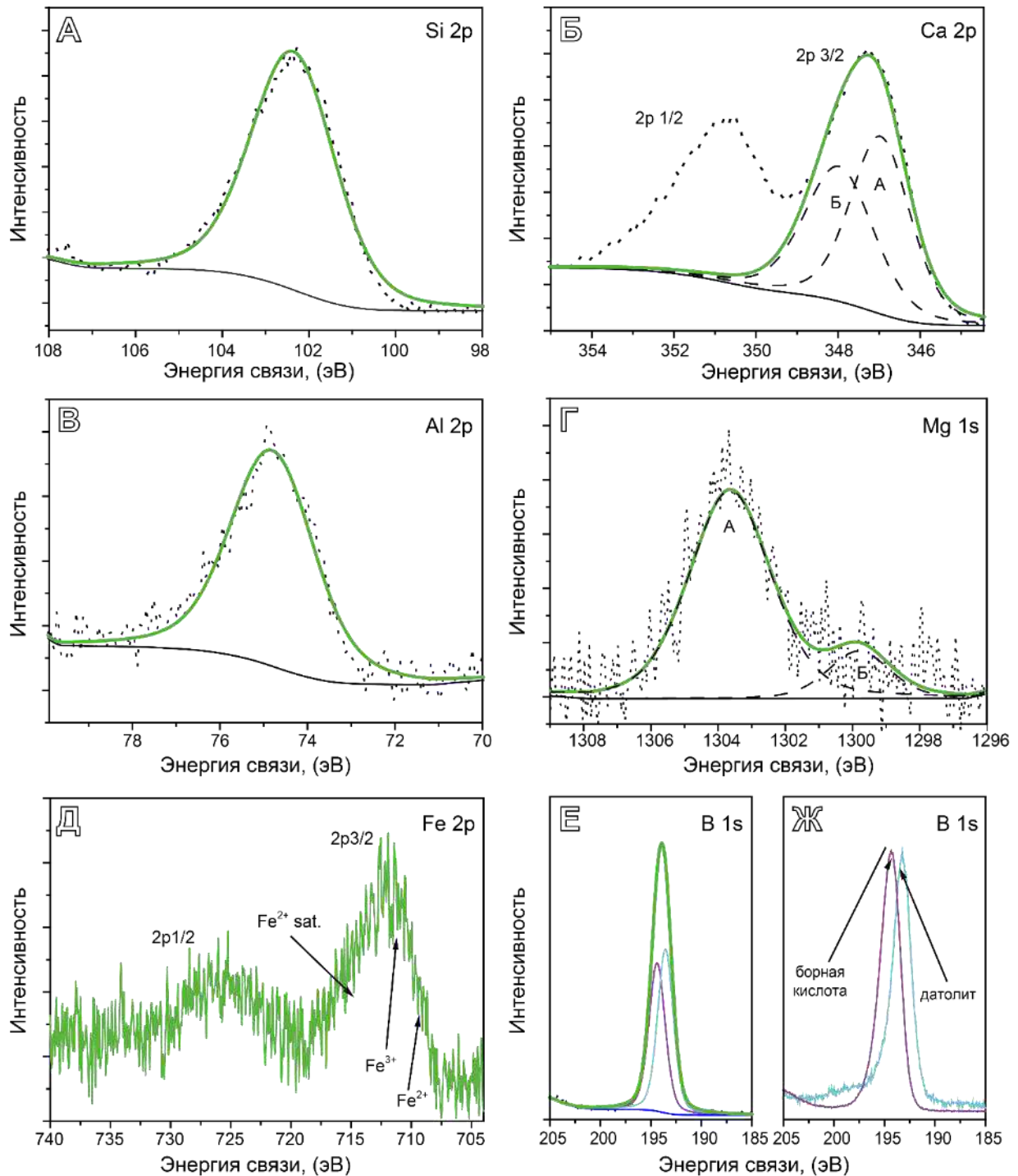


Рисунок 67. Фотоэлектронный спектр вилонита: 2р-электронов кремния (А), 2р-электронов кальция (Б), 2р-электронов алюминия (В), 1s-электронов магния (Г), 2р-электронов железа (Д) 1s-электронов бора (Е), 1s-электронов эталонных борной кислоты и датолита (Ж). Пунктирной линией показаны аппроксимирующие кривые.

В работе (Barr et al. 1997) было отмечено перекрытие областей энергии связи Al2p с октаэдрической (73.5–74.8 эВ) и тетраэдрической (73.2–74.34 эВ) координацией. Поэтому наблюдаемый пик при энергии связи 74.8 эВ (рисунок 67В) может быть отнесен к Al в тетраэдрической T1 и октаэдрических Y2, Y3 позициях.

Фотоэлектронный Mg1s спектр (рисунок 67Г) представлен двумя пиками с энергиями связи 1304.0 и 1300.2 эВ. Наиболее интенсивная полоса отнесена к Mg в октаэдрической координации (Elmi et al. 2010). Второй пик может быть отнесен к Mg в пятивершинной Y1 позиции, что находится в согласии с данными рентгеноструктурного анализа.

Спектр Fe2p носит весьма сложный характер и состоит из спин-орбитально-расщепленных 2p_{3/2} и 2p_{1/2} пиков и их сателлитов. Fe2p_{3/2}-сигнал был разложен на две составляющие, которые соответствуют Fe²⁺ и Fe³⁺ (рисунок 67Д). Наблюдаемый профиль близок к спектру, описанному в работе (Kim et al. 2014), в котором из-за наложения компонентов нельзя однозначно интерпретировать линии, соответствующие Fe^{2+/3+} с координацией 5 и 6, поэтому валентное состояние железа и его координация были детально изучены с помощью Мёссбауэровской спектроскопии (см. [раздел 2.2.8](#)).

Для расшифровки фотоэлектронного спектра B1s вилюита (рисунок 67Е) были предварительно исследованы эталоны (рисунок 67Ж): датолит (для ¹⁴B) и борная кислота (для ¹¹B) с энергиями связи 193.2 эВ и 194.3 эВ, соответственно. Фотоэлектронный спектр состоит из двух пиков с энергиями связи 193.5 и 194.3 эВ, которые отвечают бору в тетраэдрах T1 и треугольниках T2.

3.2.9. Рентгеноструктурный анализ

Уточнение кристаллической структуры вилюита проводилось в трех тетрагональных пространственных группах *P4/nnc*, *P4/n* и *P4nc*. Все образцы вилюита (с содержанием бора >2.5 к/ф) отвечают симметрии *P4/nnc*, однако значительная доля образцов с содержанием бора в диапазоне 1-2 к/ф относится к *P4/n* и *P4nc* модификациям ([приложение 3.2.9](#)), что противоречит одному из защищаемых положений кандидатской диссертации Е.Ю. Боровиковой (Боровикова 2005). Одним из таких примеров, иллюстрирующих понижение симметрии, является эпитаксиальный борсодержащий везувиан (пр. гр. *P4/n*), нарастающий на вилюит (пр. гр. *P4/nnc*): фото образца приведено на рисунке 60Б, проекция обратного пространства – на рисунке 68. Низкая симметрия для некоторых борсодержащих низкотемпературных МГВ указана в монографии Е.В. Галускина (Galuskin 2005).

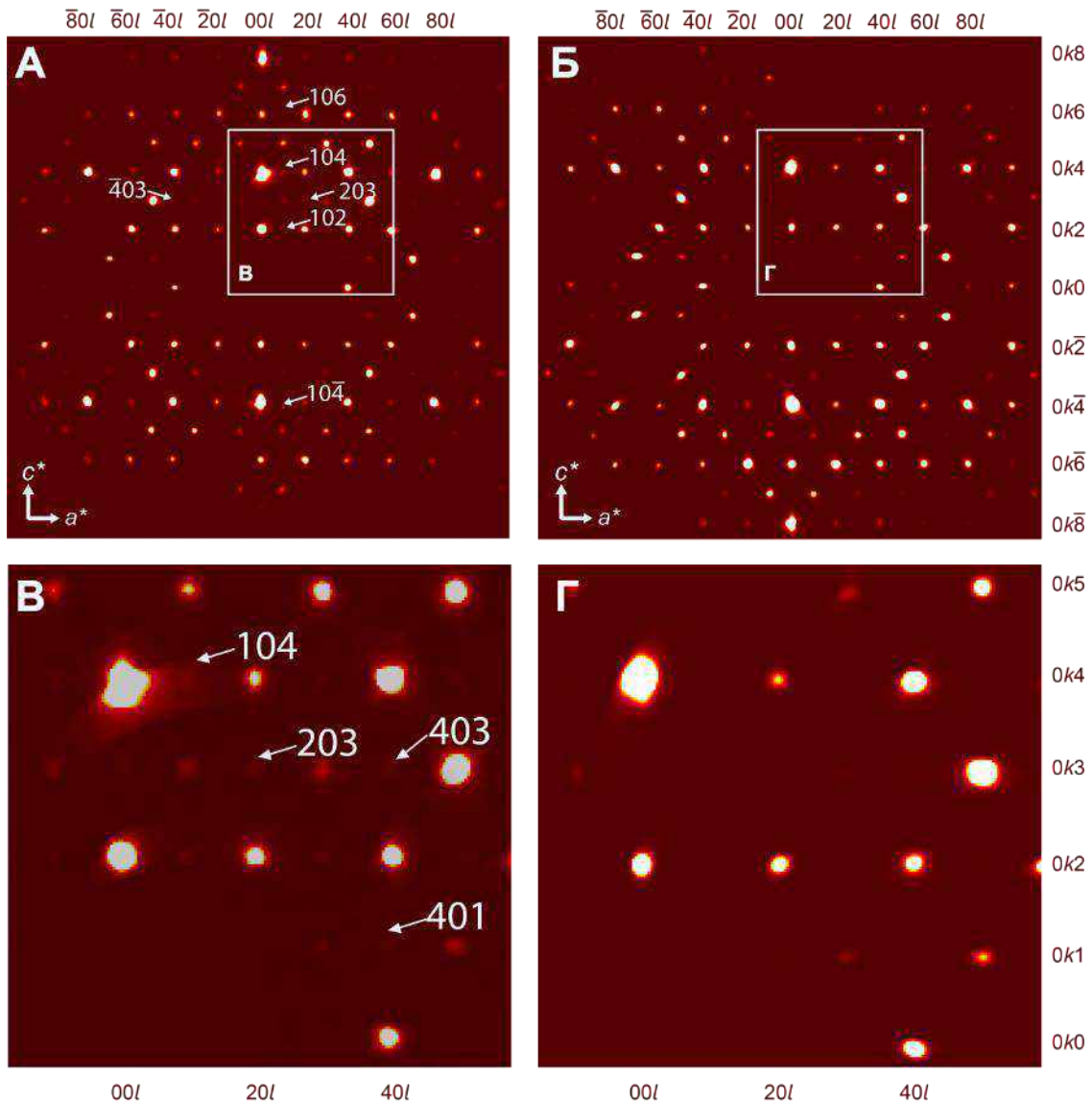


Рисунок 68. Реконструированные сечения обратного пространства (010) для образца автоэпитаксиального В-содержащего везувияна (1.5 к/ф) (А) и материнского кристалла вилюита (Б) и их увеличенные области (В, Г). Белыми стрелками показаны дифракционные максимумы, нарушающие условия погасания для пространственной группы $P4/nnc$.

Ориентированные сростания гроссуляра и вилюита были изучены с помощью рентгеноструктурного анализа. Массив данных был обработан в программе CrysAlisPro (Agilent Technologies 2012) как многокомпонентный кристалл, взаимная ориентация элементарных ячеек которого показана на рисунке 69А. Наличие одномерных модулей гроссуляра в структуре МГВ оказалось определяющим фактором появления таких ориентированных сростаний, которые осуществляются по гранатовому блоку. На ориентацию идентичных фрагментов структуры в МГВ и гроссуляре обращено внимание в работах (Rucklidge et al. 1975; Allen, Burnham 1992; Боровикова 2005). Однако в двух последних работах в повторяющийся фрагмент структуры неверно включена дополнительная ортосиликатная группа, а верное расположение одинакового фрагмента

структуры гроссуляра и вилюита приведено на рисунке 69Б. Следует отметить, что в природе также встречаются незакономерные срастания МГВ и граната.

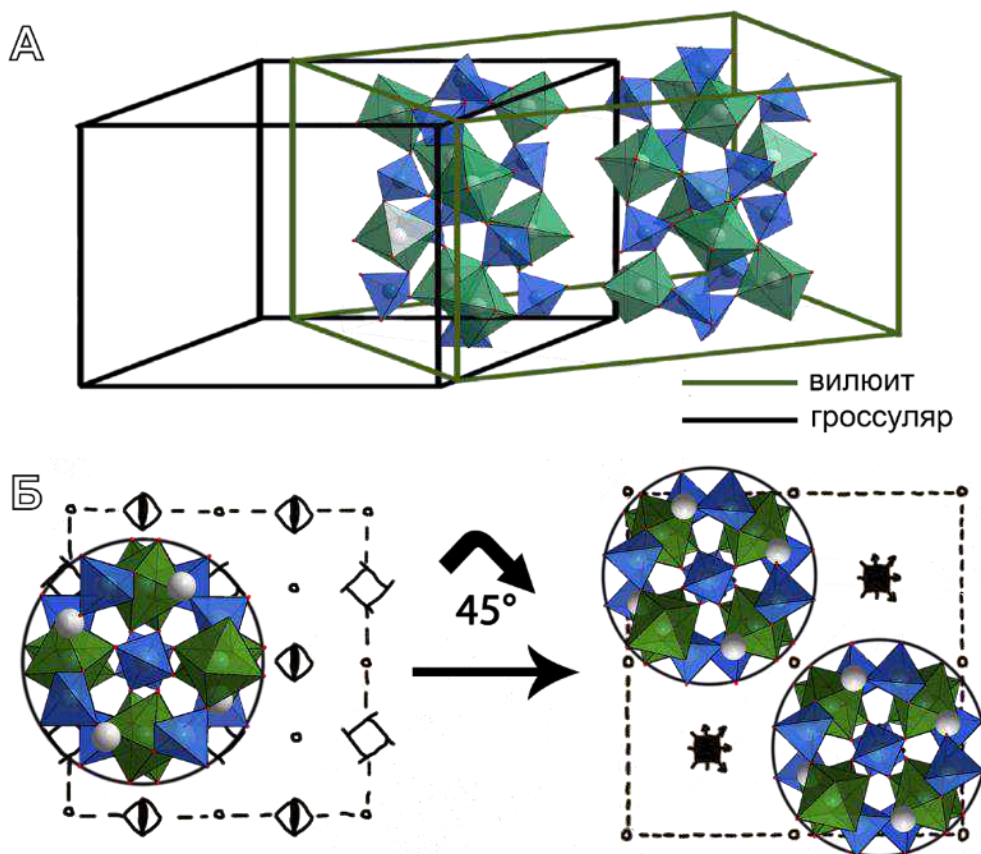


Рисунок 69. Взаимное расположение ячеек и блоков структуры гроссуляра со схемой расположения гранатового блока (а). Схема гранатового блока в структуре гроссуляра и МГВ, гранатовый блок развернут на 45° и смещен вдоль оси z на $1/8$, проекция структур на плоскость (001) (б) У3 октаэдры окрашены в зеленый цвет, тетраэдры Z1, Z2 в голубой, позиции X – окрашены в серый цвет.

Кристаллическая структура вилюита (рисунок 70), в отличие от других МГВ, содержит дополнительные тетраэдрическую и треугольную позиции $T1$ и $T2$, которые суммарно более чем наполовину (>2.5 к/ф) заселены бором (Groat et al. 1998). В ходе исследования коллекции МГВ с помощью рентгеноструктурного анализа было выявлено 19 образцов вилюита, однако после сопоставления с данными химического анализа подтверждение получили 12 находок (поскольку дополнительные позиции $T1$ могут быть частично заполнены атомами Al^{3+}). Следует заметить, что в тех образцах, где отражательная способность позиций $T1$ и $T2$ соответствовала вилюиту, но содержание бора составляло менее 1.5 к/ф, характерного для вилюита расщепления позиции кислорода $O7$ не наблюдалось.

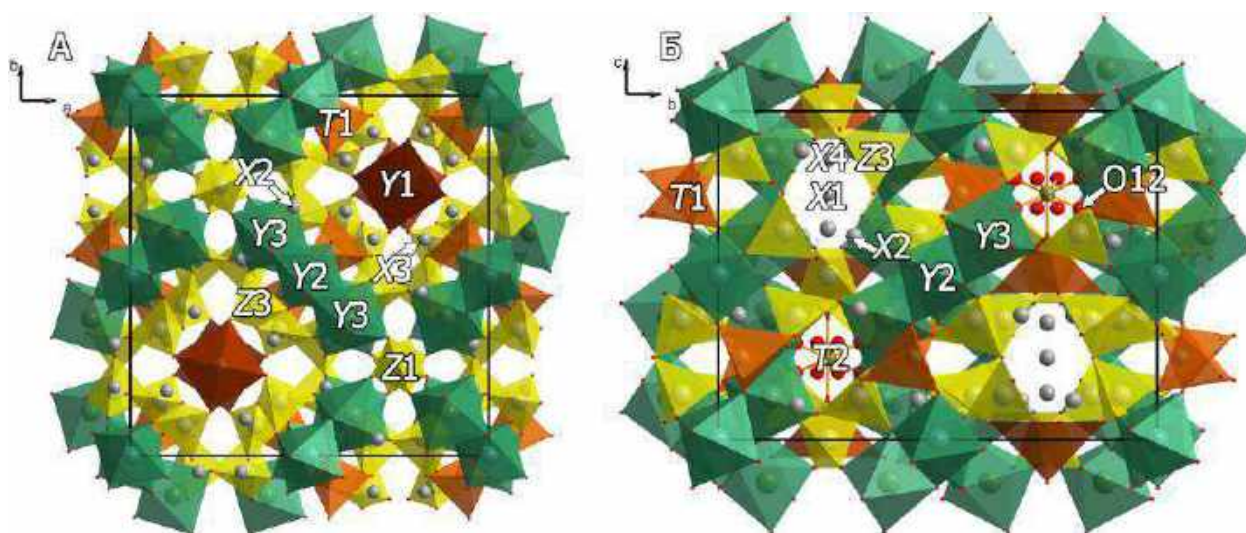


Рисунок 70. Проекция кристаллической структуры вилюита вдоль осей c (А) и a (В). Позиции Z-группы катионов выделены желтым, Y- зелёным и красным, X- позиции представлены серыми шарами, дополнительные тетраэдрические T1 позиции выделены оранжевым.

При уточнении структуры выбрана $P4/nnc$ модель, поскольку наблюдалось лишь 4 нарушающих рефлекса с интенсивностью $2\sigma(I) < I < 29\sigma(I)$. Структура была уточнена с фактором сходимости $R_I = 0.022$ для 1643 рефлексов с интенсивностью $|F_o| \geq 4\sigma_F$. В качестве начальной была выбрана модель, приведенная в работе (Groat et al. 1996). Кристаллографические данные и параметры уточнения приведены в [приложении 3.3.3](#), координаты атомов и заселенности позиций – в [приложении 3.3.4](#), межатомные расстояния – в [приложении 3.3.5](#). Поскольку положение и заполнение большинства позиций в вилюите аналогично таковым в $P4/nnc$ модели везувияна, описанной в [разделе 3.1.10](#), ниже детально рассмотрены только заселённости Y1, T1, T2, O7A,B, O12 позиций.

В модели вилюита (Groat et al. 1996) пятивершинная Y1 позиция заселена исключительно атомами Fe и демонстрирует отрицательные параметры тепловых колебаний, что нередко бывает в случае присутствия в ней более легкого элемента. В нашей модели отражающая способность Y1 позиции составила $18.16 e^-$, а итоговая заселённость составила $(Mg_{0.56}Fe_{0.44})_{1.00}$ (в качестве более легкого элемента был выбран Mg, поскольку данные ЯМР указывают на отсутствие в вилюите VAl). Преобладание в пятивершинной позиции магния над железом (в структурных моделях (Groat et al. 1994b, 1996, 1998; Bellatreccia et al. 2005b) преобладает Fe) подтверждается данными Мёссбауэровской спектроскопии.

Титан в МГВ занимает исключительно октаэдрические позиции Y2, Y3 (Aksenov et al. 2016), поэтому возможность вхождения Ti в Y1 позицию, как было предложено в работе

(Groat et al. 1994b), была исключена. Средняя длина $\langle Y1-O \rangle$ связи составила 2.080 \AA , что хорошо согласуется с её уточнённой заселённостью.

Внедрение бора и алюминия в дополнительные позиции $T1$ и $T2$ приводит к появлению дополнительной позиции $O12$ с частичной заселённостью, а также к расщеплению позиции $O7$ на $O7A$ и $O7B$ (рисунок 71). Подобное расщепление позиций $O7$ и $O11$, связанное с внедрением атомов В в позицию $T1$, указано в работах (Groat et al. 1994b; Bellatreccia et al. 2005b). Обе расщепленные позиции $O7A$ и $O7B$ были уточнены анизотропно; расстояние между ними составило 0.49 \AA .

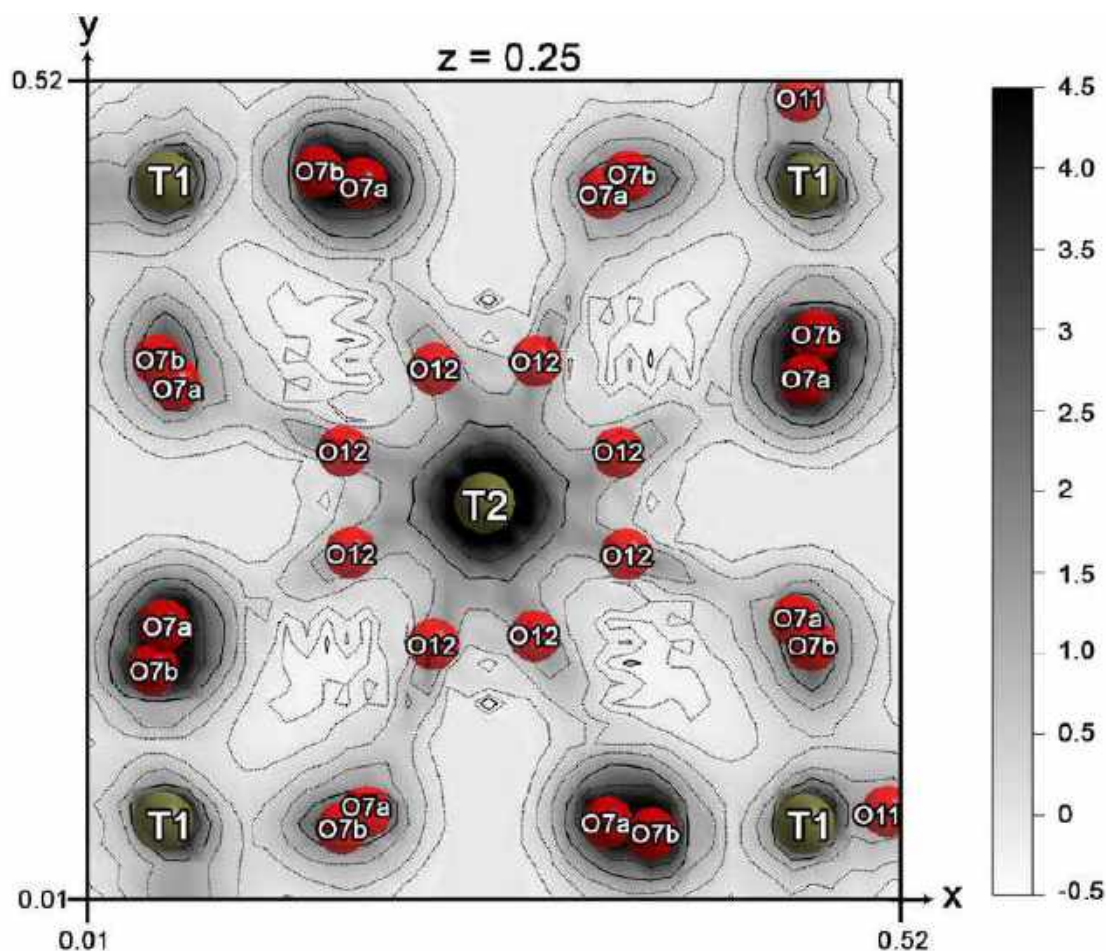


Рисунок 71. Карта распределения электронной плотности в виллоите вокруг оси четвёртого порядка на уровне $0.25z$ (сечение (001) , сплошные линии проведены через 0.5 e\AA^{-3}).

Фактор рассеяния для $T1$ позиции составил 4.9 e^- , – этому значению соответствует заселённость $T1(B)_{0.98}$ при условии вхождения в эту позицию исключительно атомов бора. Однако для боратных тетраэдров с полной заселённостью длина $\langle B-O \rangle$ связи должна находиться в диапазоне $1.46\text{--}1.50 \text{ \AA}$ (Филатов and Бубнова 2008), что значительно меньше наблюдаемой длины $\langle T1-O \rangle = 1.557 \text{ \AA}$. Принимая во внимание факт присутствие Al^{3+} в тетраэдрической координации По данным твёрдотельного ЯМР на ядрах ^{27}Al , финальная заселённость $T1$ позиции была рассчитана как $(B_{0.51}Al_{0.18}\square_{0.31})_{1.00}$. Настоящее исследование

подтверждает гипотезу о частичном вхождении Al в $T1$ позицию в виллоите, выдвинутую в работах (Groat et al. 1994a, 1994b).

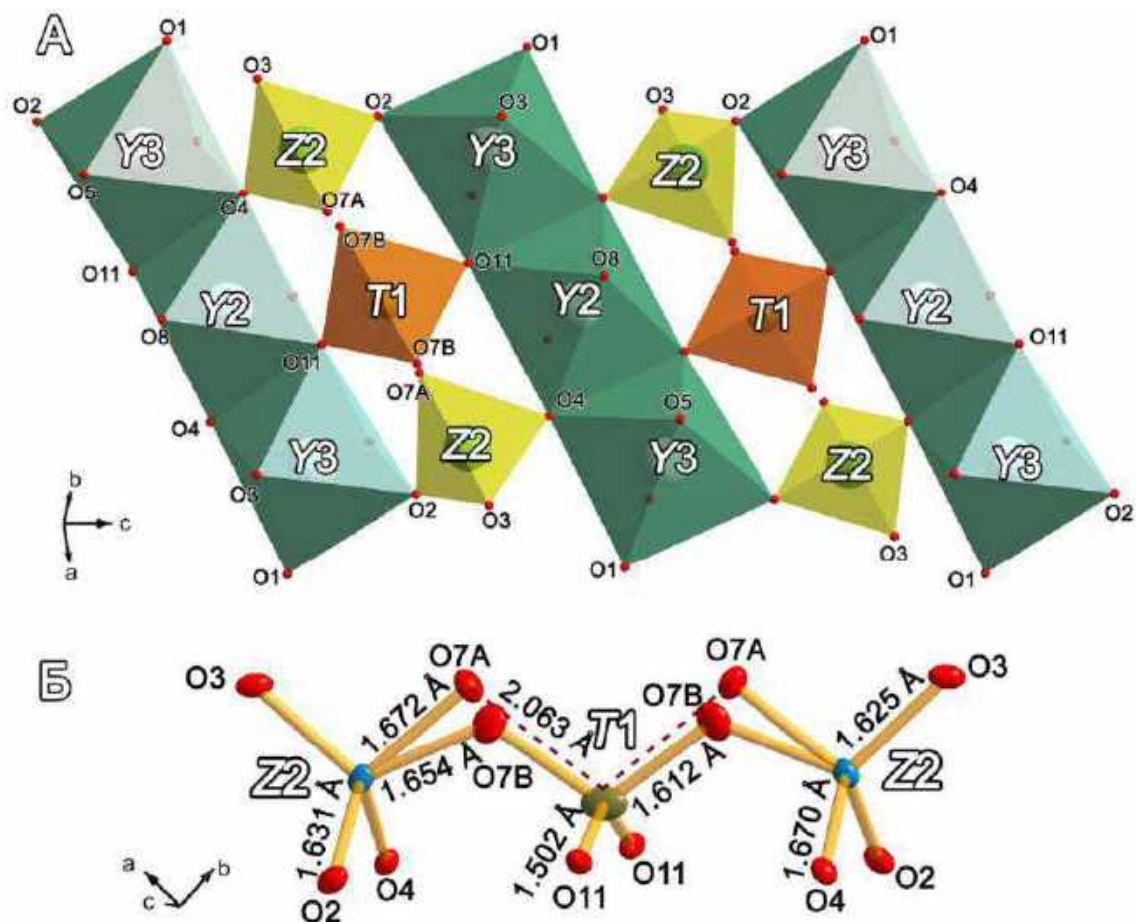


Рисунок 72. Фрагмент структуры виллоита, образованный тримерами $Y3$ - $Y2$ - $Y3$ октаэдров, соединенных по вершинам через $Z2$ тетраэдры с дополнительным $T1$ (BO_4) тетраэдром (А), и локальная конфигурация $Z2$ - $T1$ - $Z2$ тетраэдров, соединенных через вершинные позиции расщепленных $O7A$ и $O7B$ позиций (Б). Эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%.

Наблюдаемое расщепление позиции $O7$, вероятно, зависит от степени заполнения позиции $T1$ (рисунок 72А). Например, при заполнении $T1$ на 7% длины связи $\langle T1-O7 \rangle$ составили 2.01 Å (Galuskin et al. 2007b), в то время как при заполнении на 62% ($B+Al$), длины связи $\langle T1-O7B \rangle$ составили 1.64 Å (Groat et al. 1996). При наблюдаемом расщеплении $O7$ позиции возможны две локальные конфигурации (рисунок 72Б). Позиция $O7B$ может быть заполнена лишь в том случае, когда заселена $T1$ позиция. Заполнение $O7A$ позиции реализуется при вакантной позиции $T1$. Следует отметить, что расщепление в позиции $O7$ никак не связано с заселенностью позиции $Z2$ (длины связей $Z2-O7A$ и $Z2-O7B$ составляют 1.672 и 1.654 Å, соответственно).

Позиция $T2$ координирована неполнозаселенными позициями $O12$ (x8) и $O10$ (x2) (рисунок 73). В данной конфигурации одновременно могут быть заселены только две

позиции O12 и одна O10. Любая другая конфигурация маловероятна ввиду коротких расстояний O12–O12, находящихся в диапазоне 1.296–1.703 Å, или необходимости наличия бора в линейной координации (в этом случае должны быть заселены обе позиции O10). Средние расстояния для $\langle T2-O \rangle$ составили 1.374 Å, что неплохо согласуется с длинами связей для бора в треугольной координации. Уточнённые заселённости позиций O10 и O12 составили 0.64(1) и 0.19(1) соответственно, т.е. относительно близки к расчётным теоретическим значениям 0.5 и 0.25.

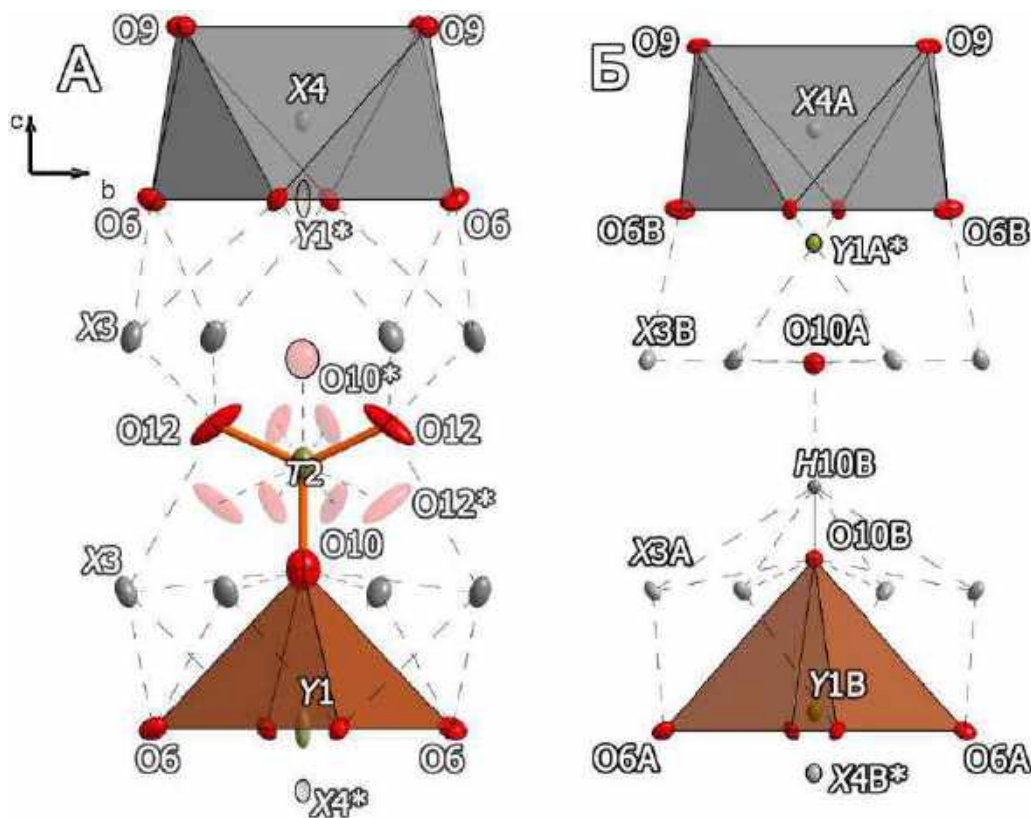
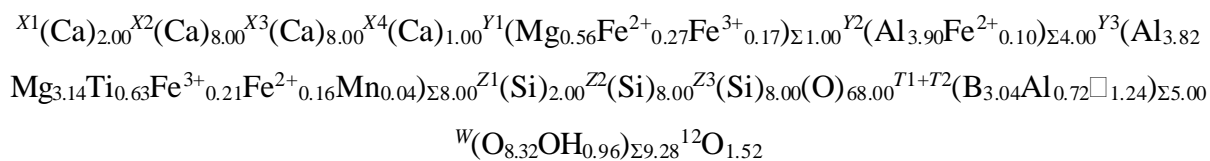


Рисунок 73. Локальная конфигурация катионных стержней вдоль оси *a* в структуре виллюита (А), в структуре алюмовезувиана (Б), по (Panikarovskii et al. 2017a). Позиции, выделенные звездочкой, вакантны в данной конфигурации. Эллипсоиды тепловых колебаний изображены с вероятностью 50%.

Финальная кристаллохимическая формула для виллюита может быть записана следующим образом:



3.3. Циприн и Cu-содержащий везувиан

Своим названием минерал обязан известному шведскому химику Я. Берцелиусу, описавшему в 1820 году медьсодержащую разновидность везувиана из провинции Сауланд, Норвегия, под названием циприн (Berzelius 1821). Позднее в работе (Lindström 1888) было показано, что образцы «циприна» из Норвегии содержат лишь 0.73 мас. % CuO. Детальные исследования кристаллохимии Cu-содержащих «ципринов» (Shannon 1922; Fitzgerald et al. 1986a; Dyrek et al. 1992; Ohkawa et al. 1992; Паниковский и др. 2016a) показали, что медь в везувиане занимает позицию тетрагональной пирамиды Y1

3.3.1. Нахождение и физические свойства

Полноценный медьдоминантный циприн был описан на месторождении Весселс, ЮАР (Panikorovskii et al. 2017b), где он находится в ассоциации с апатитом, кальцитом, генритермиеритом. Формула минерала может быть записана как $\text{Ca}_{19}\text{Cu}^{2+}(\text{Al},\text{Mg})_{12}(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}(\text{OH})_9$. Циприн (рисунок 74А) образует хаотические агрегаты красных призматических кристаллов (до 1 см в длину и 3 мм в толщину) с гранями {100}, {110} и {331}.

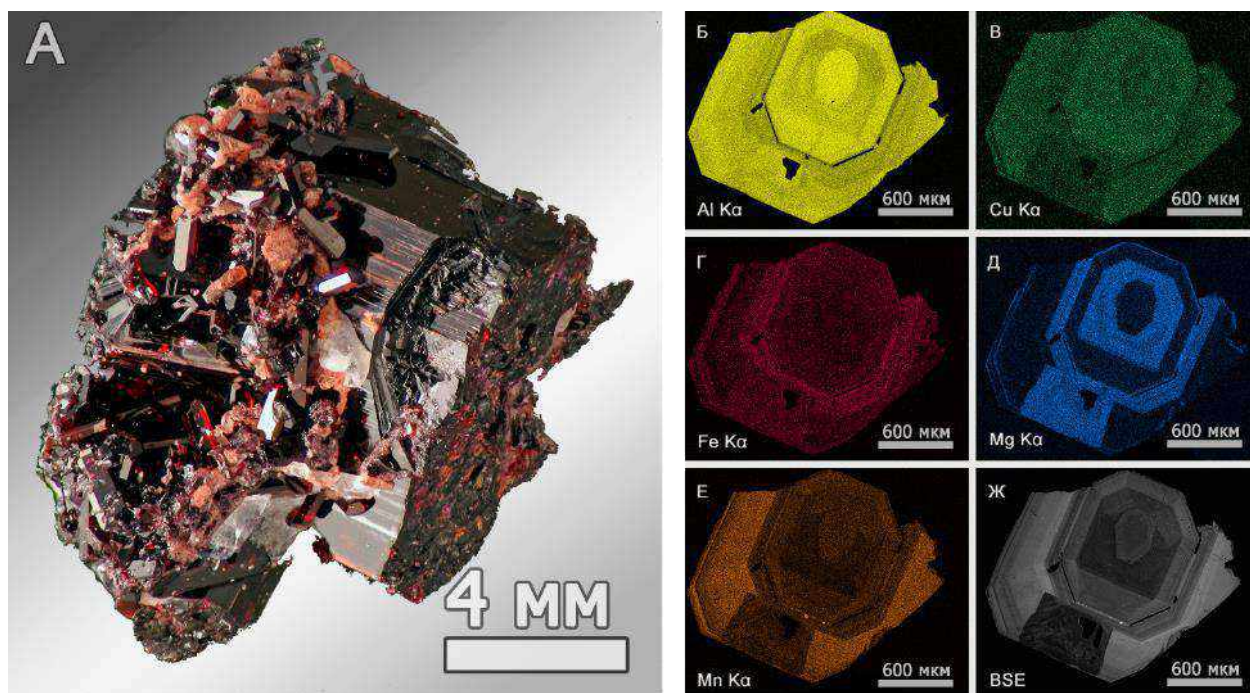


Рисунок 74. Хаотические агрегаты тёмно-красных призматических кристаллов циприна и розовых выделений кальцита (А, обр. голотипного циприна, дар И.В. Пекова) и изображения сечения (001) одного из кристаллов в характеристических лучах Al Kα (Б), Cu Kα (В), Fe Kα (Г), Mg Kα (Д), Mn Kα (Е) и обратнорассеянных электронах (Ж).

Показатели преломления немного увеличены по сравнению с остальными минералами группы: $\omega = 1.744(2)$, $\varepsilon = 1.732(2)$. Минерал демонстрирует сильный плеохроизм: от $O =$ темно-фиолетовый, $E =$ бледно-красный до $O =$ темно-красный, $E =$ бледно-желтый ($O \gg E$). Помимо месторождения Весселс в ЮАР, циприн обнаружен на месторождении Франклин майн в США.

3.3.2. Химический состав

Циприн проявляет отчетливую зональность в отношении таких компонентов, как Mg, Al и Mn (рисунок 74Б-Ж). Обогащённые марганцем краевые зоны его кристаллов характеризуются упорядочением двух- и трёхвалентного марганца в позициях октаэдров Y2A,B и Y3A,B. Относительное увеличение марганцовистости осуществляется по схемам $Mg^{2+} + Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$ и $Al^{3+} \leftrightarrow Mn^{3+}$, что в конечном счете ведёт к увеличению ПЭЯ обогащенной марганцем краевой зоны ($a = 15.5699(2) \text{ \AA}$, $c = 11.8042(2) \text{ \AA}$) по отношению к более магниальной осевой зоной ($a = 15.5173(4) \text{ \AA}$, $c = 11.8230(5) \text{ \AA}$). Состав циприна по отдельным зонам на рисунке 74Ж приведен в [приложении 3.4.1](#).

3.3.3. Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия

Содержание H_2O в циприне определено с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (рисунок 75). Общая потеря массы в 3.30 мас. % H_2O соответствует 10.7 к/ф OH^- , что немного превышает теоретическое содержание 9.0 к/ф. Возможный избыток гидроксил-иона связан с наличием дополнительной позиции OH в каналах структуры при O10A или присутствием замещения гидрогранатового типа (Panikorovskii et al. 2017b).

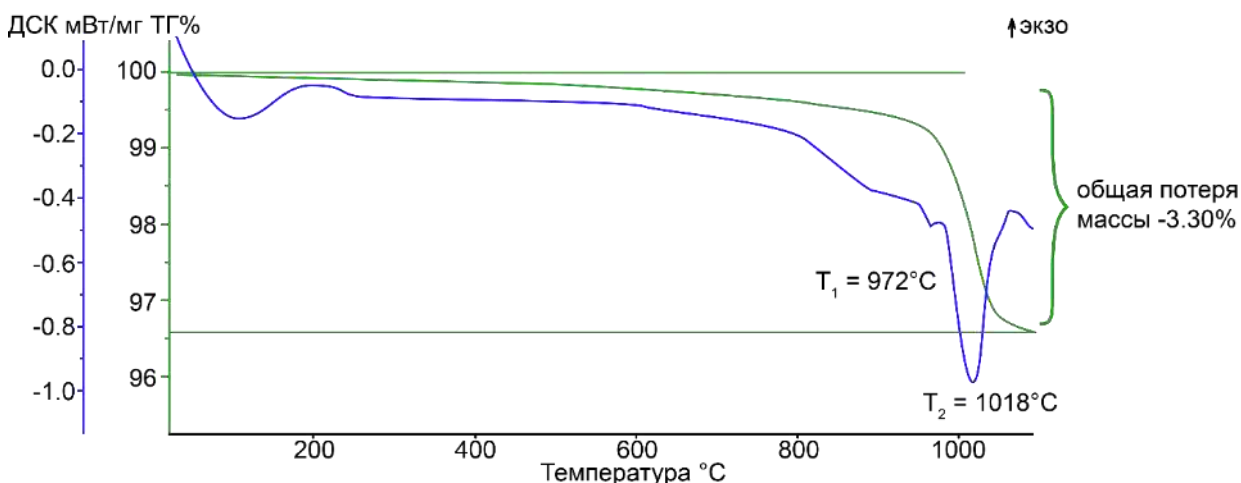


Рисунок 75. Кривые термогравиметрии (зеленая линия, мас. %) и дифференциальной сканирующей калориметрии (синяя линия) циприна.

3.3.4. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасный спектр циприна (рисунок 76) весьма схож со спектром Mn,Cu-содержащего везувиана из Н'чванинг-III (ЮАР), но значительно отличается от спектра норвежского «циприна» как в области деформационных и валентных колебаний силикатных групп и валентных колебаний $M\cdots O$ связей, так и в области валентных колебаний O–H связей.

В спектре циприна наблюдается дополнительная полоса при 3375 см^{-1} , отсутствующая в обзоре ИК-спектров везувиана (Groat et al. 1995b) и, вероятно, соответствующая Cu–OH конфигурации O10A–H \cdots O10B связи (Panikorovskii et al. 2017b). Напротив, в спектрах норвежских Cu-содержащих везувианов отсутствуют линии поглощения в наиболее высокочастотной области $3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, соответствующей слабым O10–H \cdots O7 связям в низкосимметричных МГВ (Чуканов et al. 2018). В области валентных и деформационных колебаний Si–O и Si–O–Si связей в спектре циприна присутствуют две полосы приблизительно равной интенсивности при 607 и 580 см^{-1} , характерные для МГВ с симметрией $P4/n$ (Боровикова and Куражковская 2006).

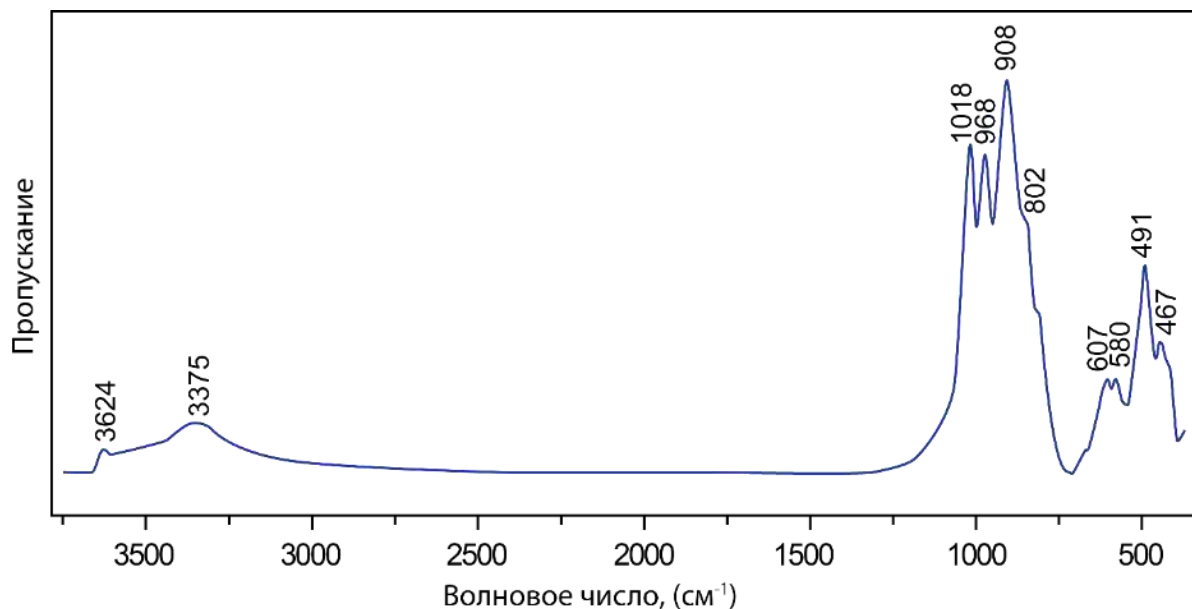


Рисунок 76. Инфракрасный спектр циприна.

3.3.5. Порошковая рентгенография

Рентгенограмма циприна (рисунок 77) похожа на таковые большинства МГВ. Значения параметров элементарной ячейки для циприна по данным рентгенографии

порошка, $a = 15.5652(5) \text{ \AA}$, $c = 11.7921(4) \text{ \AA}$, лежат между значениями для его обогащенных Mn ($a = 15.5699$, $c = 11.8042 \text{ \AA}$) и Mg зон ($a = 15.5173$, $c = 11.8230 \text{ \AA}$) по монокристалльным данным. На графике параметров $a : c$ (рисунок 109) эти значения существенно не отличаются от таковых большинства МГВ, поскольку замещение катионов лишь в Y1 позиции не оказывает значительного влияния на ПЭЯ. Данные об интенсивностях, положениях линий и их hkl индексах приведены в [приложении 3.4.2](#).

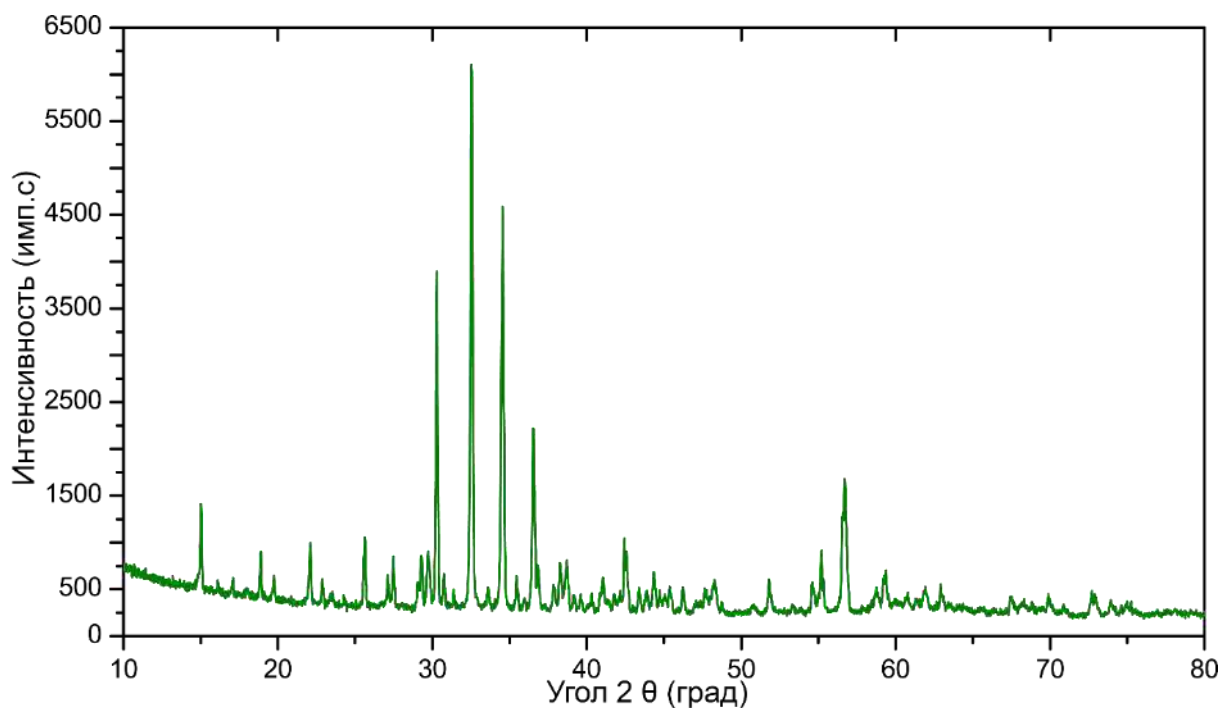


Рисунок 77. Порошковая рентгенограмма циприна.

3.3.6. Оптическая спектроскопия

Характер оптических спектров циприна (рисунок 78), обогащённого Mg, содержит линии при 23500, 21800, 18000, 15400 и 12000 см^{-1} , а в спектрах его высокомарганцевой зоны присутствует дополнительный пик при 24000 см^{-1} . Все полосы, за исключением линии 23500 см^{-1} , поляризуются вдоль E||O. Эти линии, кроме пика при 15400 см^{-1} , соответствуют $d-d$ переходам, характерным для Mn^{3+} с координацией 5-6 (Platonov et al. 1995). Нагревание образцов до 600 °C в кислой атмосфере приводит к уменьшению интенсивности пиков 18000, 12000 и 21800 см^{-1} , соответствующих восстановлению Mn^{3+} в позициях Y2 и Y3. Пик при 15400 см^{-1} отвечает Cu^{2+} в пятикоординированной Y1 позиции (Dyrek et al. 1992).

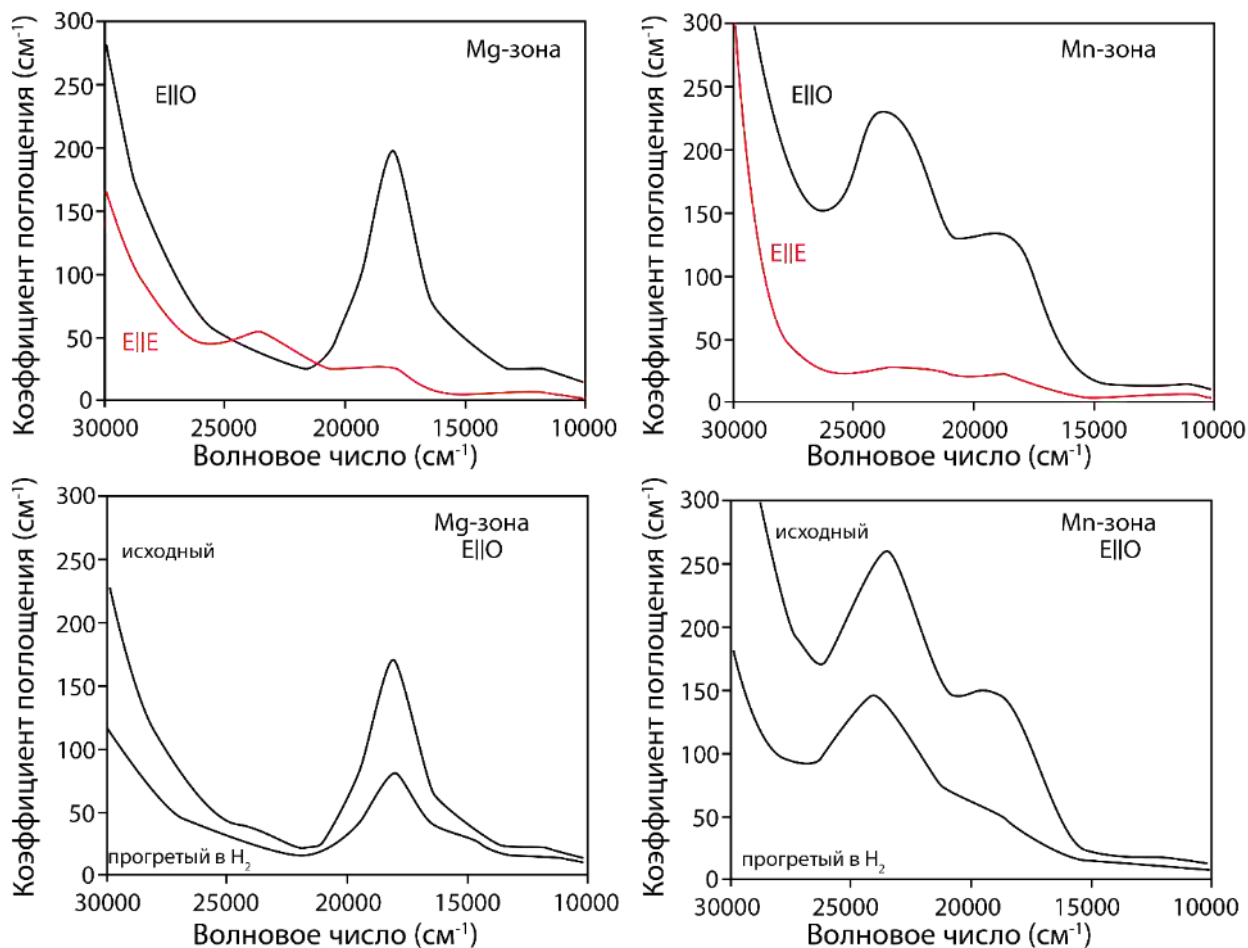


Рисунок 78. Спектры оптического поглощения циприна для зон, обогащённых Mg и Mn, в нормальных условиях и после прогрева до 600 °С в атмосфере водорода (справа).

3.3.7. Рентгеноструктурный анализ

Циприн кристаллизуется в пространственных группах $P4/nnc$ и $P4/n$. На сегодняшний день высокосимметричная разновидность этого минерала отмечена на месторождениях Франклин майн, Нью-Джерси (США) и Клеппан, Сауланд (Норвегия) (Fitzgerald et al. 1986a; Hålenius et al. 2016), тогда как низкосимметричная модификация характерна для голотипного циприна из Весселс, Калахари (ЮАР) (Panikorovskii et al. 2017b).

Для рентгеноструктурных исследований были отобраны фрагменты циприна из магниальной (1) и марганцевистой (2) зон (рисунок 79). Анализ рефлексов, нарушающих правила погасаний, показал, что для обоих образцов наиболее вероятна пространственная группа $P4/n$ (всего 3 и 23 рефлекса $0kl$ -типа с $k + l \neq 2n$ и hkl -типа, где $h = k$ и $l \neq 2n$, в то время как для плоскости c наблюдалось лишь 6 и 1 рефлексов $hk0$ -типа, для которых $h+k \neq 2n$). Небольшое число рефлексов, нарушающих правила погасания, связано с небольшой разницей между заселённостью пар канальных позиций $Y1A$, $X4B$ и $Y1B$, $X4A$. Структуры

были уточнены до факторов сходимости $R_1 = 0.034$ и 0.035 для 2848 и 2071 независимых рефлексов с интенсивностью $|F_o| \geq 4\sigma_F$ для зон 1 и 2, соответственно ([приложение 3.4.3](#)).

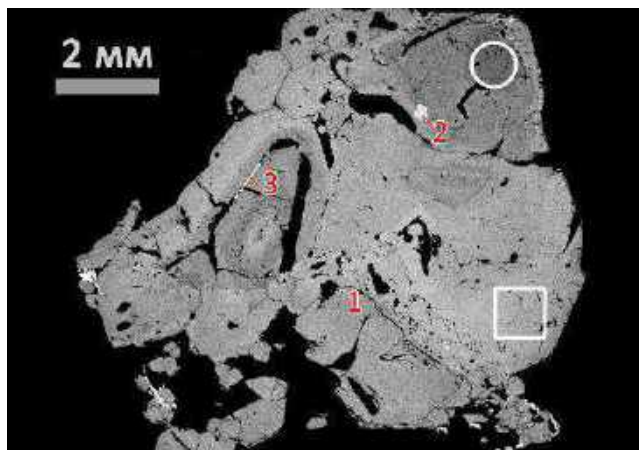


Рисунок 79. Изображение агрегата циприна (1) с включениями генритермиерита (2) и гидроксилapatита (3) в обратнорассеянных электронах. Белым кружком выделен участок Mg-содержащего циприна, квадратом – марганцовистого циприна, исследованные с помощью РСА.

В структуре циприна позиции Z1A,B, Z2A,B и Z3A,B заселены атомами кремния ([приложения 3.4.4](#) и [3.4.5](#)). Уточнённые факторы заселённости Z1A,B позиций для обеих зон равны между собой: 0.94 и 0.97 для Z1A и Z1B, что означает присутствие небольшого числа гидрогранатовых дефектов $\text{SiO}_4^{4-} \leftrightarrow [\text{H}_4\text{O}_4]^{4-}$ (Galuskin 2005), характерных для низкотемпературных МГВ (Armbruster, Gnos 2000c; Galuskin et al. 2003b).

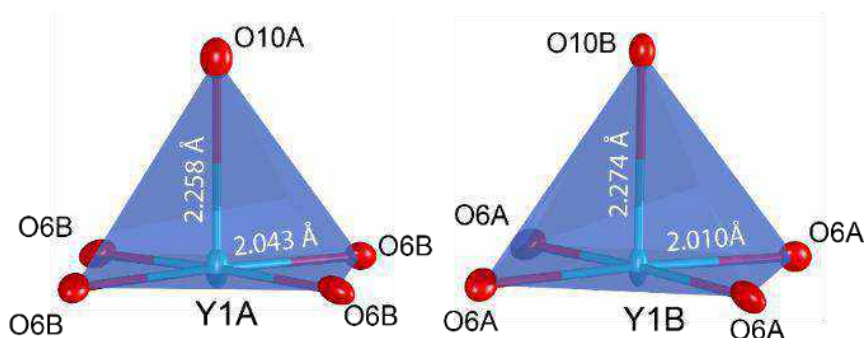


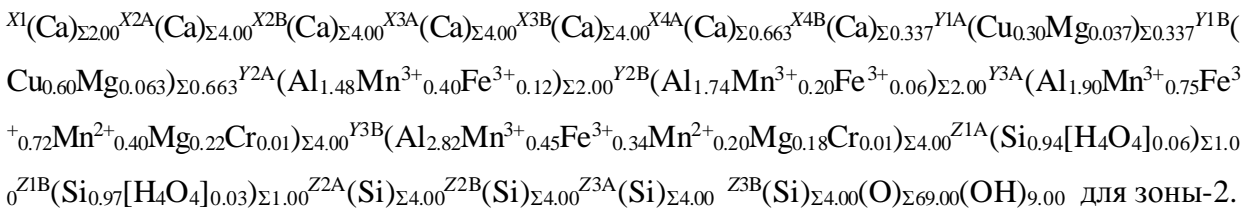
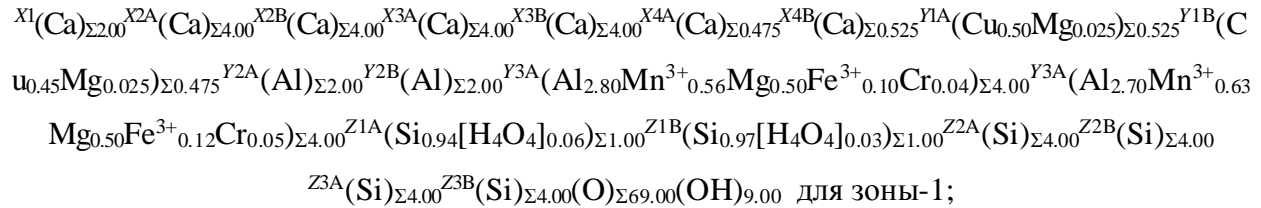
Рисунок 80. Координация и длины связей для Y1A,B позиций в магниальном циприне (зона 1) из Весселс, ЮАР.

Позиции X1, X2A,B, X3A,B и X4A,B в структуре обеих зон минерала заселены исключительно атомами Ca. Канальные позиции (X4A и X4B) были уточнены с факторами заселенности 0.475 и 0.525 для зоны-1 и 0.663 и 0.347 для зоны-2, соответственно.

Главным различием структуры магниальной и марганцовистой разновидностей циприна является заселенность Y-группы и X4A,B позиций. В структуре циприна атомы Cu^{2+} (рисунок 80) занимают позиции Y1A,B, о чем свидетельствуют соответствующий

фактор рассеяния этой позиции, близкий к $29 e^-$, и Ян-Теллеровское искажение Cu-O связей $Y1A-O6(4x) = 2.043(3) \text{ \AA}$ и $Y1A-O10 = 2.258(6) \text{ \AA}$ для зоны-1 и $Y1B-O6(4x) = 2.010(4) \text{ \AA}$ и $Y1B-O10 = 2.274(7) \text{ \AA}$ для зоны-2 ([приложения 3.4.6](#) и [3.4.7](#)).

Общие кристаллохимические формулы для магнезиальной (1) и марганцевистой (2) зон циприна могут быть представлены как:



3.4. Алюмовезувиан

Содержания Al_2O_3 в везувиане варьирует в пределах 5.54–21.62 мас. % (Fitzgerald et al. 1986b; Groat et al. 1992a). В структуре МГВ атомы Al обычно занимают октаэдрические Y2 и Y3 позиции (Groat et al. 1992a), а присутствие пятикоординированного алюминия (в позиции Y1) было отмечено (Fitzgerald et al. 1986b; Phillips et al. 1987; Olejniczak, Żabiński 1996) лишь в образцах везувиана с низким содержанием железа и низкотемпературным генезисом из Асбестос (Канада), Ланинг (США), Джорджтаун, (США) и Пиз Лунгхин (Швейцария).

3.4.1. Нахождение и физические свойства

Алюмовезувиан был найден в заброшенной шахте родингитового участка месторождения Джеффри майн, Канада, в ассоциации с диопсидом и пренитом (Panikorovskii et al. 2017a). Формула минерала может быть записана как $Ca_{19}Al^{3+}(Al,Mg)_{12}(SiO_4)_{10}(Si_2O_7)_4O(OH)_9$. Алюмовезувиан (рисунок 81) образует хаотические агрегаты в гранулированном диопсиде, размеры отдельных кристаллов составляют до $4 \times 4 \times 6$ мм. Кристаллы обычно бесцветные или с розоватым оттенком, связанным с присутствием трехвалентного марганца в составе минерала.



Рисунок 81. Агрегат кристаллов алюмовезувиана.

Для алюмовезувиана характерен призматический габитус, иногда с широким набором дипирамид, основные грани представлены: $\{100\}$, $\{110\}$, $\{210\}$, $\{111\}$, $\{101\}$, $\{001\}$, $\{112\}$, $\{221\}$. Алюмовезувиан имеет довольно низкий показатель преломления: $\omega = 1.725(2)$, $\varepsilon = 1.722(2)$, плеохроизм отсутствует.

3.4.2. Химический состав

В химическом составе алюмовезувиана, равно как и магнезиевезувиана, практически отсутствует железо ([приложение 3.5.1](#)).

3.4.3. Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия

Содержание воды в минерале измерено с помощью ДСК/ТГ-анализа (рисунок 82). Общая потеря массы составила 2.61 мас. %, что полностью согласуется с теоретическим содержанием 2.82 мас. % H_2O . Основному шагу потери массы соответствует эндотермический пик при 1035 °С, связанный с выходом OH^- групп из структуры минерала.

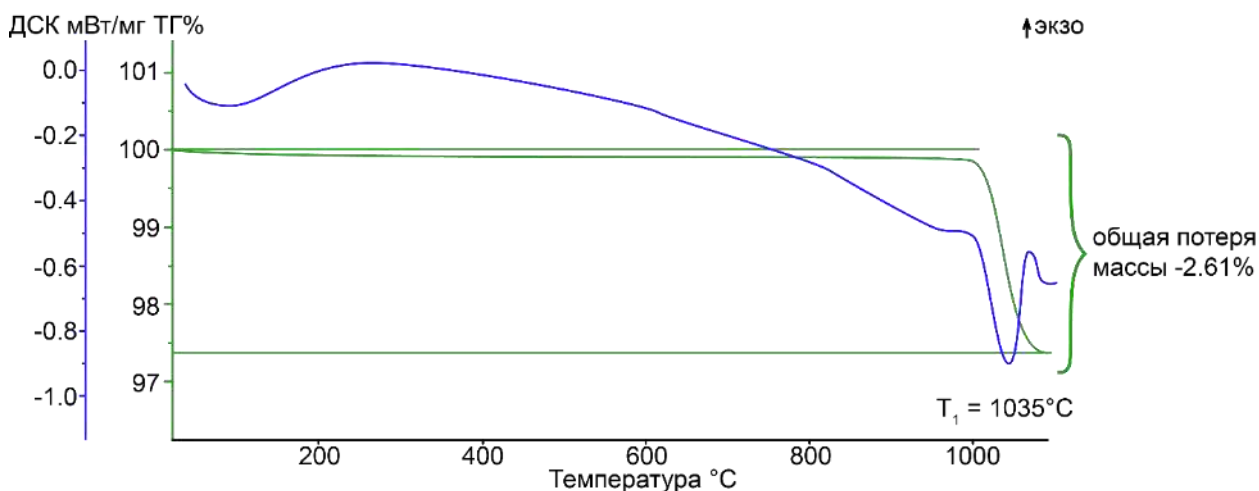


Рисунок 82. Кривые термогравиметрии (зеленая линия, мас. %) и дифференциальной сканирующей калориметрии (синяя линия) алюмовезувиана.

3.4.4. Инфракрасная спектроскопия

Одним из наиболее информативных методов идентификации магнезио- и алюмовезувиана является инфракрасная спектроскопия, поскольку данных лишь о химическом составе недостаточно, чтобы верно диагностировать эти два минерала. В этом контексте следует обратить внимание на существенную разницу спектров этих минералов в области валентных колебаний O–H связей. В этой области в спектре алюмовезувиана (рисунок 83) наблюдается присутствие полос 3671, 3632, 3527, 3407, 3212 и 3051 см^{-1} , соответствующих полосам А, В, Е, G, J, и М в работе (Groat et al. 1995b), тогда как в спектре магнезиовезувиана присутствуют лишь линии 3630, 3450 и 3200 см^{-1} . Следует также обратить внимание, что в области деформационных колебаний Si–O–Si связей алюмовезувиана полоса при 908 см^{-1} расщеплена на две полосы 919 и 897 см^{-1} . Нельзя не отметить и наличие редкой для МГВ полосы при 713 см^{-1} , отвечающей деформационным колебаниям OH⁻ групп.

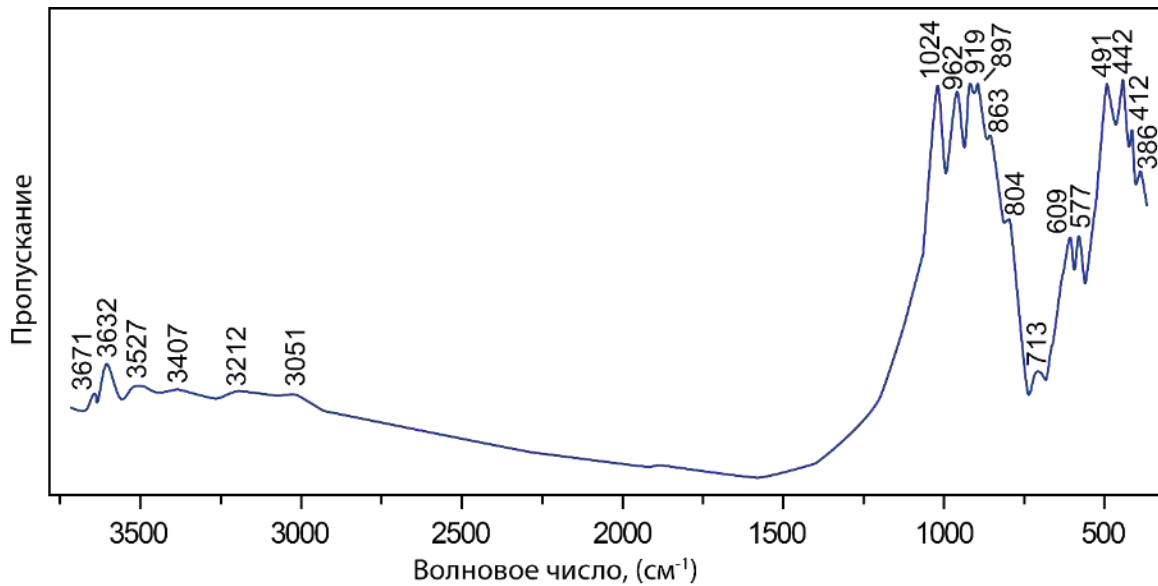
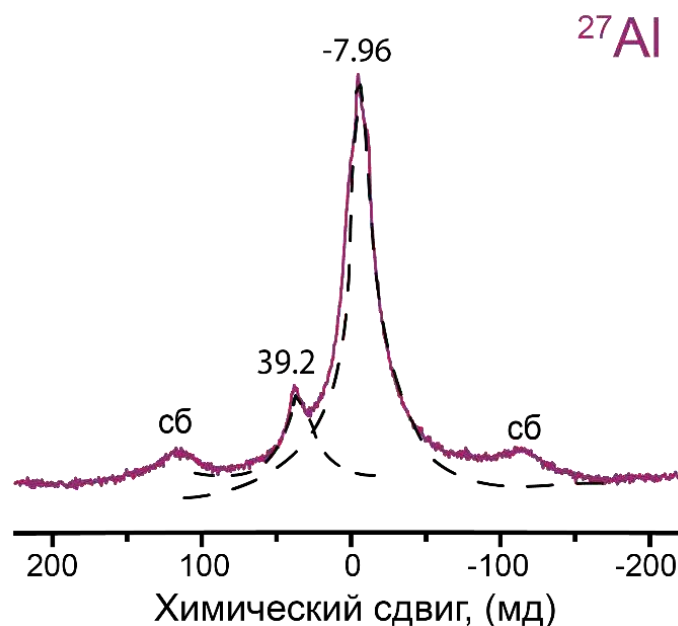


Рисунок 83. Инфракрасный спектр алюмосилувиана.

3.4.5. Твёрдотельный ядерный магнитный резонанс

Аналогично спектрам других низкотемпературных маложелезистых МГВ, спектр твёрдотельного ЯМР ^{27}Al алюмосилувиана содержит два пика (рисунок 84). Пик с химическим сдвигом -7.96 соответствует Al с октаэдрической координацией, пик в районе 39.2 мд отнесен к Al с координацией 5. Площади пиков $^{\text{VI}}\text{Al}$ и $^{\text{V}}\text{Al}$ соотносятся как 91.8% к 8.2% , что отвечает полной заселённости VI A, B позиций алюминием. Боковые полосы в районе ± 120 мд отнесены к сайдбэндам.

Рисунок 84. Спектры твердотельного ЯМР алюмосилувиана на ядрах ^{27}Al . Пунктирной линией показаны аппроксимирующие кривые.

3.4.6. Порошковая рентгенография

Рентгенограмма алюмовезувиана приведена на рисунке 85. Уточненные параметры элементарной ячейки составили $a = 15.5603(5) \text{ \AA}$, $c = 11.8467(4) \text{ \AA}$, что хорошо согласуется с рентгеноструктурными данными. Данные об интенсивности, положении линий и их hkl индексах приведены в [приложении 3.5.2](#).

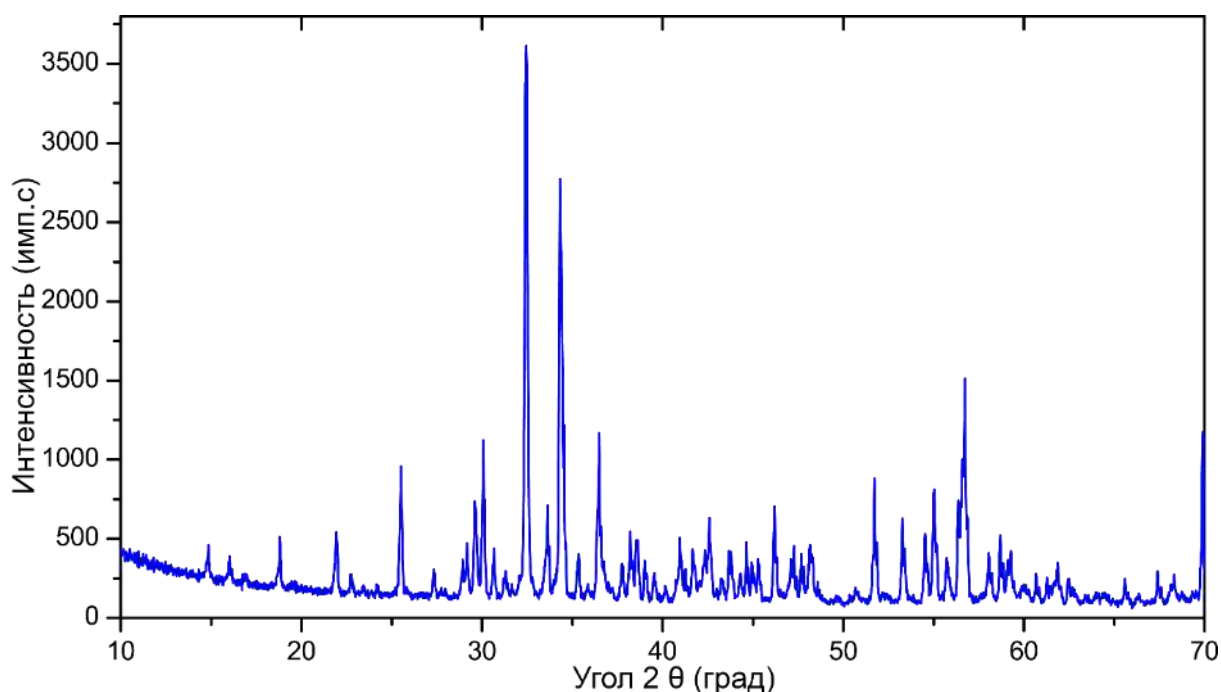


Рисунок 85. Порошковая рентгенограмма алюмовезувиана.

3.4.7. Рентгеноструктурный анализ

Для структурно охарактеризованного образца алюмовезувиана наблюдалось 624 рефлекса с интенсивностью $I > 3\sigma(I)$, нарушающих правила погасания пространственной группы $P4/nnc$. Большинство из них (616) соответствовало $0kl$ и hkl рефлексам, для которых $k + l \neq 2n$, где $h = k$ и $l \neq 2n$ (Armbruster, Gnos 2000b), что привело к выбору пространственной группы $P4/n$. Также отмечено присутствие 8-ми рефлексов $hk0$ -типа с интенсивностью $3\sigma(I) < I < 8\sigma(I)$, для которых $h+k \neq 2n$. Присутствие этих рефлексов говорит о наличии небольшого числа доменов с симметрией $P4nc$. Структура алюмовезувиана были уточнена до фактора сходимости $R_1 = 0.036$ для 3098 независимых рефлексов с интенсивностью $|F_o| \geq 4\sigma_F$ ([приложение 3.5.3](#)).

Средние длины $\langle Z-O \rangle$ связей, а также рассеивающие факторы $Z1A,B$; $Z2A,B$ и $Z3A,B$ позиций соответствуют заселенности Z -позиций исключительно атомами кремния

(приложения 3.5.4 и 3.5.5). Позиции X1, X2A,B, X3A,B и X4A,B с координацией 7-9 заселены атомами кальция. Уточнённая заселённость канальных позиций X4A и X4B составила 0.07 и 0.93, соответственно.

Определяющую роль в выделении алюмовезувиана как самостоятельного вида сыграла заселённость канальных позиций в тетрагонально-пирамидальной координации Y1A,B. Предшествующие рентгеноструктурные исследования (Fitzgerald et al. 1986b) обогащенного алюминием безжелезистого везувиана из Асбестос (Квебек, Канада) показали, что катионы Al^{3+} могут занимать позиции Y1A,B. В структуре изученного образца Al суммарно доминирует в (Y1A,B) позициях (рисунок 86). Средние длины $\langle Y1A-O \rangle$ и $\langle Y1B-O \rangle$ связей составили 1.916 (уточненная заселенность $Al_{0.93}$) и 2.150 (уточненная заселенность $Fe_{0.07}$) Å, соответственно. Полученная длина связи в 1.916 Å для позиции Y1A с заселённостью 0.93 находится в хорошем согласии с теоретической длиной $\langle Al-O \rangle$ связи, составляющей 1.87 Å для Al^{3+} в координации 5 (Shannon 1976). Суммарный фактор рассеяния для группы Y1A,B позиций составил $16.31 e^-$, что, с учетом данных твердотельного ЯМР, соответствует суммарной заселённости $(Al_{0.73}Mn_{0.20}^{3+}Fe_{0.07}^{3+})_{\Sigma 1.00}$ для этой пары позиций. Октаэдрические позиции Y2A и Y2B заселены атомами алюминия, что подтверждается соответствующими длинами $\langle Y2A-O \rangle$ и $\langle Y2B-O \rangle$ связей, составившими 1.894 и 1.898 Å, соответственно. Длины связей $\langle Y3A-O \rangle$ и $\langle Y3B-O \rangle$ составили 1.925 и 1.974 Å, а их существенное различие объясняется неэквивалентной заселенностью Y3A и Y3B позиций: $(Al_{0.90}Mg_{0.10})_{\Sigma 1.00}$ и $(Al_{0.60}Mg_{0.40})_{\Sigma 1.00}$, соответственно.

Для алюмовезувиана были определены позиции атомов водорода (таблица 7); геометрия водородных связей схожа с таковой низкотемпературных МГВ без атомов F в составе (Pavese et al. 1998; Lager et al. 1999).

Таким образом, алюмовезувиан представляет собой практически полностью упорядоченную разновидность $P4/n$ везувиана: пары позиций Y1A, X4B заселены на 93%, позиции Y1B, X4A заселены на 7%, соответственно. Различная заселенность позиций катионных стержней вызывает локальные напряжения в структуре и оказывает влияние на механизмы распределения магния и алюминия в октаэдрических позициях (будет подробно рассмотрено в следующей главе). Частичная заселенность позиций Y1A,B алюминием в структуре магнезиевезувиана говорит о возможном существовании непрерывного изоморфного ряда между этими двумя минералами.

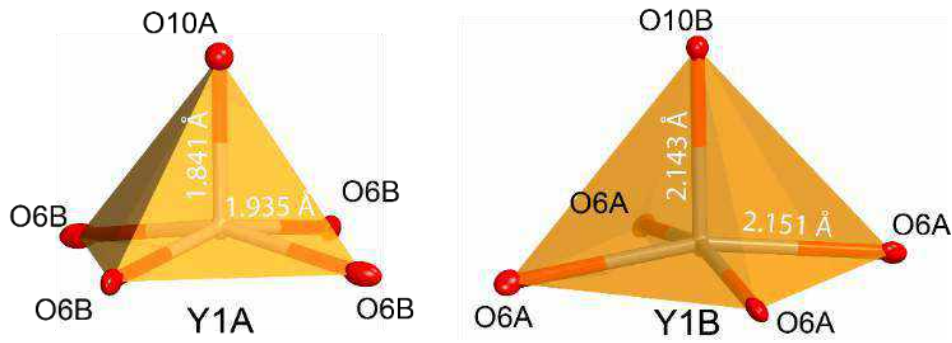
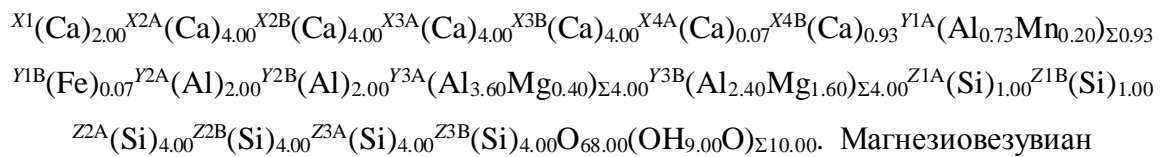


Рисунок 86. Координация и длины связей для Y1A,B позиций в алюмовезувиане (зона-1) из Джефри майн, Канада.

Общая кристаллохимическая формула алюмовезувиана, с учетом данных твердотельного ЯМР, может быть записана следующим образом:



Магний играет значительную роль в структуре везувиана и всегда присутствует в его химическом составе. Этот факт помогает отличать минералы группы везувиана от минералов ряда гроссуляр-андрадит с помощью рутинных ЭДС-анализов. Исследования МГВ методами EXAFS и монокристалльного рентгеноструктурного анализа показали (Valley et al. 1985; Ohkawa et al. 1992), что Mg доминирует в Y1 позиции в образцах везувиана из Джорджтаун (США) и Чичибу (Япония). Роли магния в петрологии и химии везувиана посвящена работа (Hoisch 1985), в которой впервые отмечено, что группа позиций Y (катионы в октаэдрической и тетрагонально-пирамидальной позициях) всегда содержит два двухвалентных катиона, прежде всего магния, на формулу (из 13). Особенности синтеза Mg-обогащенной разновидности везувиана посвящена работа (Hochella et al. 1982).

3.5. Магнезиевезувиан

Магний играет значительную роль в структуре везувиана и всегда присутствует в его химическом составе. Этот факт помогает отличать минералы группы везувиана от минералов ряда гроссуляр-андрадит с помощью рутинных ЭДС-анализов. Исследования МГВ методами EXAFS и монокристалльного рентгеноструктурного анализа показали (Valley et al. 1985; Ohkawa et al. 1992), что Mg доминирует в Y1 позиции в образцах

везувиана из Джорджтаун (США) и Чичибу (Япония). Роли магния в петрологии и химии везувиана посвящена работа (Noisch 1985), в которой впервые отмечено, что группа позиций Y (катионы в октаэдрической и тетрагонально-пирамидальной позициях) всегда содержит два двухвалентных катиона, прежде всего магния, на формулу (из 13). Особенности синтеза Mg-обогащенной разновидности везувиана посвящена работа (Hochella et al. 1982).

3.5.1. Нахождение и физические свойства

Магнезиовезувиан (Panikorovskii et al. 2017c) был открыт при исследовании образцов из систематической коллекции Минералогического музея им. А.Е. Ферсмана РАН в Москве. Голотипный образец минерала (номер в каталоге 59783, доступен с 1957 года) был отобран из оврага Туйдо (по записи на этикетке), недалеко от Лояне в Македонии.

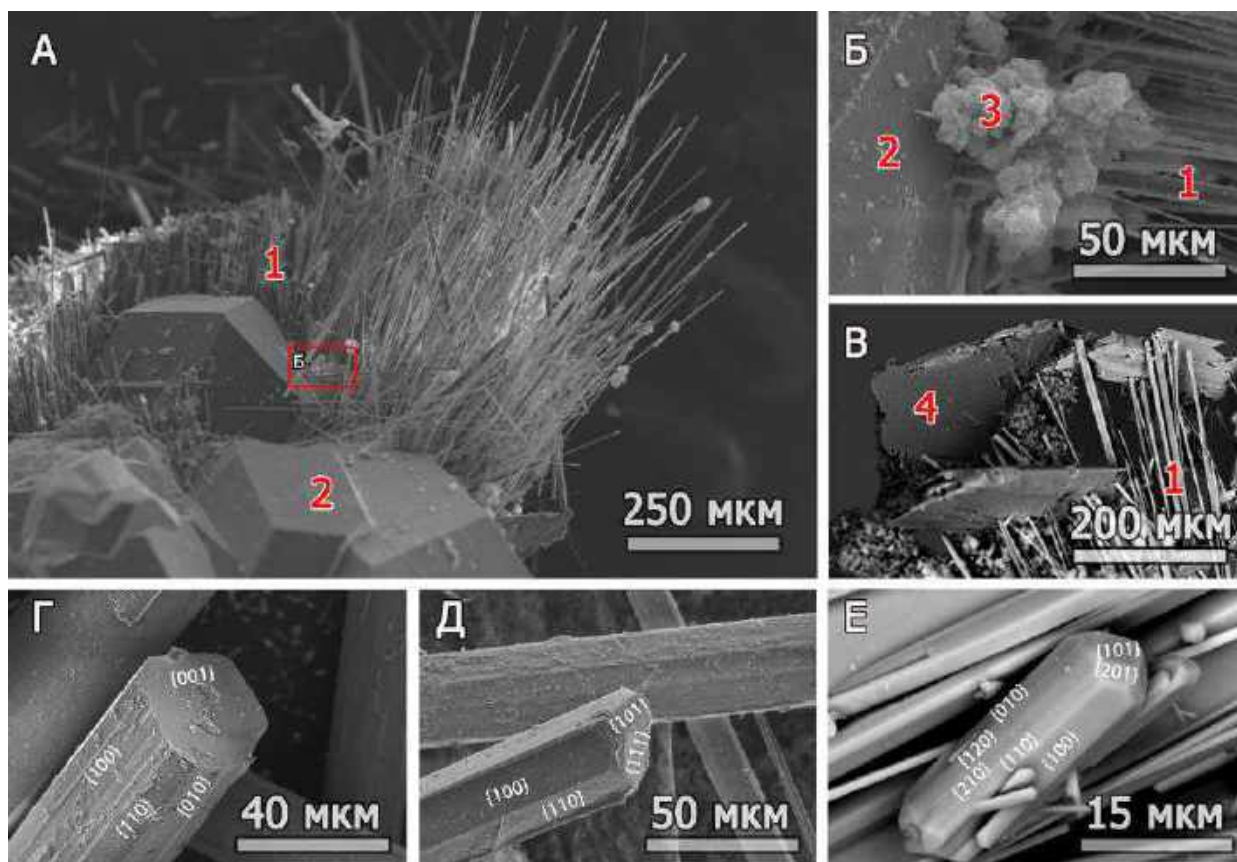


Рисунок 87. СЭМ-изображение нитевидных агрегатов магнезиовезувиана (обр. № 59783 МФ): (А) общий вид, (Б) порошковатые агрегаты неизвестной марганцевой фазы, (В) нарастание диопсида на магнезиовезувиан, Г–Е кристаллы магнезиовезувиана. 1 – магнезиовезувиан, 2 – гроссуляр, 3 – неизвестная марганцевая фаза, 4 – диопсид.

Минерал встречается в ассоциации с гроссуляром, кальцитом, диопсидом, клинохлором, неизвестной марганцевой фазой, имеет гидротермальное происхождение и

образует радиально-лучистые игольчатые агрегаты (рисунки 87, 88А–В) толщиной 5-40 мкм и длиной до 7 мм, обладающие волоконно-оптическим эффектом. Индивидуальные кристаллы магнезиевезувиана (рисунки 88Г,Д) имеют удлинение по [001] и огранены следующими простыми формами: {100}, {110}, {111}, {101}, {001}. Иногда кристаллы характеризуются более сложной огранкой (рисунок 88Е).

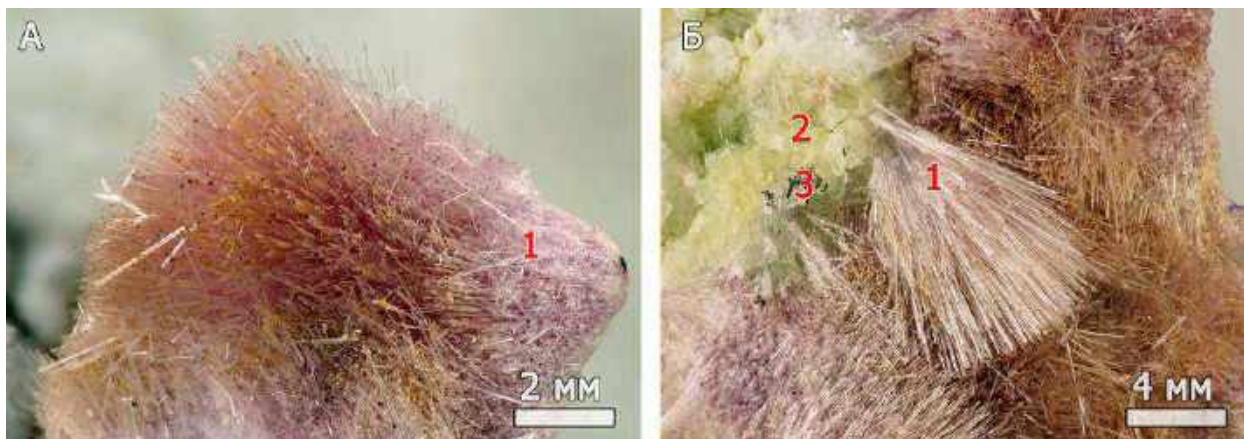


Рисунок 88. СЭМ-изображение нитевидных агрегатов магнезиевезувиана (а) общий вид (б) порошковые агрегаты неизвестной марганцевой фазы (в) нарастание диопсида на магнезиевезувиан. (обр. № 59783 МФ). 1 – магнезиевезувиан, 2 – гроссуляр, 3 – неизвестная марганцевая фаза, 4 – диопсид.

3.5.2. Химический состав

В химическом составе магнезиевезувиана практически отсутствует железо ([приложение 3.6.1](#)), в результате чего место пятивершинной Y1 позиции занимает Mg и Al.

3.5.3. Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия

Содержание воды в минерале (3.10 мас. %), определённое с помощью ТГА (рисунок 89), находится в соответствии с теоретическим содержанием 2.83 мас. %. Полученный спектр соответствует низкосимметричному везувиану (Żabiński et al. 1996) и содержит один значительный шаг потери массы, которому отвечает эндотермический пик при 1024 °С.

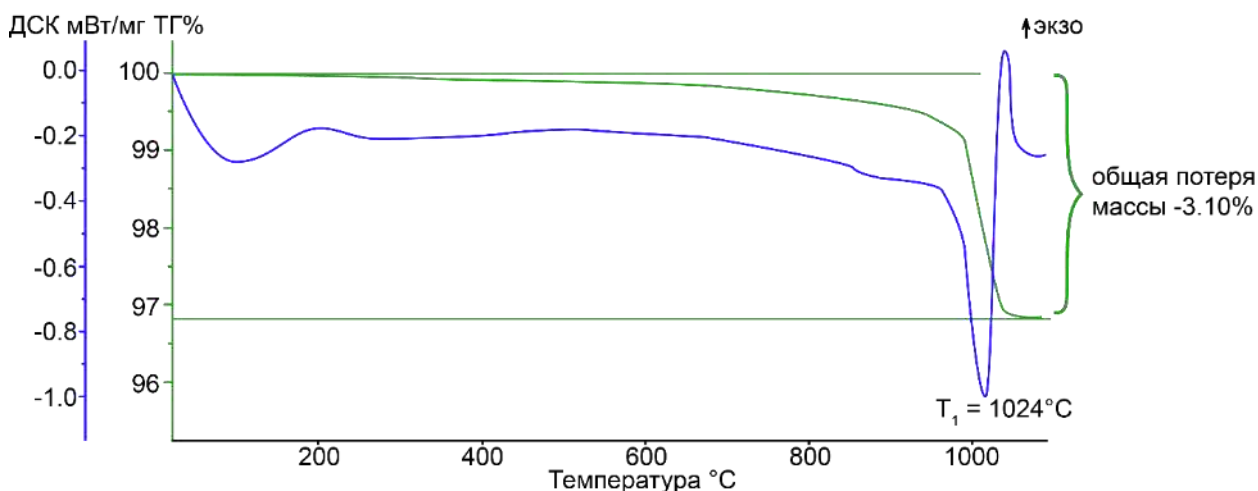


Рисунок 89. Кривые термогравиметрии (зеленая линия, мас. %) и дифференциальной сканирующей калориметрии (синяя линия) магнезиовезувиана.

3.5.4. Инфракрасная спектроскопия

В области ИК спектра магнезиовезувиана (рисунок 90), соответствующей валентным колебаниям O–H связей, наблюдаются пики при 3630, 3450 и 3200 см^{-1} . Согласно работам (Куражковская et al. 2003, 2005) присутствие линии при 3630 см^{-1} характерно для низкотемпературных разновидностей везувиана (пр. гр. $P4/n$ и $P4nc$). В области деформационных колебаний силикатных групп, а также валентных колебаний в октаэдрах, наблюдаются две полосы приблизительно равной интенсивности при 606 и 576 см^{-1} , характерных для МГВ с симметрией $P4/n$ (Чуканов et al. 2018).

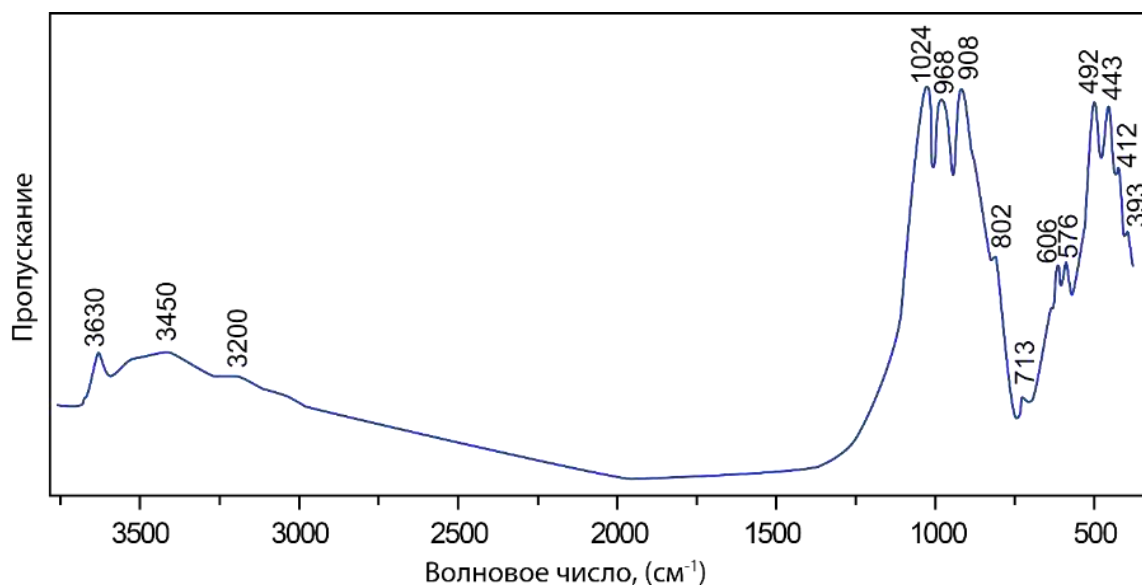


Рисунок 90. Инфракрасный спектр магнезиовезувиана.

3.5.5. Твёрдотельный ядерный магнитный резонанс

В отличие от протонного ЯМР-спектра «гидровезувиана» (Panikorovskii et al. 2016), содержащего три линии (6.74, 3.38 и -0.95 мд), аналогичный спектр магнезиовезувиана (рисунок 91А) содержит лишь два пика с величинами химических сдвигов 6.52 и -0.95 мд. Отсутствие пика при 3.38 мд говорит о небольшой роли (или отсутствии) изоморфизма гидрогранатового типа в магнезиовезувиане. Расчёты (О–Н···О)-дистанций по формуле (Yesinowski et al. 1988) дали расстояния 2.84 и 3.13 Å. Пик в районе 6.74 мд отвечает величинам водородных связей О(11)–Н(1а)···О(7) и О(10)–Н(2)···О(10), расстояния для которых составляют 2.784(4) и 2.74–2.82 Å, соответственно. Как и на спектрах других МГВ, пик в районе -0.95 мд соответствует О(11)–Н(1b)···О(11) связи, лежащей в пределах 3.01–3.04 Å (Pavese et al. 1998; Lager et al. 1999).

ЯМР спектр ^{27}Al магнезиовезувиана (рисунок 91Б) содержит два пика с величинами химических сдвигов -3.29 и 39.41 мд. Наиболее интенсивный пик в районе -3.29 мд соответствует $^{\text{VI}}\text{Al}$ в октаэдрических позициях Y2(A,B) и Y3(A,B). Второй пик по величине химического сдвига соответствует $^{\text{V}}\text{Al}$ в пятивершинниках Y1(A,B). Интегральные интенсивности пиков соотносятся в процентном отношении как 96.5 к 4.5%. Слабые широкие пики в районе ± 190 мд отнесены к сайдбендам. Следует отметить, что похожие ЯМР-спектры ^{27}Al с присутствием в везувиане $^{\text{V}}\text{Al}$ и $^{\text{VI}}\text{Al}$ отмечены в работах (Phillips et al. 1987; Olejniczak, Żabiński 1996) для образцов везувиана из Асбестос (Канада), Пиз Лунгхин (Швейцария).

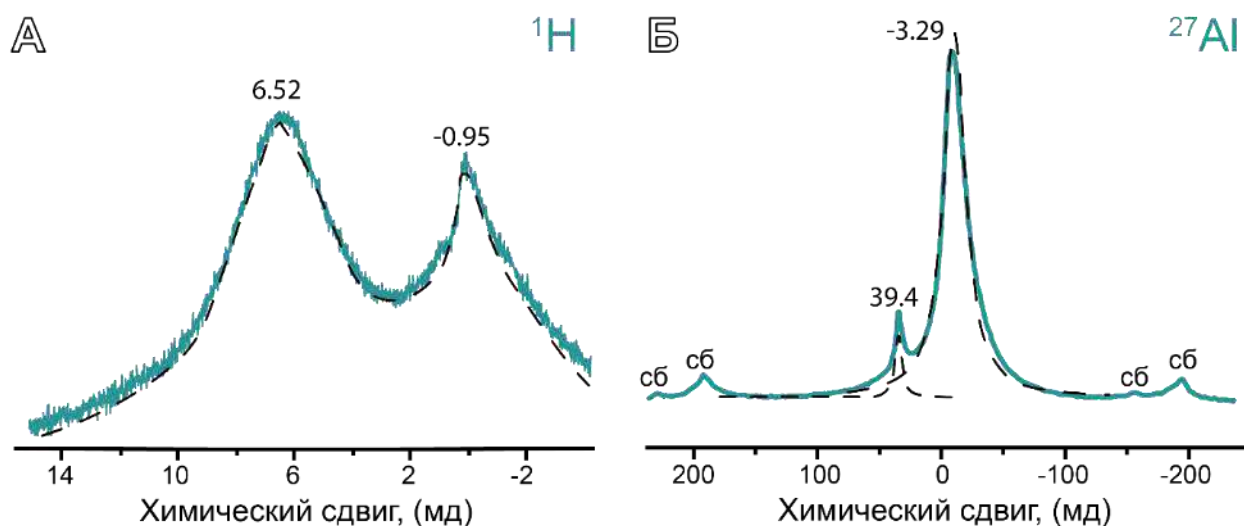


Рисунок 91. Спектры твёрдотельного ЯМР магнезиовезувиана на ядрах ^1H (а), на ядрах ^{27}Al (б). Пунктирной линией показаны аппроксимирующие кривые.

3.5.6. Порошковая рентгенография

Магнезиевезувиан имеет характерную для МГВ порошкограмму (рисунок 92). Уточненные параметры элементарной ячейки составили $a = 15.5026(3) \text{ \AA}$, $c = 11.7856(5) \text{ \AA}$, что находится в хорошем согласии с данными, полученными с помощью рентгеноструктурного анализа. Данные об интенсивности, положении линий и их hkl индексах приведены в [приложении 3.6.2](#).

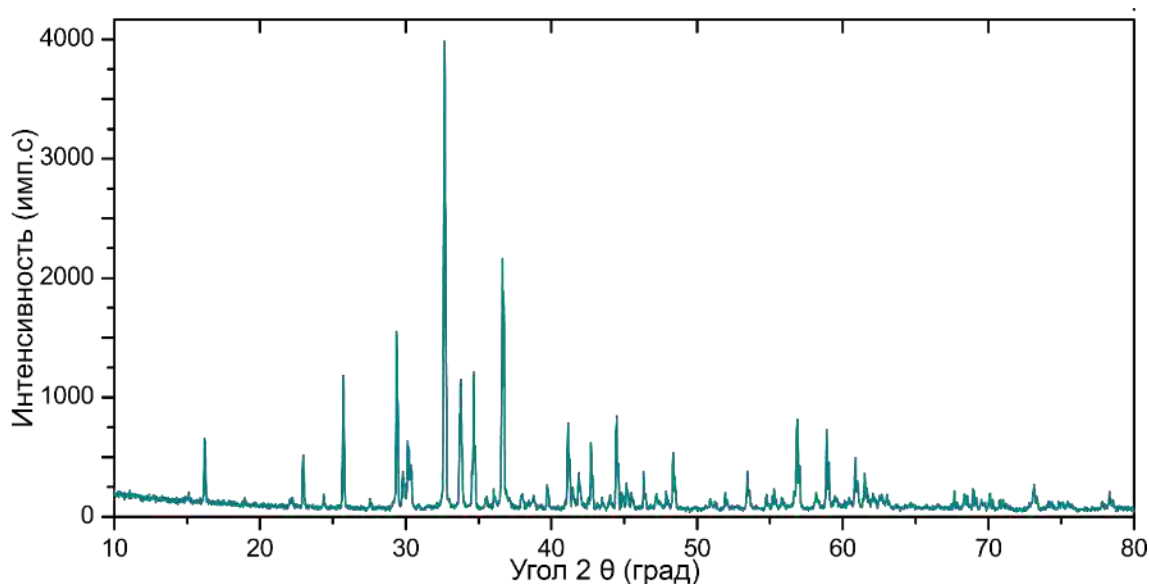


Рисунок 92. Порошковая рентгенограмма магнезиевезувиана.

3.5.7. Рентгеноструктурный анализ

Для изученного образца магнезиевезувиана наблюдалось 208 рефлексов $Ok\bar{l}$ и hhl типа, для которых $k + l \neq 2n$ и $l \neq 2n$, и всего 14 рефлексов $hk0$ типа, для которых $h+k \neq 2n$. Таким образом, наблюдаемые систематические нарушения соответствуют пространственной группе $P4/n$ (Armbruster, Gnos 2000b). Попытки уточнения структуры в пространственной группе $P4nc$ привели к большому числу атомов с отрицательными тепловыми параметрами.

Структура магнезиевезувиана была уточнена до фактора сходимости $R_1 = 0.027$ для 3266 независимых рефлексов с интенсивностью $|F_o| \geq 4\sigma_F$ как Мероэдрические двойник (двойникование по оси второго порядка вдоль $[110]$) с отношением компонент 0.485/0.515 ([приложение 3.6.3](#)).

Все тетраэдрические позиции заселены атомами Si ([приложение 3.6.4](#)), однако уточнённые заселённости для Z1A,B позиций, составившие $Si_{0.95}$ и $Si_{0.88}$, подтверждают присутствие небольшого числа гидрогранатовых дефектов. Длины связей $\langle Z1A-O \rangle$ и $\langle Z1B-O \rangle$ составили 1.647 и 1.666 \AA ([приложение 3.6.5](#)), рассеивающие факторы

соответствующих позиций – 13.3 и 12.3 e^- , что также находится в согласии с изоморфизмом по схеме $\text{SiO}_4^{4-} \leftrightarrow [\text{H}_4\text{O}_4]^{4-}$.

Уточнённые заселённости позиций катионов X-группы отвечает их полным заполнением исключительно атомами Ca. Заселённость канальных позиций X4A и X4B составила 0.73 и 0.27, соответственно.

В магнезиевезувиане позиции Y1A,B с тетрагонально-пирамидальной координацией преимущественно заселены Mg (рисунок 93). Длины связей $\langle \text{Y1A-O} \rangle$ и $\langle \text{Y1B-O} \rangle$ составили 2.140 и 2.002 Å, соответственно, что находится в согласии с их уточнённой заселённостью $\text{Mg}_{0.19}\text{Al}_{0.08}$ и $\text{Mg}_{0.41}\text{Al}_{0.32}$. Суммарная отражающая способность Y1A,B позиций составила 11.55 e^- (расчётное значение составило 12.40 e^-). Принимая во внимание данные твердотельного ЯМР, конечная суммарная заселенность Y1A,B позиций составила $(\text{Mg}_{0.60}\text{Al}_{0.40})_{\Sigma 1.00}$. Октаэдрические позиции Y2A и Y2B полностью заселены атомами Al; соответствующие длины связей $\langle \text{Y2A-O} \rangle$ и $\langle \text{Y2B-O} \rangle$ составили 1.904 и 1.898 Å. Средняя длина связей $\langle \text{Y3A-O} \rangle = 1.953$ и $\langle \text{Y3B-O} \rangle = 1.932$ Å хорошо согласуется с расчётной заселённостью этих позиций: $(\text{Al}_{0.86}\text{Mg}_{0.125}\text{Mn}_{0.015})_{\Sigma 1.00}$ для Y3A и $(\text{Al}_{0.905}\text{Mg}_{0.09}\text{Fe}_{0.005})_{\Sigma 1.00}$ для Y3B.

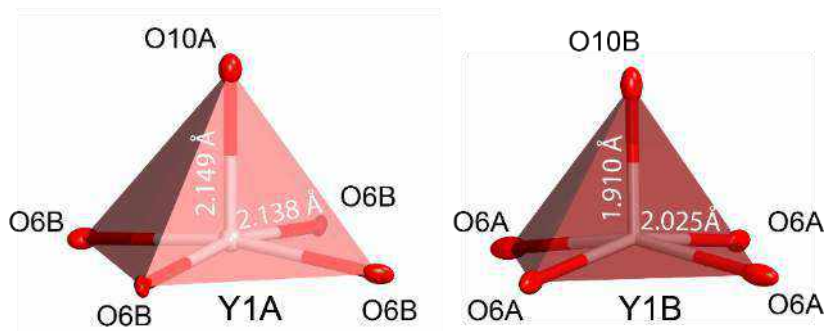
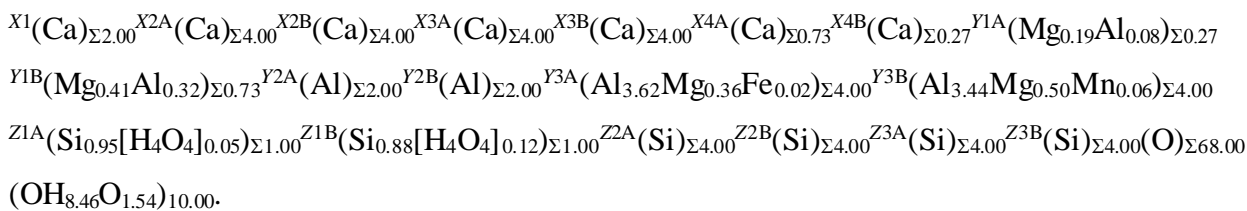


Рисунок 93. Координация и длины связей для Y1A,B позиций в магнезиевезувиане (зона-1) из Туйдо, Лойане, Македония.

Общая кристаллохимическая формула для магнезиевезувиана, включающая также данные твердотельного ЯМР, может быть представлена как:



3.6. Фторвезувиан и F-содержащий везувиан

О присутствии фтора в везувиане известно с XIX века (Jannasch, Weingarten 1896; Weibull 1896), в частности, существенное содержание фтора (до 3.2 мас. %) характерно для образцов г. Ричардсона (США) и месторождения Клеппан (Норвегия). Структурный механизм замещения гидроксильных групп на фтор и его влияние на инфракрасные спектры МГВ детально изучены в работах Л. Гроата (Groat et al. 1992b, 1995b).

3.6.1. Нахождение и физические свойства

Фторвезувиан был открыт С.Н. Бритвиным с соавторами в окрестностях рудного поля Люпикко в Карелии (Britvin et al. 2003). Минерал был найден в хлоритизированном диопсидовом скарне в виде радиально-лучистых агрегатов (рисунок 94) в ассоциации с кальцитом, сфалеритом и клинохлором. Иголки минерала имеют длину до 1.5 см и 20-30 мкм в толщину. Фторвезувиан, в отличие от других минералов группы, обладает особенно низким показателем преломления: $\omega = 1.702(1)$, $\varepsilon = 1.699(1)$ для $\lambda = 589$ нм. Параметры элементарной ячейки: $a = 15.516(2)$ Å, $c = 11.772(3)$ Å.

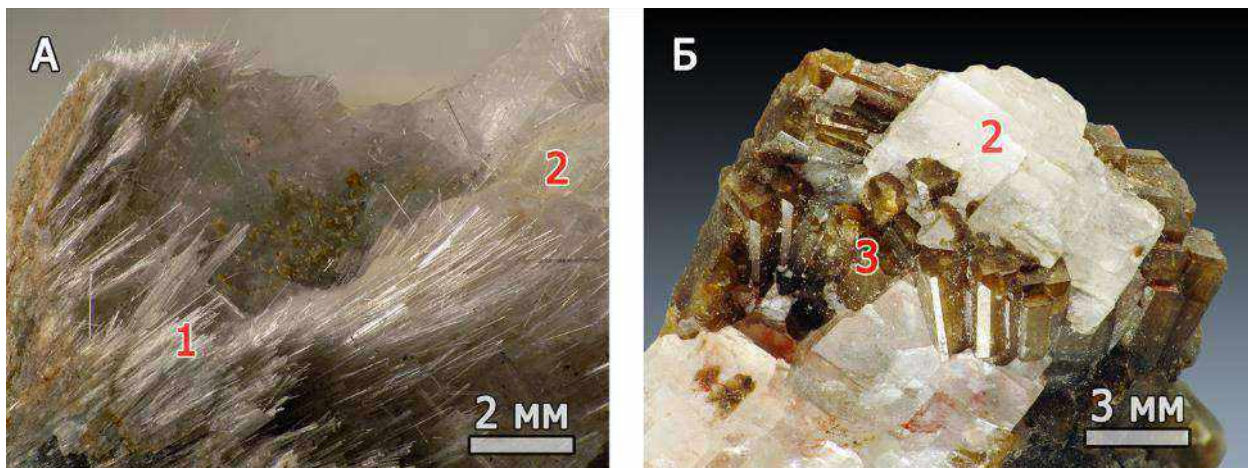


Рисунок 94. Изображение агрегатов игольчатых кристаллов фторвезувиана (А, обр. В.Н. Яковенчука) и породообразующего F-содержащего везувиана месторождения Люпикко (Б, обр. № 189/12409 МС). 1 – фторвезувиан, 2 – кальцит, 3 – F-содержащий везувиан.

Генезис фторвезувиана не связан с образованием породообразующего везувиана, широко распространённого в районе Люпикко. Минерал появляется на поздней стадии гидротермально-метасоматического изменения везувиан-содержащих скарнов при температуре порядка 400 °С, соответствующей типичным условиям образования $P4nc$ и $P4/n$ модификаций везувиана (Allen, Burnham 1992). В работе Е.В. Галускина (Galuskin et al. 2003a) также описан низкотемпературный везувиан с высоким содержанием фтора ($P4/nnc$), ассоциирующий с датолитом в пустотах изменённых магниевых скарнов р. Докучан (Сев. Якутия). Авторы работы предлагают два варианта образования

низкотемпературной разупорядоченной разновидности везувиана. В первом случае происходит эпитаксиальный рост низкотемпературного фторвезувиана на уже существующие затравки высокотемпературного МГВ (*P4/nnc*), т.е. структурное разупорядочение было унаследовано от подложки. Согласно второй гипотезе низкотемпературный F-метасоматоз вызывает конкретные механизмы роста, приводящие к образованию структурно разупорядоченных волокнистых кристаллов фторвезувиана (Britvin et al. 2003).

3.6.2. Химический состав

На сегодняшний день известно лишь одно проявление фторвезувиана в скарнах Люпикко в Карелии. Его химический состав в сравнении с таковым F-содержащего везувиана из различных месторождений приведен в [приложении 3.7.1](#).

3.6.3. Инфракрасная спектроскопия

В химическом составе образцов, содержащих значительное количество фтора (как правило скарнового происхождения), присутствует значительное количество бора (до 2-3 мас. %), что проявляется в ИК-спектре F-обогащенного везувиана из Люпикко (рисунок 95). Дополнительные полосы, соответствующие колебаниям связей в VO_3 -треугольниках, наблюдаются в диапазоне 1570–1420 см^{-1} . В области валентных колебаний O–H связей в составе голотипного фторвезувиана наблюдались полосы при 3625, 3555, 3400, 3170 см^{-1} , тогда как для породообразующего F-содержащего везувиана отсутствует полоса при 3400 см^{-1} , а полоса 3170 см^{-1} смещена в более высокочастотную область (что может означать различную локальную координацию для протонов, координирующих позицию кислорода O11 в низкотемпературном фторвезувиане). Линии спектра в области 1020–400 см^{-1} спектра голотипного материала идентичны описанным в работе (Britvin et al. 2003).

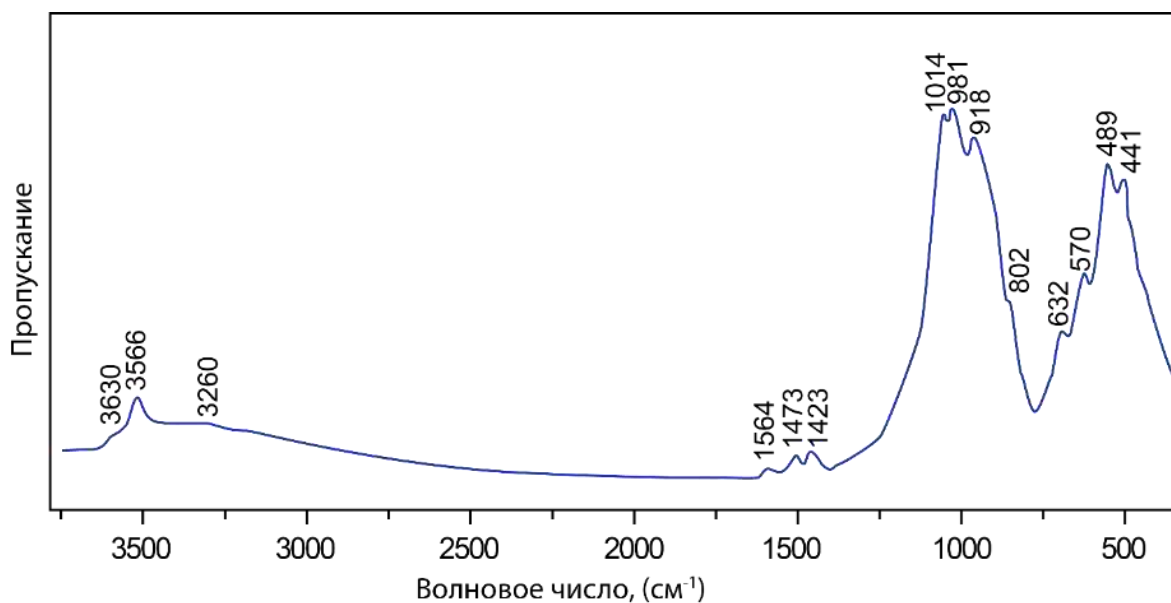


Рисунок 95. Инфракрасный спектр F-содержащего везувиана из Люпикко.

В структуре фторвезувиана атомы фтора замещают гидроксил-ион в позиции O11, что находится в согласии с ранее опубликованными работами (Groat et al. 1992b; Ohkawa 1994).

Подобно кремнедефицитным разновидностям везувиана, описанным в работах (Galuskin et al. 2003b; Panikorovskii et al. 2016), в структуре фторвезувиана наблюдается увеличение $\langle Z1-O \rangle$ связи (1.664 Å), а также неполная заселенность Z1 позиции 0.803(8). В связи с этим авторами была предложена следующая модель изоморфизма: $(SiO_4)^{4-} \leftrightarrow 4F^-$. Однако для везувиана более вероятен изоморфизм по схеме $H_4O_4 \rightarrow SiO_4$, с помощью которого объясняется недостаток кремния в структуре обогащенного фтором везувиана из скарна на реке Докучан (Galuskin et al. 2003a).

3.6.4. Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурное исследование образцов, показанных на рисунке 94, показало их соответствие $P4/nnc$ группе, несмотря на различия в морфологии, времени образования и содержании Fe, Al, Mg и B, поэтому здесь и далее представлены данные для игольчатого образца, наиболее близкого по составу к голотипному фторвезувиану.

Структура F-содержащего везувиана (4.39 ф/к) была уточнена с фактором сходимости $R_1 = 0.029$ ([приложение 3.7.2](#)). Относительное удлинение $\langle Z1-O \rangle$ связи (1.664 Å) и неполная заселённость данной позиции $Z1_{0.87}$ ([приложение 3.7.3](#)), находятся в согласии с полученными ранее данными и низкотемпературным генезисом образца (Britvin et al. 2003).

Позиции Z2 и Z3 полностью заселены атомами Si^{4+} ; соответствующие длины связей составили 1.650 и 1.631 Å. Дополнительные позиции T1 и T2 вакантны, тогда как в

породообразующем призматическом F-содержащем везувиане они частично заполнены атомами Al^{3+} и V^{3+} . Отражательная способность катионов в позициях X соответствует таковой для атомов кальция. Позиция Y1 преимущественно заселена атомами Fe^{2+} ; уточнённая заселённость для данной позиции составила $(\text{Fe}_{0.44}\text{Mg}_{0.06})_{0.50}$. Валентность железа была рассчитана, исходя из рекомендаций, представленных в [разделе 1.5](#). Заселённость октаэдрических позиций Y2 и Y3 составила $(\text{Al})_{1.00}$ и $(\text{Al}_{0.96}\text{Fe}_{0.04})_{1.00}$, соответственно, что находятся в хорошем согласии со средней длиной связей $\langle \text{Y2-O} \rangle$ и $\langle \text{Y3-O} \rangle$, составившей 1.901 и 1.940 Å, соответственно ([приложение 3.7.4](#)).

Согласно данным (Groat et al. 1992b; Ohkawa et al. 1992; Britvin et al. 2003), в структуре МГВ атомы фтора могут замещать (ОН⁻) группы в позициях O10 и O11, что находится в согласии с нашими данными. Положение фтора в структуре F-содержащего везувиана из Люпикко показано на рисунке 96. Рассчитанная заселенность для O11 позиции составила $(\text{O}_{0.60}\text{F}_{0.40})_{1.00}$.

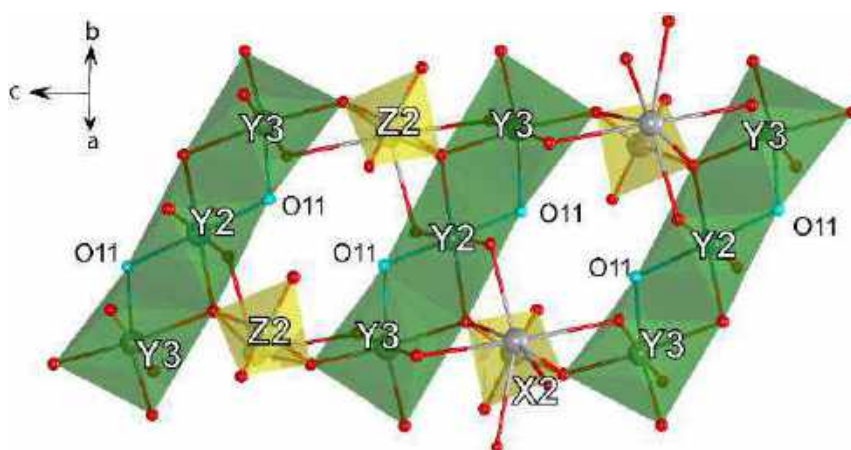
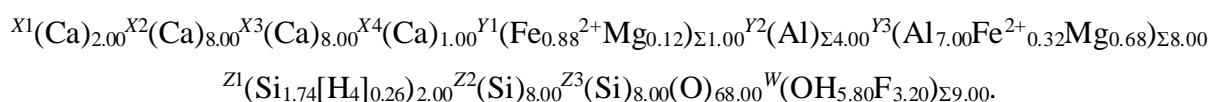


Рисунок 96. Фрагмент структуры F-содержащего везувиана из Люпикко. Позиции фтора (O11) показаны голубым цветом.

Общая кристаллохимическая формула F-содержащего везувиана из Люпикко может быть записана как:



3.7. Манганвезувиан

Присутствие до 1.5 мас. % Mn_2O_3 в МГВ полупрозрачных розовых кристаллах везувиана из Иорданов, современная Польша, отмечено в работе (Lasaulx 1883), однако значительные содержания марганца до 14.3 мас. % были отмечены лишь для МГВ из серии

Южноафриканских месторождений марганцевых руд Н'чванинг (Armbruster, Gnos 2000с). Значительные содержания марганца (до 1.5 мас. % Mn_2O_3) также фиксируются для Vi -содержащих образцов везувиана из Лонгбан (Швеция) (Groat, Evans 2012; Hålenius et al. 2013). На сегодняшний день известны два проявления манганвезувиана: Провинция Хотезел, ЮАР, Пайсберг, Швеция).

3.7.1. Нахождение и физические свойства



Рисунок 97. Агрегаты призматических кристаллов манганвезувиана (фото предоставлено Робом Лавински).

Манганвезувиан (рисунок 97) – первый минерал группы везувиана, выделенный по преобладающему катиону в пятивершинной $Y1$ позиции (Armbruster et al. 2002). Минерал был найден в зоне вторичного гидротермального (250–400 °С) изменения марганцевых руд (Cairncross et al. 1997), где выполняет трещины в рудном теле в ассоциации с апатитом, гранатом гольшгамит-генритермиеритового ряда или гроссуляром, ксонотлитом, серандитом, тведдилитом и кальцитом. Манганвезувиан образует длиннопризматические (до 1.5 см) кристаллы тёмно-красного цвета, с четкой химической зональностью от центра к краевым зонам и отчетливой ростовой штриховкой на гранях призм $\{100\}$, $\{110\}$, $\{120\}$. Оптические и основные физические свойства манганвезувиана приведены в таблицах 1 и 11. Показатели преломления: $\omega = 1.731(1)$, $\epsilon = 1.719(1)$ для $\lambda = 589$ нм. Параметры элементарной ячейки: $a = 15.575(2)$ Å, $c = 11.824(2)$ Å. Пространственная группа $P4/n$.

3.7.2. Химический состав

Химический состав голотипного манганвезувиана приведен в [приложении 3.8.1](#).

3.7.3. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасный спектр Mn-содержащего циприна из Н'чванинг-III (ЮАР), в отличие от спектров большинства низкотемпературных МГВ в области деформационных колебаний силикатных групп и также валентных колебаний $M\cdots O$ связей, содержит одну интенсивную линию при 611 см^{-1} вместо двух полос приблизительно равной интенсивности при 610 и 580 см^{-1} . В диапазоне Si–O и Si–O–Si -валентных колебаний спектр является характерным для МГВ с симметрией $P4/n$ (Чуканов et al. 2018).

В области валентных колебаний O–H связей (рисунок 98), помимо полос при 3635 (B) и 3496 (F), наблюдается дополнительная полоса при 3354 см^{-1} , наблюдаемая в циприне и, вероятно соответствующая Cu–OH конфигурации O10A–H \cdots O10B связи (Panikorovskii et al. 2017b).

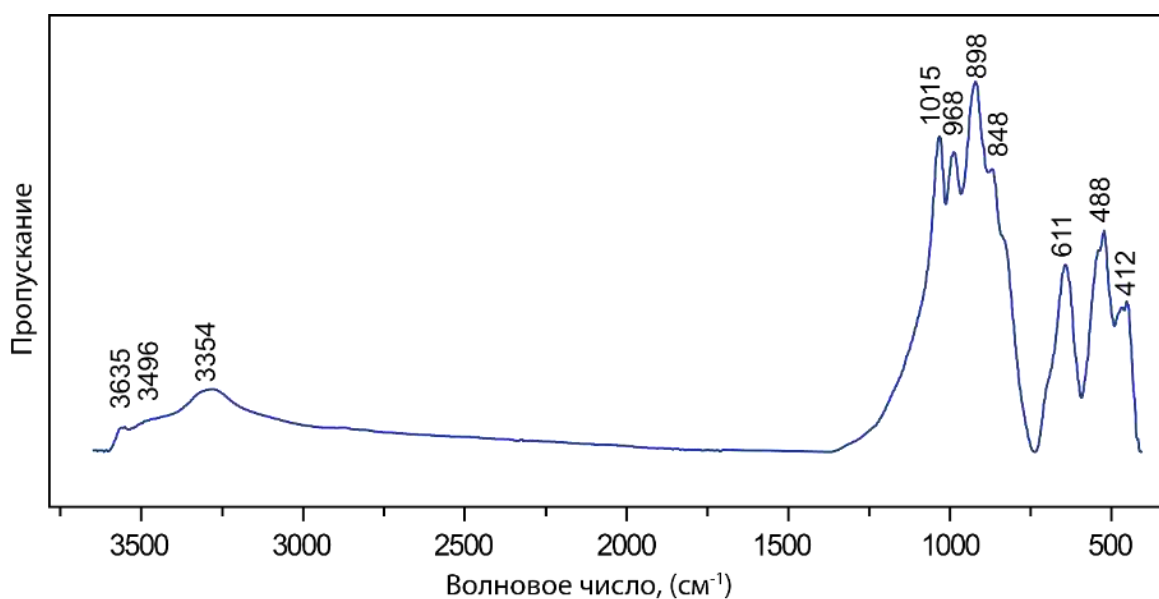


Рисунок 98. Инфракрасный спектр Mn-содержащего везувиана из Н'чванинг-III (ЮАР).

3.7.4. Рентгеноструктурный анализ

Для голотипного манганвезувиана из Н'чваннинг II определена симметрия $P4/n$ (Armbruster et al. 2002), однако отмечено и присутствие доменов с $P4nc$ симметрией. При уточнении кристаллической структуры Mn-содержащего везувиана из Н'чваннинг III в ЮАР нами также было обнаружено присутствие доменов с симметрией $P4nc$, но при уточнении в модели $P4nc$ наблюдалось значительное число атомов с отрицательными параметрами теплового расширения. Из 86-ти рефлексов, нарушающих правила погасания

для пространственной группы $P4nnc$, наблюдалось лишь 18 рефлексов $hk0$ -типа, где $h + k \neq 2n$, что свидетельствует о правильности выбора пространственной группы.

Заполнение катионами и положение атомов для X - и Z -позиций в Mn-содержащем везувиане оказалось аналогичным приведённым в [разделе 3.1.10](#), поэтому ниже приведено описание только Y -группы позиций.

Структура Mn-содержащего везувиана была уточнена с фактором сходимости $R_1 = 0.041$ ([приложение 3.8.2](#)). В МГВ октаэдрические позиции $Y2A, B$ обычно заселены исключительно атомами Al, однако в манганвезувиане эти позиции частично заполнены Mn^{3+} , что наблюдалось и в рассматриваемой структуре: уточнённая заселённость $Y2A$ и $Y2B$ позиций составила $(Al_{0.89}Mn_{0.11})_{1.00}$ и $Al_{1.00}$, соответственно ([приложение 3.8.3](#)). Поскольку средние длины связей $\langle Y2A-O \rangle$ и $\langle Y2B-O \rangle$ практически равны (1.907 и 1.908 Å), вхождение Mn^{3+} в первую из них компенсируется вхождением Mg^{2+} во вторую. Уточнённая заселённость октаэдрических $Y3A$ и $Y3B$ позиций составила $(Al_{0.77}Mn_{0.23})_{1.00}$ и $(Al_{0.78}Mn_{0.22})_{1.00}$, длина соответствующих связей $\langle Y3A-O \rangle$ и $\langle Y3B-O \rangle$ равна 1.949 и 1.948 Å ([приложение 3.8.4](#)). Таким образом, марганец в структуре везувиана занимает преимущественно октаэдрические $Y2$ и $Y3$ позиции.

Наиболее интересным аспектом изученной структуры является преимущественная заселённость $Y1A$ и $Y1B$ позиций атомами Cu^{2+} ; суммарная рассеивающая способность этих позиций составила $29 e^-$. Длины связей $\langle Y1A-O \rangle$ и $\langle Y1B-O \rangle$ составили 2.091 и 2.086 Å, соответственно (рисунок 99). Четко выраженное удлинение связей $Y1A-O10A$ и $Y1B-O10B$ вдоль оси c , а также относительное сжатие вдоль $Y1A-O6B$ и $Y1B-O6A$ является проявлением эффекта Яна-Теллера, характерного для ионов переходных металлов, таких как Cu^{2+} . Преимущественная заселённость данной позиции атомами двухвалентной меди в присутствии Fe^{3+} и Mn^{3+} в составе минерала позволяет отнести его к циприну.

Следует отметить, что сродство меди к данной позиции, выше чем у ионов Fe^{3+} и Mn^{3+} , поэтому при содержаниях $Cu > 0.5$ к/ф минерал будет циприном, а не манганвезувианом или везувианом. Принимая во внимание данные рентгеноструктурного анализа, химического состава, ЭПР, спектров поглощения и фотолюминесценции для МГВ (Platonov et al. 1995; Armbruster, Gnos 2000c; Hålenius 2000; Armbruster et al. 2002; Czaja et al. 2017; Panikorovskii et al. 2017a, 2017b), можно построить следующий элементный ряд по степени сродства (от наибольшего к наименьшему) к пятивершинной координации: $Cu^{2+} \rightarrow Fe^{3+/2+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Cr^{3+} \rightarrow Al^{3+}$.

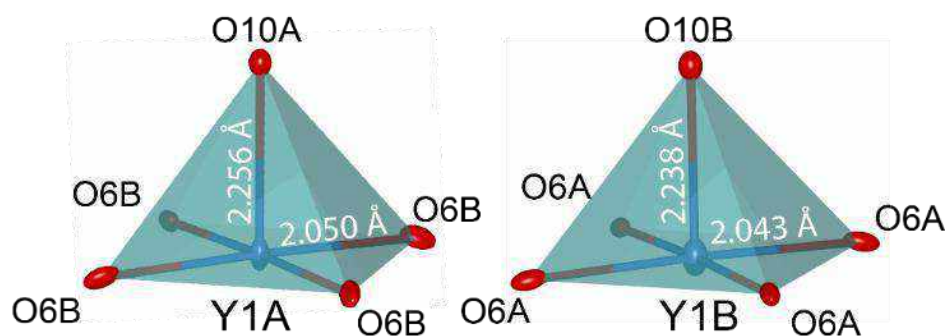
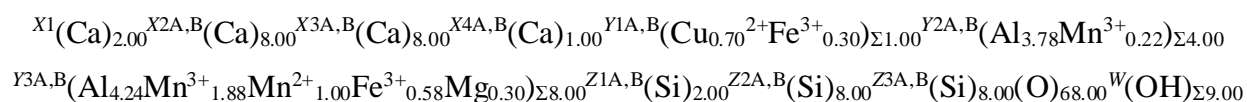


Рисунок 99. Координация и длины связей для Y1A,B позиций в Mn-содержащем везувиане из Н'чванинг III, ЮАР.

Общая кристаллохимическая формула для Mn-содержащего циприна из Н'чванинг III может быть записана как:



3.8. Хунхеит (хонхеит)

Несмотря на то, что новый минерал группы везувиана был утвержден в 2017 году (IMA 2017-027), его статус активно дискутируется рабочей группой по номенклатуре везувиана. Описание минерала и интерпретация экспериментальных данных взяты из работы (Xu et al. 2019).

3.8.2. Нахождение и физические свойства

Этот минерал, $Ca_{19}Fe^{2+}Al_4(Fe^{3+},Mg,Al)_8(\square,B)_4BSi_{18}O_{69}(O,OH)_9$, был найден в эндоскарновой зоне рудника Маладж, расположенном на северной границе оловорудного поля Гэцзю, префектура Хонгэ, провинции Юньнань, Китай (Xu et al. 2019). Параметры элементарной ячейки для этого минерала составили $a = 15.667(1) \text{ \AA}$, $c = 11.725(2) \text{ \AA}$. Хунхеит встречается в виде радиально-лучистых игольчатых агрегатов диаметром от 4 до 25 мм (рисунок 100А). В пустотах встречаются отдельные хорошо образованные кристаллы до 2 см в длину (рисунок 100Б). В ассоциации с хунхеитом встречаются такие минералы как гидроксилторапатит, данбурит, флюорит, аксинит-(Fe), датолит, куспидин а также редкий борат кальция и олова – норденшельдин.

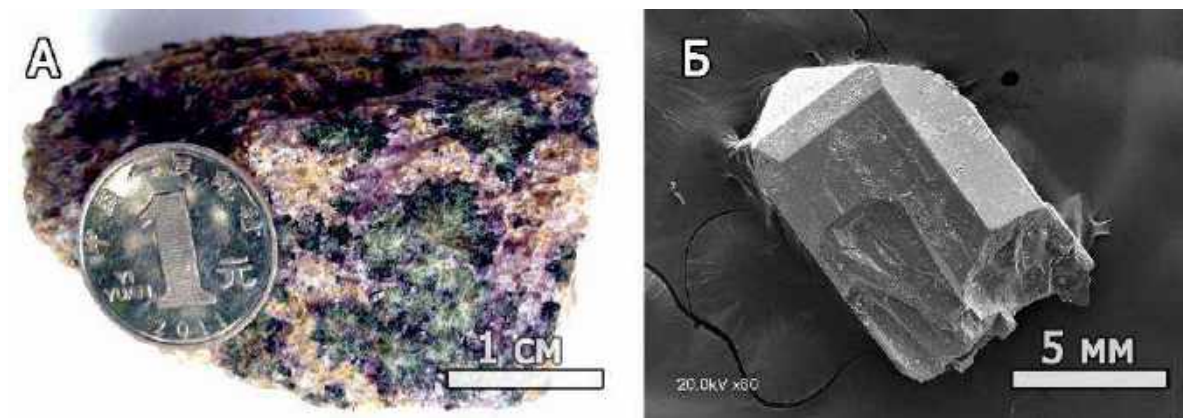


Рисунок 100. Радиально-лучистые зеленоватые агрегаты хунхеита в породе (а) и отдельные кристаллы (б), фотографии из работы (Xu et al. 2019).

Минерал оптически положителен, $\omega = 1.720(2)$, $\varepsilon = 1.725(2)$ в белом свете, плеохроизм выражен слабо.

3.8.3. Химический состав.

Химический состав минерала по данным (Xu et al. 2019) приведен в [приложении 3.9.1](#). Следует отметить, значительные содержания FeO до 10 мас.%, небольшое содержание H₂O, связанное со значительным количеством B₂O₃ (2.82).

3.8.4. Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия (ТГ и ДСК)

Содержание H₂O в минерале с (1.45 мас. %), полученное с помощью ДСК по данным (Xu et al. 2019) (Рисунок 101), превышает теоретическое содержание в 0.75 мас. %. Кривая ТГ содержит один значительный шаг потери массы, которому отвечает эндотермический пик при 1028 °С и соответствует разложению минерала.

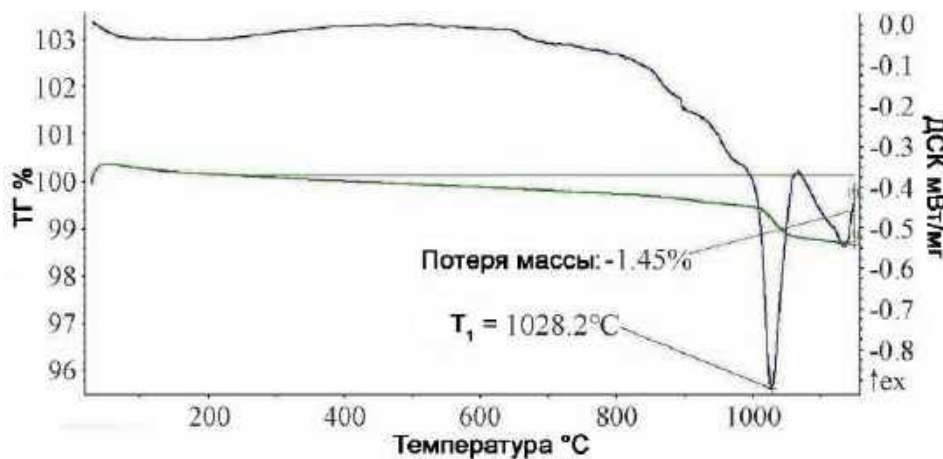


Рисунок 101. Кривые термогравиметрии (зеленая линия, мас. %) и дифференциальной сканирующей калориметрии (синяя линия) хунхеита, рисунок взят из работы (Xu et al. 2019).

3.8.5. Инфракрасная спектроскопия.

Авторами работы (Xu et al. 2019) дана следующая интерпретация линий инфракрасного спектра хунхеита (Рисунок 102): Линия при 479 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям $\text{Fe}^{3+}\text{-O}$ в U3 октаэдрах. Пики в волновой области $530 - 1002\text{ см}^{-1}$ отнесена к различным модам колебаний Si-O-Si и O-Si-O связей. Полоса при 1271 см^{-1} отнесена к колебаниям B-O в VO_3 группе. Линии при $1385, 1472, 1558\text{ см}^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям внутри CO_3 групп. В области валентных колебаний O-H связей наблюдались полосы при $3556, 3493\text{ см}^{-1}$.

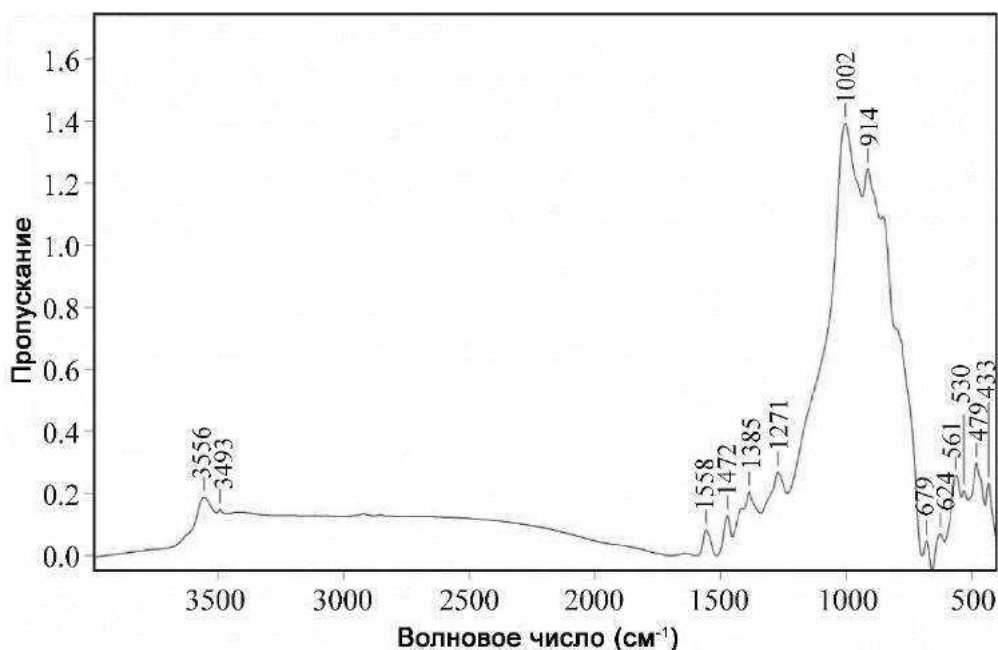


Рисунок 102. Инфракрасный спектр хунхеита по данным (Xu et al. 2019).

3.8.6. Мёссбауэровская спектроскопия.

Экспериментальные данные Мёссбауэровской спектроскопии хунхеита представлены на рисунке 103. Полученный спектр описан как суперпозиция двух симметричных дублетов, соответствующих Fe^{2+} в позиции U1 и Fe^{3+} в позиции U3 (таблица 15).

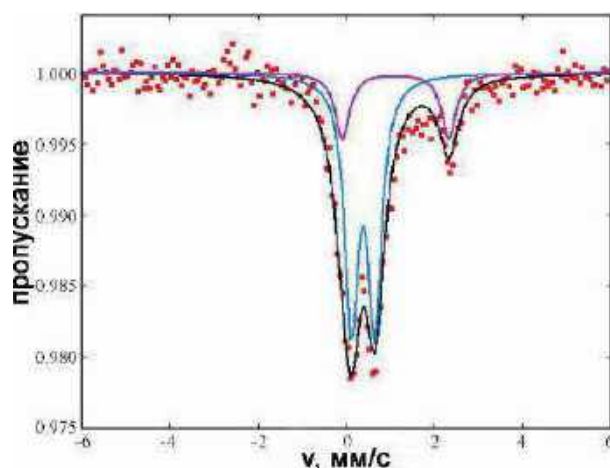


Рисунок 103. Мёссбауэровский спектр хунхеита (Xu et al. 2019).

Таблица 15. Значения сверхтонких параметров Мёссбауэровского спектра хунхеита и их интерпретация

Изомерный сдвиг, мм/с	Квадрупольное расщепление, мм/с	Полуширина линии, мм/с	Площадь пика, %	Валентное состояние
1.12 ± 0.02	2.41 ± 0.04	0.39 ± 0.07	23 ± 5	Fe ²⁺ в Y1
0.39 ± 0.02	0.54 ± 0.02	0.36 ± 0.02	77 ± 5	Fe ³⁺ в Y3

3.8.7. Рентгеноструктурный анализ

Кристаллическая структура хунхеита уточнена в пространственной группе $P4/nnc$ до $R_1 = 0.063$. Отличительными чертами данного минерала среди остальных МГВ является:

- доминирование вакансии над Са в позиции X4
- доминирующая роль Fe³⁺ в Y3 позиции
- доминантная роль вакансии в позиции T1 при полной заселенности позиции T2 атомами В³⁺

Данные о заселенности ключевых позиций приведены в [приложении 3.9.2](#).

3.9. Манаевит-(Ce) и REE-содержащий везувиан

На сегодняшний день отмечено несколько проявлений МГВ со значительным содержанием редкоземельных элементов (до 21 мас% REE₂O₃), причём все они связаны с изменёнными щелочными породами (Орлов и Мартыанов 1960; Crook, Oswald 1979;

Himmelberg, Miller 1980; Fitzgerald et al. 1987; Батиева et al. 1987) из месторождений Сан-Бенито и Севард (США), Кейвы и Даху-Унур (Россия).

3.9.1. Нахождение и физические свойства

Манаевит-(Ce) найден во Флогопитовом карьере Ковдорского щелочно-ультраосновного массива в Мурманской области. Минерал встречается в линзовидных телах, выполненных кальцитом, натролитом, пектолитом, везувианом, паргаситом, флогопитом, диопсидом и глаголевитом, которые образовались на последних стадиях формирования скарноидов (Каверин et al. 1988; Серёдкин 2001; Иванюк et al. 2002). Минерал в значительной степени гидратирован и представлен тёмно-оранжевыми оторочками (1-2 мм в толщину), нарастающими на короткопризматические тёмно-коричневые кристаллы *REE*-содержащего везувиана (до 5 мм в диаметре, рисунок 104), вкрапленные в крупнозернистый кальцит в ассоциации с андрадитом. Минерал одноосный, отрицательный, его показатели преломления заметно превышают таковые для других МГВ: $n_o = 1.760(5)$, $n_e = 1.750(5)$.

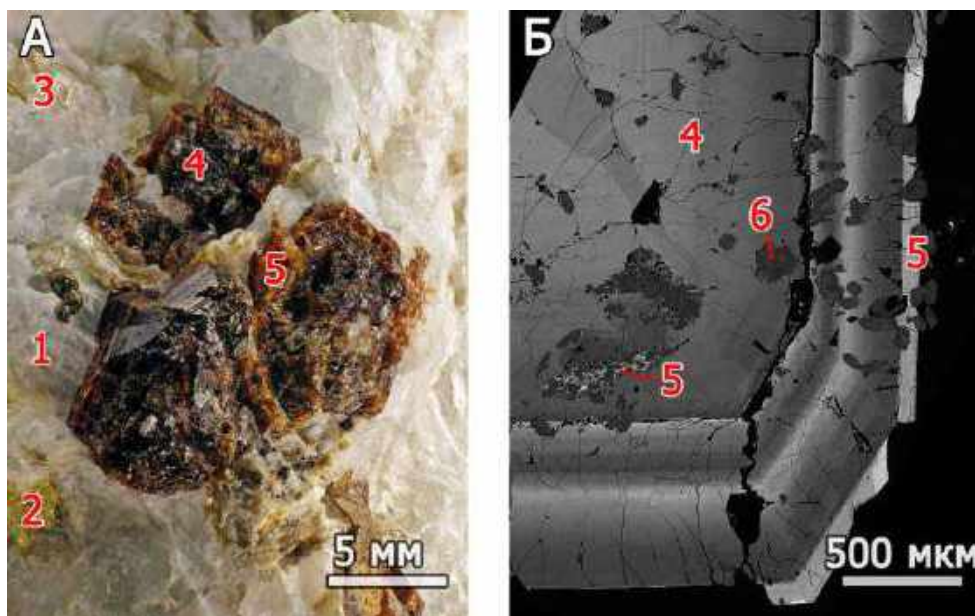


Рисунок 104. Фотография (А) и BSE-изображение (Б) зонального *REE*-содержащего везувиана (4) и манаевита-(Ce) (5) в кальцитовой матрице (1), с включениями андрадита (2), глаголевита (3) и гидроксилapatита (6).

3.9.2. Химический состав

REE-содержащий везувиан и манаевит-(Ce) проявляют отчетливую зональность в отношении различных компонентов (рисунок 105). Наиболее титанистые краевые зоны

обогащены *REE* и магнием, тогда как центральная часть содержит существенное количество алюминия ([приложение 3.10.1](#)). Значительное (до 3 мас. %) содержание ThO_2 в манаевите-(Ce) не вызывает полной метамиктизации минерала, что говорит о его высокой устойчивости к самооблучению.

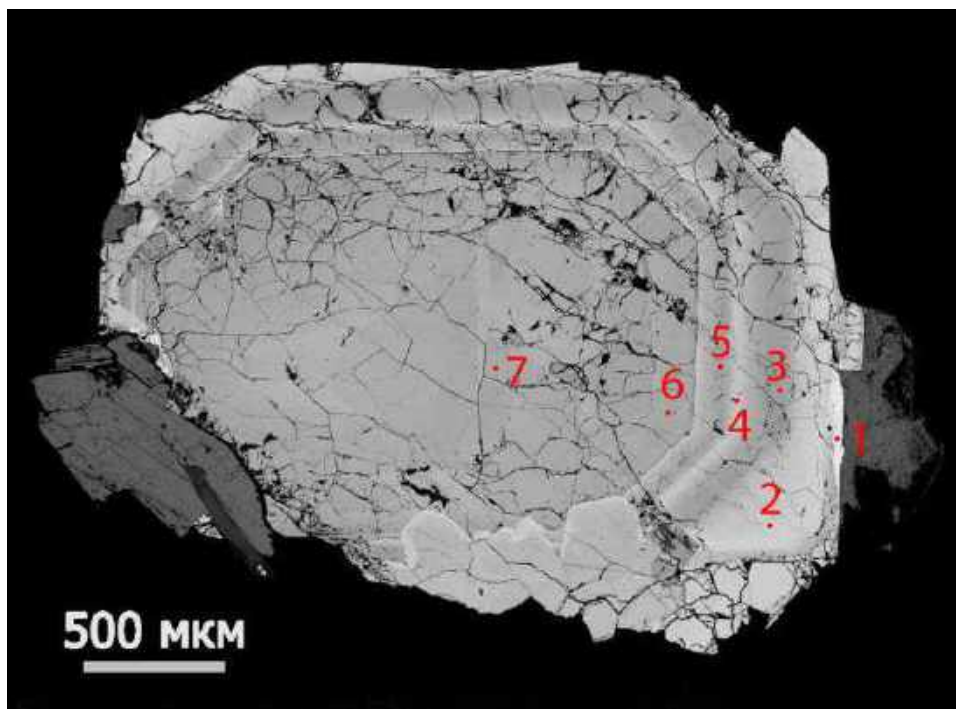


Рисунок 105. BSE-изображение зонального *REE*-содержащего везувиана из Ковдорского массива, красными кружками обозначены точки анализов, приведенных в [приложении 3.10.1](#).

3.9.3. Термогравиметрия и дифференциальная сканирующая калориметрия

Манаевит-(Ce) демонстрирует аномальную для МГВ 2-х этапную потерю массы (рисунок 106), также наблюдаемую в эпитаксиальном Si-дефицитном В-содержащем везувиане, описанном в работе (Panikorovskii et al. 2016). Первый этап потери массы (-1.87 мас. %) в интервале температур 300–600 °С, вероятно, соответствует потере $(\text{H}_2\text{O})_4^{4-}$ групп (Rivas-Mercury et al. 2008). Второй этап потери массы сопровождается эндотермическим пиком при температуре 1018 °С (-4.24 мас. %) и отвечает потере OH^- групп в позициях кислорода O10 и O11 (Karwowski et al. 1996; Źabiński et al. 1996) и неструктурированной воды, связанной с вакансиями в позициях X3 либо присутствующей в метамиктных блоках.

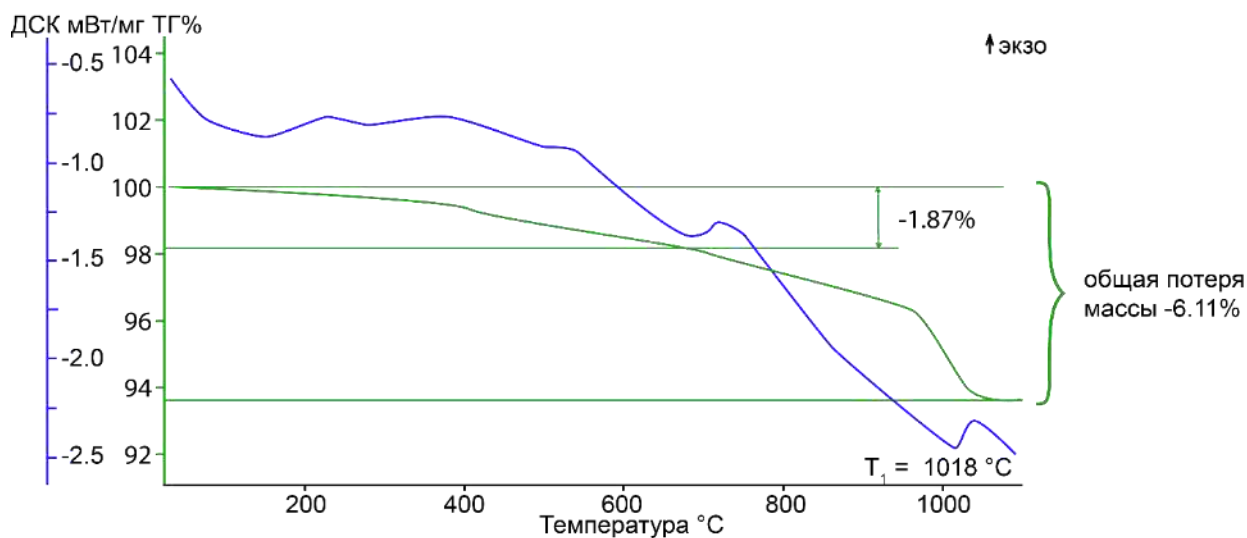


Рисунок 106. Кривые термогравиметрии (зеленая линия, мас. %) и дифференциальной сканирующей калориметрии (синяя линия) манаевита-(Ce).

3.9.4. CHN анализ

Согласно данным анализа в химическом составе манаевита-Ce содержатся 1.57(5) мас. % CO_2 и 5.8(1) мас. % H_2O , поскольку материал для исследований содержал большое количество микровключений кальцита, карбонат-анион был ассоциирован с этими включениями.

3.9.5. Инфракрасная спектроскопия

Манаевит-(Ce) имеет весьма характерный ИК спектр (рисунок 107), в котором, помимо валентных колебаний O–H связей (пики при 3620, 3430 и 3200 cm^{-1}), наблюдается пик при 1630 cm^{-1} , характерный для деформационных колебаний H–O–H связей в молекулах воды. Следует также отметить сложность спектра в области как валентных, так и деформационных колебаний Si–O связей, поскольку часть кремния в тетраэдрах замещена алюминием.

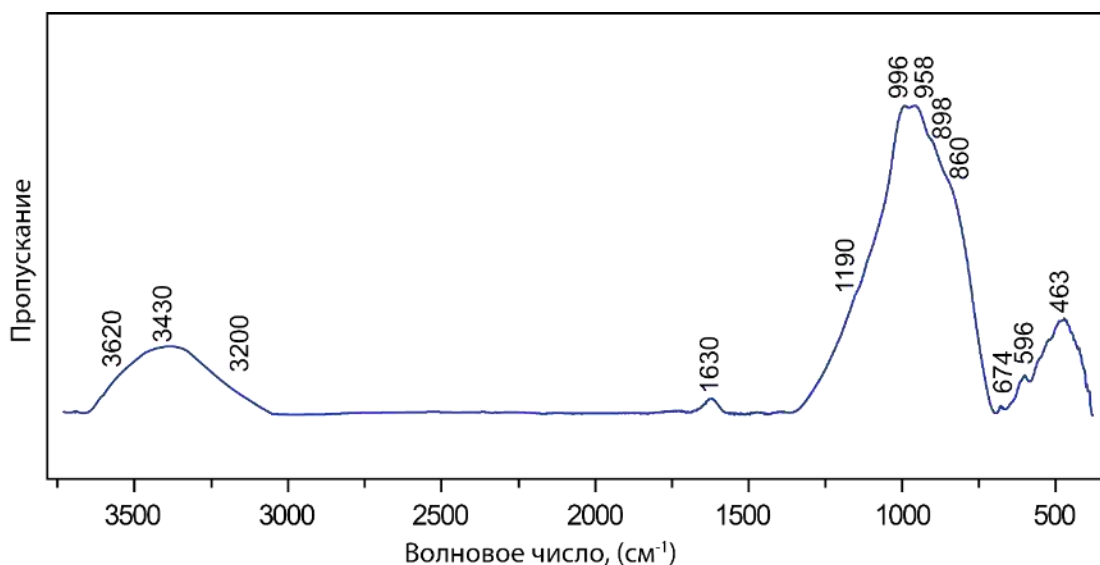


Рисунок 107. Инфракрасный спектр манаевита-(Ce).

3.9.6. Твёрдотельный ядерный магнитный резонанс

Спектр твёрдотельного ЯМР ^{27}Al манаевита-(Ce) (рисунок 108А) индивидуален и содержит два пика различной полуширины, находящихся в районе 59.9 и 1.66 мд. Широкий пик в районе 1.66 мд отнесён к $^{\text{VI}}\text{Al}$ в Y2 и Y3 позициях (Phillips et al. 1987). Узкий интенсивный пик при 59.90 мд может быть отнесен к $^{\text{IV}}\text{Al}$ (Singh et al. 2005; Panikorovskii et al. 2017e). Интегральные интенсивности пиков ($^{\text{IV}}\text{Al}$: $^{\text{VI}}\text{Al}$) в процентном выражении соотносятся как 46% к 54%, что соответствует ~ 2 к/ф Al в тетраэдрической координации.

Спектр ^{139}La (рисунок 108Б) представлен широким пиком с химическим сдвигом - 603 мд, соответствующим La^{3+} (в X3 позиции, согласно структурным данным).

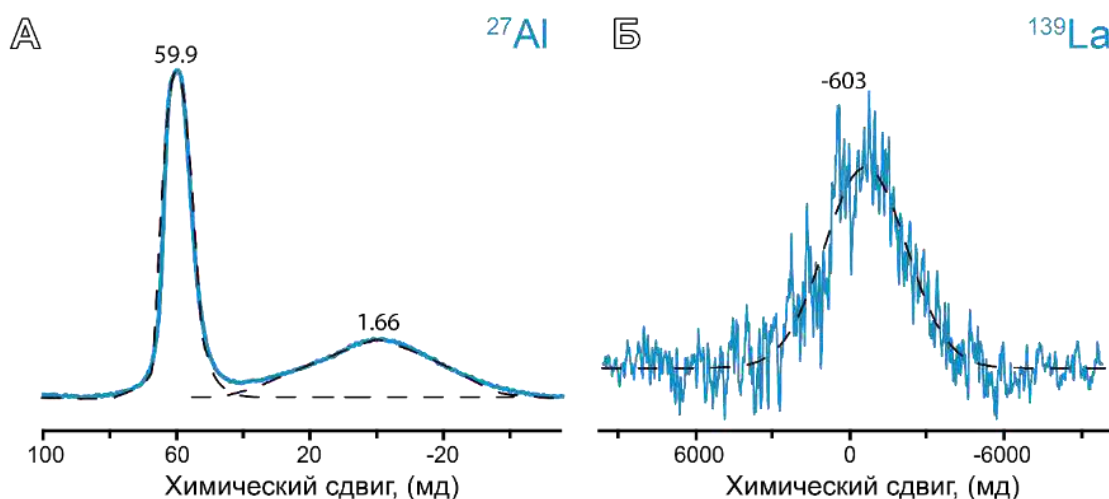


Рисунок 108. Спектры твёрдотельного ЯМР манаевита-(Ce) на ядрах ^{27}Al (А) и ^{139}La (Б). Пунктирной линией показаны аппроксимирующие кривые.

3.9.7. Порошковая рентгенография

Рентгенограмма манаевита-(Ce) приведена на (рисунок 109). Уточнённые параметры элементарной ячейки $a = 15.7957(5) \text{ \AA}$, $c = 11.9180(5) \text{ \AA}$ меньше, чем по данным РСА: $a = 15.925(1)$, $c = 11.966(1) \text{ \AA}$ в силу сильной зональности изученных кристаллов в отношении Al, Mg и Ti. Повышенные значения ПЭЯ манаевита-(Ce) по сравнению с обычными для МГВ значениями $a \sim 15.55$, $b = 11.80 \text{ \AA}$ обусловлены вхождением магния и титана вместо алюминия в октаэдрические Y2 и Y3 позиции. Данные об интенсивности, положении линий и их hkl индексах приведены в [приложении 3.10.2](#).

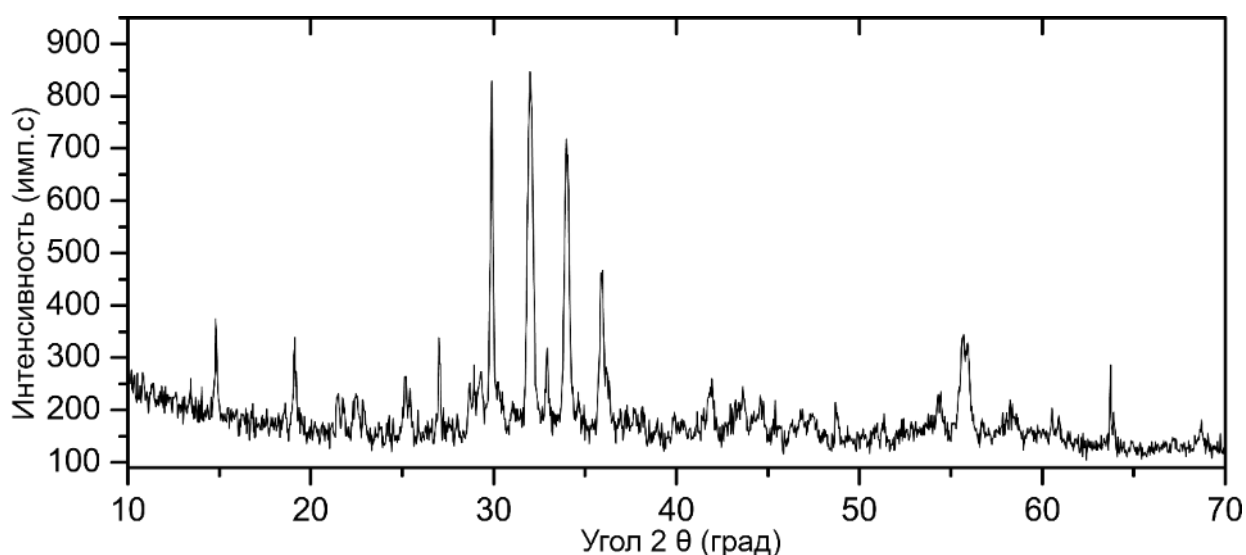


Рисунок 109. Порошковая рентгенограмма манаевита-(Ce).

3.9.8. Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровский спектр манаевита-(Ce) (рисунок 110) может быть разложен на четыре симметричных дублета. Сверхтонкие параметры (изомерный сдвиг, квадрупольное расщепление, ширина линии и площадь) для наблюдаемых дублетов приведены в таблице 16. В соответствии с литературными данными (Русаков и др. 2006; Groat et al. 2013) все железо в манаевите-(Ce) занимает октаэдрические Y2 и Y3 позиции. Соотношение $Y^2(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}) : Y^3(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$, составившее 0.28 : 0.72, а также отсутствие железа с координацией 5 находится в согласии с данными рентгеноструктурного анализа.

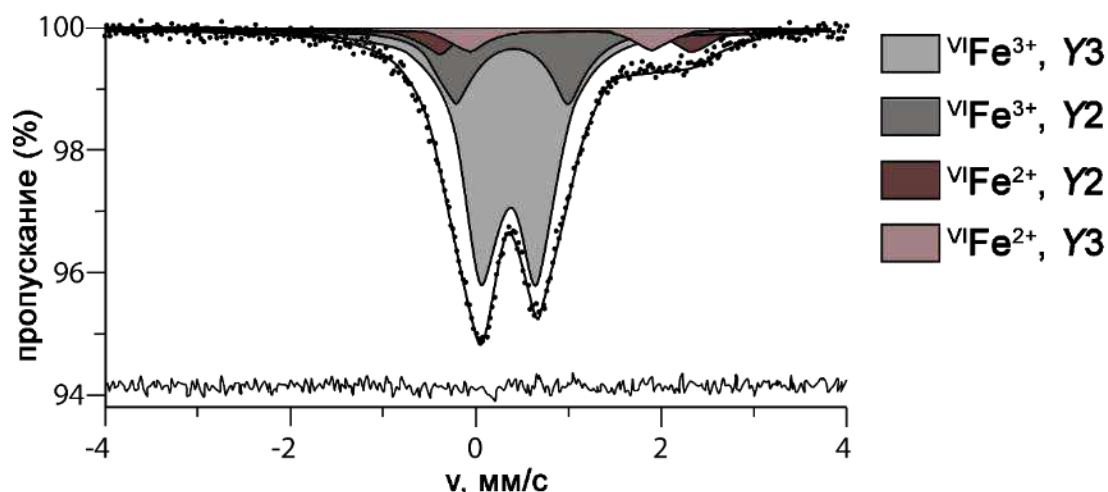


Рисунок 110. Мёссбауэровский спектр манаевита-(Ce).

Таблица 16. Значения сверхтонких параметров парциальных спектров ядер ^{57}Fe для манаевита-(Ce).

Квадрупольное расщепление, (мм/с)	Изомерный сдвиг, (мм/с)	Ширина линии, (мм/с)	Площадь, (%)	Интерпретация
0.366 ± 0.003	0.300 ± 0.003	0.487 ± 0.007	66.2 ± 1.0	$^{VI}\text{Fe}^{3+}$ в Y3
0.399 ± 0.006	0.613 ± 0.007		21.0 ± 0.9	$^{VI}\text{Fe}^{3+}$ в Y2
0.925 ± 0.026	0.984 ± 0.026		6.1 ± 0.5	$^{VI}\text{Fe}^{2+}$ в Y3
1.119 ± 0.005	1.380 ± 0.018		6.8 ± 0.6	$^{VI}\text{Fe}^{2+}$ в Y2

3.9.9. Рентгеноструктурный анализ

Структура манаевита-(Ce) была уточнена в пространственной группе $P4/nnc$ до фактора сходимости $R_1 = 0.035$ для 1527 независимых рефлексов с интенсивностью $|F_o| \geq 4\sigma_F$ (приложении 3.10.3). В процессе проверки массива данных был обнаружен лишь 1 рефлекс с низкой интенсивностью, нарушающий правила погасания для данной пространственной группы $P4/nnc$. Несмотря на увеличенные параметры элементарной ячейки: $a = 15.9247(13)$, $b = 11.9661(10)$ Å), – структура манаевита-(Ce) (рисунок 111) не имеет существенных различий с таковой везувиана.

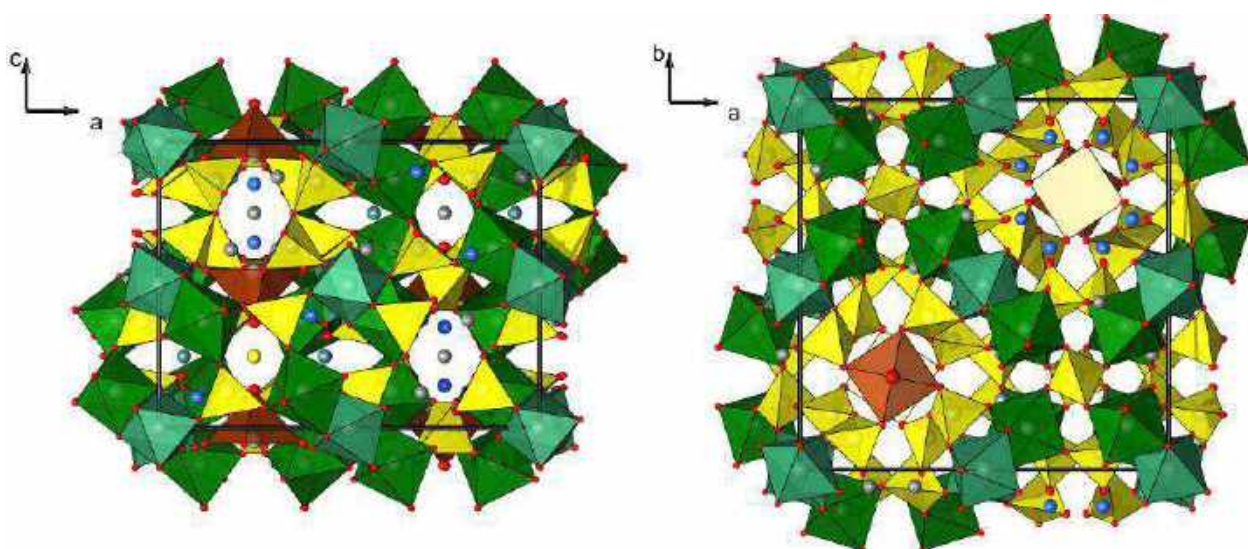


Рисунок 111. Проекция структуры манаевита-(Ce) вдоль осей b (слева) и c (справа). Тетраэдры Z показаны жёлтым цветом; октаэдры $Y2$ и $Y3$ – зелёным, пятивершинники $Y1$ – оранжевым. Красным цветом выделены атомы O , серым ($X1, X2$) – Ca , голубым ($X3$ и $X4$) – REE (включая доминантные позиции). Жёлтые и зелёные сферы обозначают низкокзаселённые позиции серы $T1$ и алюминия $T2$. Границы элементарной ячейки показаны черными линиями.

При уточнении структуры с фиксированно полной заселённостью позиций катионов Z -группы значения фактора сходимости увеличились до $R_1 = 0.05$ и значительно возросли факторы тепловых колебаний $Z1$ и $Z2$ позиций. Значение фактора рассеяния для $Z1$ позиции составило $8.40 e^-$, что, вкуче с существенно увеличенной длиной $\langle Z1-O \rangle$ связи 1.718 \AA , соответствует 40% вакансии. Существующие вакансии, согласно данным химического анализа, заняты H_4O_4 -кластерами по схеме $SiO_4^{4-} \leftrightarrow [H_4O_4]^{4-}$ (Galuskin 2005). Следует ещё раз отметить, что изоморфизм такого типа распространён в МГВ с низкотемпературным ($200-300 \text{ }^\circ\text{C}$) генезисом (Galuskin et al. 2003a, 2003b). Для позиций $Z2$ и $Z3$ также наблюдался недостаток кремния, рассеивающие факторы этих позиций составили 10.50 и $12.04 e^-$, соответственно. Средняя длина $\langle Z2-O \rangle$ и $\langle Z3-O \rangle$ связей составила 1.691 и 1.644 \AA , соответственно, что хорошо согласуется с уточнённой заселённостью этих позиций: $Si_{0.75}$ и $Si_{0.86}$. Поскольку изоморфизм гидрогранатового типа, $SiO_4^{4-} \leftrightarrow [H_4O_4]^{4-}$, невозможен для силикатных диортогрупп, дефицит кремния в $Z3$ позиции наиболее удовлетворительно объясняется внедрением Al^{3+} в эту позицию, что подтверждается данными твёрдотельного ЯМР (рисунок 108A). Таким образом, финальная заселённость $Z3$ позиции составила $(Si_{0.75}Al_{0.25})_{1.00}$.

Позиции $X1$ и $X2$ с координацией 7-8 заняты исключительно атомами Ca , в то время как в наиболее крупную по полиэдрическому объёму позицию $X3$ могут входить такие трехвалентные REE и Bi (Fitzgerald et al. 1987; Hålenius et al. 2013). Уточнённая

заселённость X3 позиции (рисунок 112), $\text{Ce}_{0.44}\text{Ca}_{0.36}\square_{0.20}$, находится в хорошем согласии с уточнённым фактором рассеяния $32.72 e^-$, длиной $\langle X3-O \rangle$ связи 2.584 \AA и данными твёрдотельного ЯМР на ядрах ^{139}La (рисунок 108Б). Редкоземельные элементы также могут частично входить в X4 позицию, уточнённая заселённость которой составила $\text{Ca}_{0.74}\text{Ce}_{0.26}$. Образование вакансий в позиции X3 связано с внедрением катионов Th^{4+} и REE^{3+} в структуру манаевита-(Ce) путём замещений: $2\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow \text{Th}^{4+} \square$; $3\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow 2\text{REE}^{3+} \square$.

В структуре манаевита-(Ce) магний доминирует в Y1 и Y3 позициях. Для тетрагонально-пирамидальной позиции Y1 фактор рассеяния составил $6.0 e^-$, что соответствует половинной заселённости этой позиции $\text{Mg}_{0.50}$ (приложение 3.10.4). Октаэдры Y2 и Y3 имеют значительно увеличенную по сравнению с остальными МГВ среднюю длину связей $\langle Y2-O \rangle$ и $\langle Y3-O \rangle$, составившую 1.976 и 2.019 \AA , соответственно. Для сравнения, длина аналогичных связей для везувиана из скарнов Везувия (Panikogovskii et al. 2017d) лежит в пределах $1.895\text{--}1.896 \text{ \AA}$ для $\langle Y2-O \rangle$ и $1.961\text{--}1.966 \text{ \AA}$ для $\langle Y3-O \rangle$ (приложение 3.10.5). Уточненные факторы рассеяния составили 14.66 и $15.78 e^-$, что соответствует заселённости $[(\text{Al}, \text{Mg})_{0.82}(\text{Fe}, \text{Ti})_{0.18}]_{1.00}$ и $[(\text{Mg}, \text{Al})_{0.73}(\text{Fe}, \text{Ti})_{0.27}]_{1.00}$ для Y2 и Y3 позиций, соответственно.

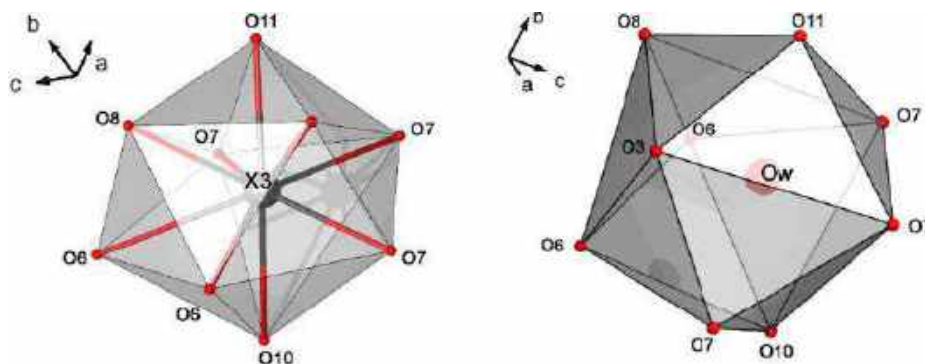
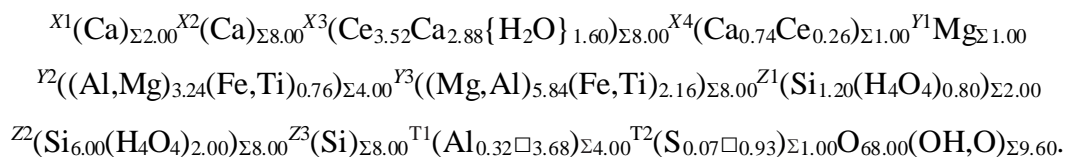


Рисунок 112. Локальная координация X3 позиции и окружение позиции Ow.

Дополнительные позиции T1 и T2 частично заселены атомами Al^{3+} и S^{6+} , соответственно, их уточнённая заселённость составила $\text{Al}_{0.08}$ и $\text{S}_{0.07}$. Согласно нашим данным фотоэлектронной спектроскопии для S2p уровня, сера в структуре везувиана занимает позицию в центре T2 треугольников.

Рядом с позицией X3 (расстояние X3-Ow составило 0.35 \AA) была локализована позиция молекулярной воды Ow (рисунке 112), уточнённая заселённость которой составила $\text{Ow}_{0.20}$. Таким образом, позиция Ow оказывается заселённой только в том случае, когда позиция X3 вакантна. Присутствие молекулярной воды в структуре манаевита-(Ce) подтверждается данными ТГ/ДСК и CHN-анализов и соответствующим пика в ИК-спектре.

Общая кристаллохимическая формула манаевита-(Ce) с учетом данных твёрдотельного ЯМР, а также инфракрасной спектроскопии, может быть записана следующим образом:



3.10. Миланридерит

Внедрение в структуру везувиана редкоземельных элементов по схеме $X^3\text{Ca}^{2+} + Y^3\text{Al}^{3+} \leftrightarrow X^3\text{REE}^{3+} + Y^3\text{Mg}^{2+}$ приводит к доминированию магния в позиции Y3 в то время как X3 позиция остается Ca-доминантной (Chukanov et al. 2019).

3.10.2. Нахождение и физические свойства

Миланридерит был впервые найден в якобит-гаусманнитовой руде месторождения Комбат, расположенного в районе Хрутфонтейн, регион Ойозондьюпа, Северная Намибия. Минеральный комплекс, включающий миланридерит, образован гидротермальным и метасоматическим замещением и заполнением трещиноватости доломитов верхнего протерозоя Гюттенбергской свиты полиминеральными агрегатами, содержащих Mn-обогащенную шпинель, кальцит, доломит, баритом, а также аксессуарные компоненты, включая различные оксихлориды свинца (Innes and Chaplin 1986).

Миланридерит встречается в виде темно-коричнево-красных дипирамидальных кристаллов до 3 мм в поперечнике, вкрапленных в гранулированные барит-кальцит-якобит-гаусманнитовые породы с подчиненным количеством глаукохроита и самородной меди (рисунки 113А,Б). Основная кристаллическая форма - {111}, а второстепенные формы (наблюдаемые на некоторых кристаллах) - {001}, {110} и {100}. Исходя из морфологических особенностей, можно сделать вывод, что миланридерит является самым ранним минералом в этой ассоциации, тогда как самородная медь относится к поздней стадии минералообразования.

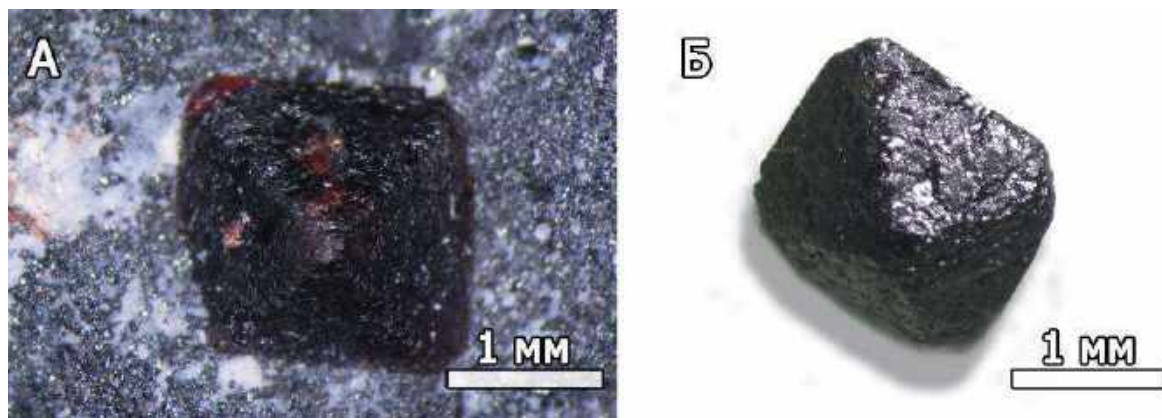


Рисунок 113. Изображение дипирамидального кристалла миланридерита в барит-кальцит-якобсит-гаусманнитовой породе (а), отдельный кристалл миланридерита (б).

Миланридерит хрупок, твердость по Моосу 6. Плотность, измеренная гидростатическим взвешиванием, составляет 3.53 (2) г/см³. Плотность, рассчитанная по эмпирической формуле и параметрам элементарной ячейки, составляет 3.547 г/см³.

Миланридерит является оптически одноосным (-), $n_o = 1.744$ (3), $n_e = 1,737$ (3) (589 нм). Минерал демонстрирует плеохроизм от коричневатого-розового (О) до почти бесцветного (Е).

3.10.3. Химический состав

Эмпирическая формула миланридерита, рассчитанная на 78 атомов О может быть записана как:

$[Ca_{16.48}(La_{0.84}Y_{0.67}Ce_{0.16}Nd_{0.24}Pr_{0.06})Na_{0.47}]_{\Sigma 18.92}(Al_{5.92}Mg_{4.22}Fe^{3+}_{2.34}Mn^{3+}_{0.55})_{\Sigma 13.03}Si_{17.95}O_{68.04}(OH)_{9.96}$, что отвечает упрощённой формуле $(Ca,REE)_{19}Fe^{3+}Al_4(Mg,Al,Fe^{3+})_8Si_{18}O_{68}(OH,O)_{10}$. Химический состав миланридерита приведен в [приложении 3.11.1](#).

3.10.4. Инфракрасная спектроскопия

ИК-спектр миланридерита (рисунок 114) содержит полосы валентных колебаний О – Н (в диапазоне от 3000 до 3700 см⁻¹), сильные полосы валентных колебаний Si – О групп SiO₄ и Si₂O₇ (диапазон от 860 до 1080 см⁻¹), а также моды смешанной решетки с изгибами Si – О – Si и О – Si – О и колебаниями М – О (М = Al, Mg, Fe³⁺) (полосы со значениями менее 660 см⁻¹). Плечо при 805 см⁻¹ относится к деформационным колебаниям М···О–Н. Отсутствие полос поглощения в диапазоне 1100 - 1500 см⁻¹ свидетельствует об отсутствии борсодержащих групп.

Полосы O – H-валентных колебаний при 3670, 3629, 3567 и 3200 см^{-1} соответствуют полосам A, B, D и J соответственно, согласно работе (Groat et al. 1995b). Полоса при 3320 см^{-1} не имеет аналогов среди полос O-H-растяжения, обсужденных Groat et al. (1995) и является характерной чертой миланридерита.

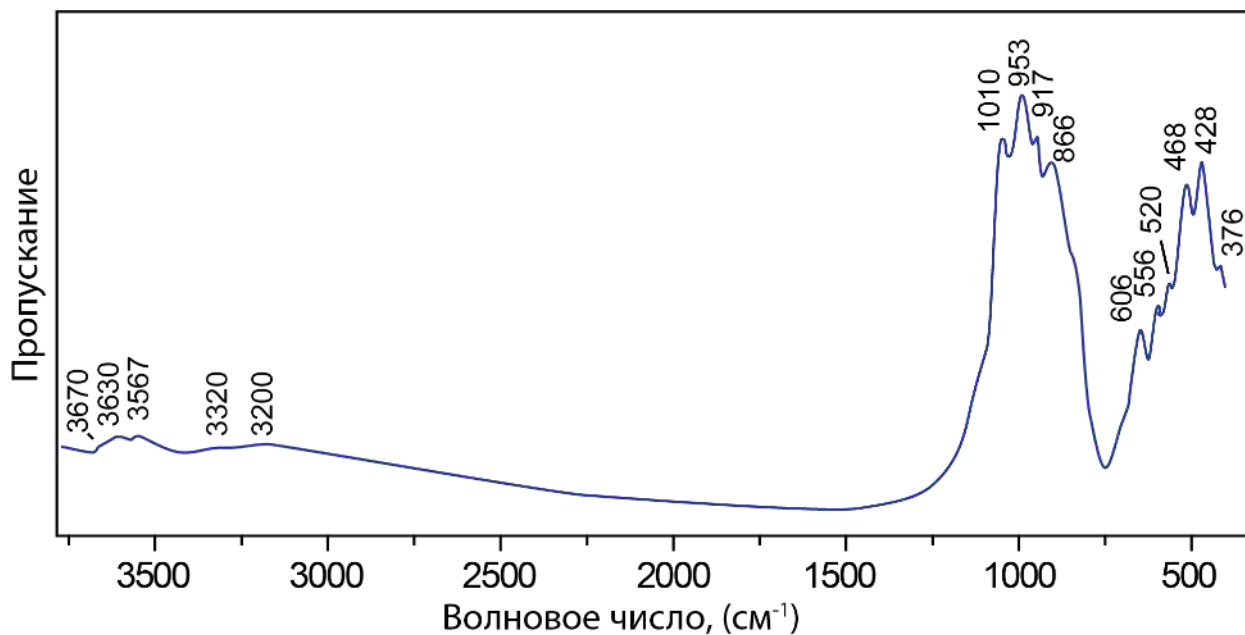


Рисунок 114. Инфракрасный спектр миланридерита.

3.10.5. Мёссбауэровская спектроскопия.

Мёссбауэровский спектр миланридерита (рисунок 115) может быть аппроксимирован одним симметричным квадрупольным дублетом с параметрами изомерного сдвига 0.363(3) мм/с и величиной квадрупольного расщепления 0.513(4) мм/с, а также шириной линии 0.461(8) мм/с. Данные сверхтонких параметров спектра соответствуют трёхвалентному железу с координацией 5 и 6.

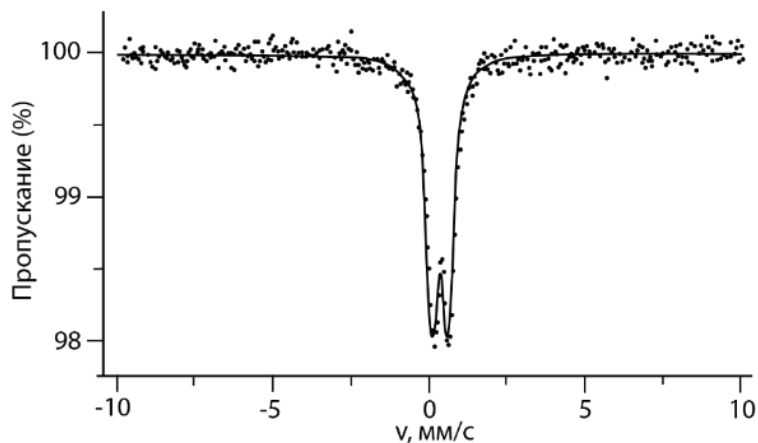


Рисунок 115. Мёссбауэровский спектр миланридерита.

3.10.6. Порошковая рентгенография

Уточненные параметры элементарной ячейки составили $a = 15.679(2)$, $c = 11.888(3)$ Å, $V = 2922(2)$ Å³, данные об интенсивностях, положений линий и их hkl индексах приведены в [приложении 3.11.2](#).

3.10.7. Рентгеноструктурный анализ

Кристаллическая структура миланридерита была уточнена до $R_1 = 0.027$ в пространственной группе $P4/nnc$ (было обнаружено только 49 слабых отражений, нарушающих условия погасаний для данной пространственной группы) для 1684 независимых рефлексов с интенсивностью $|F_o| \geq 4\sigma_F$ ([приложение 3.11.3](#)). Конечные координаты атомов и уточненные заселенности позиций приведены в [приложении 3.11.4](#). Длины связей приведены в [приложении 3.11.5](#). Ввиду значительной примеси атомов Y, при уточнении структуры средний атомный номер для РЗЭ был принят равным 51.

Средние расстояния $\langle \text{Si} - \text{O} \rangle$ лежат в диапазоне 1.631 – 1.664 Å, что отвечает заселенности позиций Z1, Z2, Z3 исключительно атомами кремния. Валентные суммы связей (BVS) для Z-позиций составляют 3.88, 3.77 и 3.99 валентных единиц, что также указывает на отсутствие замещения гидрогранатового типа. Позиции X2 и X4 заняты только атомами Ca, а позиции X1 (BVS 2.16) и X3 (BVS 2.20) содержат примеси REE^{3+} , уточненная заселенность позиции X3 составила $\text{Ca}_{0.78}\text{REE}_{0.22}$. Редкоземельные элементы и натрий также занимают позицию X1, её уточнённая заселенность составила $\text{Ca}_{0.75}\text{Na}_{0.15}\text{REE}_{0.10}$.

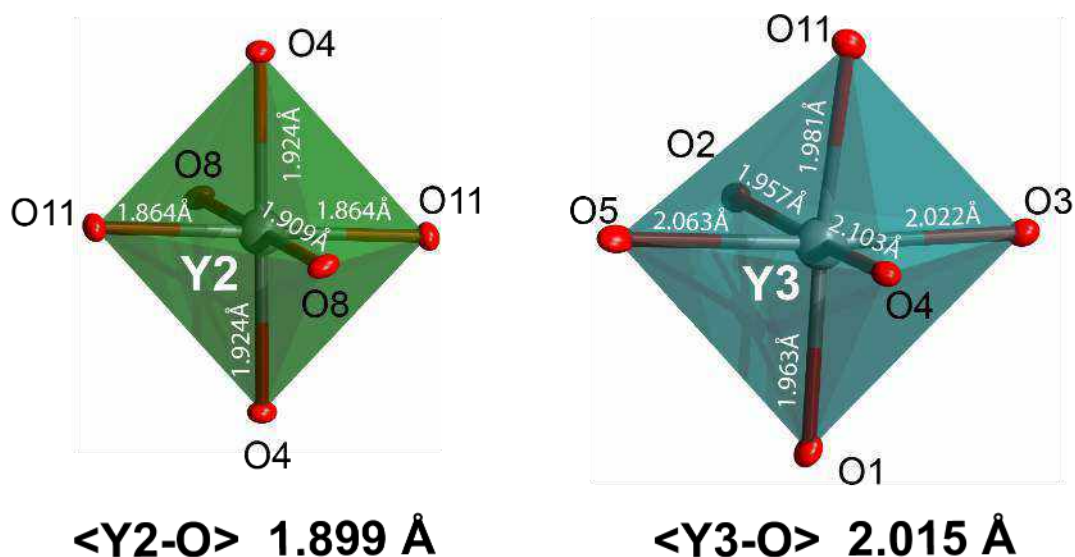


Рисунок 116. Локальное окружение октаэдрических позиций Y2 и Y3 в кристаллической структуре миланридерита.

В кристаллической структуре миланридерита магний преобладает над алюминием в позиции Y3, что подтверждается средними длинами связи $\langle Y3 - O \rangle 2,015 \text{ \AA}$. Для сравнения, соответствующие средние расстояния для двух образцов везувиана из типового месторождения, (вулкана Везувий в Кампании, Италия), составляют 1.966 и 1.961 \AA (Panikorovskii et al. 2017d).

Факторы рассеяния для позиций Y2 (BVS 3.04) и Y3 составляют 13 и 14.94 e^- , что согласуется с их уточненными заселенностями $(Al)_{1.00}$ для позиции Y2 и $(Mg_{0.56}Al_{0.25}Fe^{3+}_{0.19})_{1.00}$ для позиции Y3 (рисунок 116). Заселенности позиций Y2 и Y3 также согласуются со значениями локального баланса валентностей Y3 (2.54 в.у. для Mg в Y3 и 2.27 в.у для Al в Y3). Низкие значения BVS, равные 1.79, 1.22 и 1.31 валентных усилий, наблюдаемые для позиций O7, O10 и O11, соответственно, указывают на их участие в системе водородных связей.

Глава 4. Механизмы кооперативной кристаллохимической адаптации структуры везувиана как основа её гомеостаза

Кристаллическая структура МГВ в терминах модулярного подхода (Ferraris et al. 2014) может быть представлена как состоящая из достаточно жёстких модулей структуры гроссуляра, соединённых с «везувиановыми» модулями через общие вершины Y_2 октаэдра (рисунок 117). Упорядочение катионов канальных позиций в «везувиановых» модулях в низкосимметричных разновидностях МГВ ведет к изменению объёма соответствующих полиэдров и компенсируется путём кооперативной кристаллохимической адаптации, – другими словами, вызывает изменение полиэдрического объёма октаэдрических (и не только) позиций гранатового модуля.

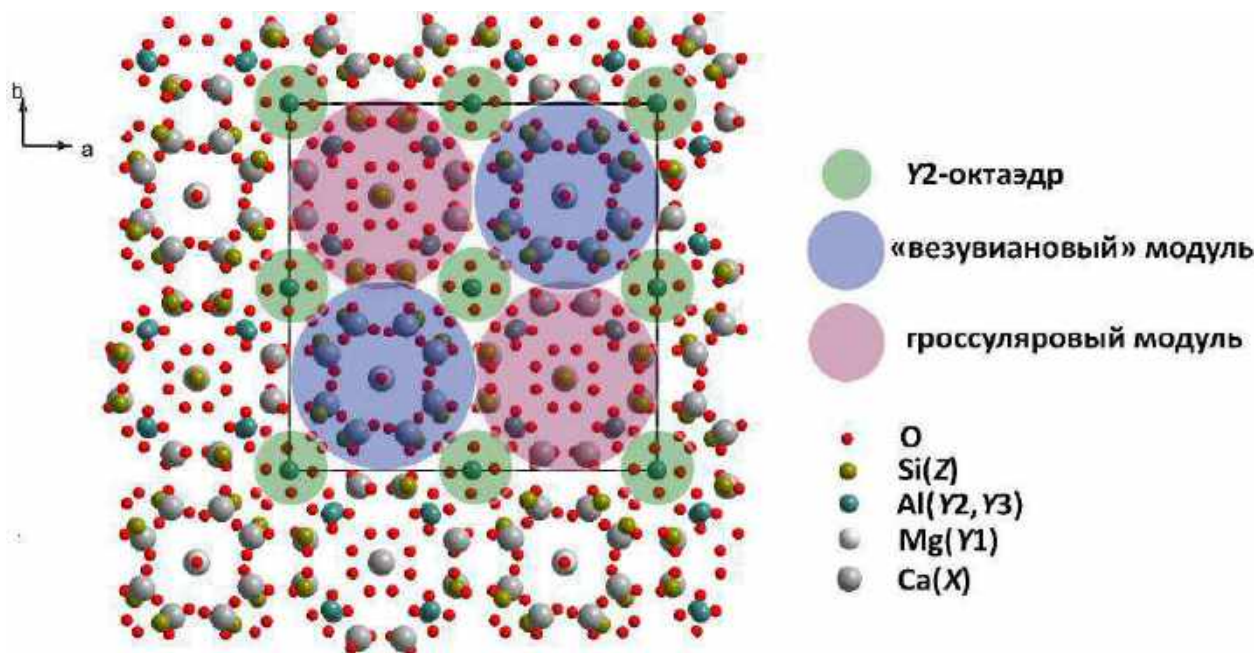


Рисунок 117. Проекция кристаллической структуры магнезиовезувиана вдоль оси c . Условное выделение фрагментов структуры граната и «везувиановых» модулей, соединенных между собой через вершины Y_2 октаэдров.

Наличие различных механизмов адаптации кристаллической структуры МГВ к изменению химического состава является важнейшим фактором её структурной устойчивости. Другим важным следствием упомянутого механизма компенсации является наличие большого числа сложных схем изоморфизма, речь о которых пойдет подробно в этой главе. Изменение химического состава и, как следствие, структуры МГВ находит отражение в закономерном изменении их спектроскопических характеристик (ИК-спектры, ТГ/ДСК, ЯМР-спектры). Представленные в этой главе сведения об особенностях

кристаллохимии позволяют выявить корреляцию между структурной стабильностью и разнообразием минералов этой группы.

4.1. Схемы изоморфизма

Широкое распространение МГВ в различных геологических обстановках (скарны, ахтарандитовые породы, родингиты, изменённые щелочные породы, известковые сланцы, вулканогенно-осадочные породы трапповой формации) обуславливает значительное число структурных схем замещений, представленных в таблице 17.

Таблица 17. Схемы изоморфизма в структуре МГВ

Схема замещения	Ссылка
$T^1B^{3+} + YMg^{2+} + 2O^{10,11}O^{2-}$ $\leftrightarrow T^1\Box + YAl^{3+} + 2O^{10,11}(OH)^-$	(Groat et al. 1992a)
$T^2B^{3+} + 2O^{10,11}O^{2-} \leftrightarrow T^2\Box + O^{10,11}(OH)^-$	(Groat et al. 1992a)
$Z^{1,2}(SiO_4)^{4-} \leftrightarrow Z^{1,2}(H_4O_4)^{4-}$	(Galuskin et al. 2003b)
$Y^2Mg^{2+} + Y^3Ti^{4+} \leftrightarrow Y^2Al^{3+} + Y^3Al^{3+}$	(Aksenov et al. 2016)
$X^{1,4}Ca^{2+} + Y^{2,3}Al^{3+} \leftrightarrow X^{1,4}Na^+ + Y^{2,3}Ti^{4+}$	(Паниковровский et al. 2016b)
$X^3Ca^{2+} + Y^{2,3}Al^{3+} \leftrightarrow X^3REE^{3+} + Y^{2,3}Mg^{2+}$	(Fitzgerald et al. 1987)
$O^{10,11}OH^- \leftrightarrow O^{10,11}F^-$	(Groat et al. 1992b)
$Y^1Mn^{3+} \leftrightarrow Y^1Fe^{3+}$	(Armbruster et al. 2002)
$O^{10}OH^- \leftrightarrow O^{10}Cl^-$	(Galuskin et al. 2005)
$Y^1Cu^{2+} + Y^{2,3}Mn^{3+} \leftrightarrow Y^1Fe^{3+} + Y^{2,3}Mg^{2+}$	(Panikorovskii et al. 2017b)
$Y^3Mg^{2+} + Y^2Al^{3+} \leftrightarrow Y^3Fe^{3+} + Y^2Mn^{2+}$	(Panikorovskii et al. 2017b)
$Y^3Al^{3+} \leftrightarrow Y^3Mn^{3+}$	(Panikorovskii et al. 2017b)
$Y^3Cr^{3+} \leftrightarrow Y^3Fe^{3+}$	(Hålenius 2000)
$X^3Bi^{3+} + Y^{2,3}Mg^{2+} \leftrightarrow X^3Ca^{2+} + Y^{2,3}Al^{3+}$	(Hålenius et al. 2013)
$X^3Pb^{2+} \leftrightarrow X^3Ca^{2+}$	(Hålenius et al. 2013)
$Y^1Al^{3+} \leftrightarrow Y^1Fe^{3+}$	(Fitzgerald et al. 1986b)
$Y^1Mn^{2+} \leftrightarrow Y^1Fe^{2+}$	(Groat, Evans 2012)
$X^3Fe^{2+} \leftrightarrow X^3Ca^{2+}$	(Groat et al. 2013)
$Z^2As^{5+} + Y^3Mg^{2+} \leftrightarrow Z^2Si^{4+} + Y^3Al^{3+}$	(Groat et al. 2013)
$Y^1Mg^{2+} + Y^3Al^{3+} \leftrightarrow Y^1Fe^{3+} + Y^3Mg^{2+}$	(Panikorovskii et al. 2017c)
$T^1Al^{3+} + Y^{1-3}Mg^{2+} + H^12\Box \leftrightarrow 2H^+ + Y^{1-3}Fe^{3+} + T^1\Box$	(Groat et al. 1994a)
$X^U, Th^{4+} + Y^Fe^{2+} \leftrightarrow X^Ca^{2+} + Y^Ti^{4+}$	(Kononova V. A. 1960; Himmelberg, Miller 1980)
$Y^Ti^{4+} + O^{10,11}O^{2-} \leftrightarrow Y^Fe^{3+} + O^{10,11}OH^-$	(Боровикова 2005)
$Z^1Si^{4+} + X^3Ca^{2+} \leftrightarrow Z^1Al^{3+} + X^3REE^{3+}$	Данная работа

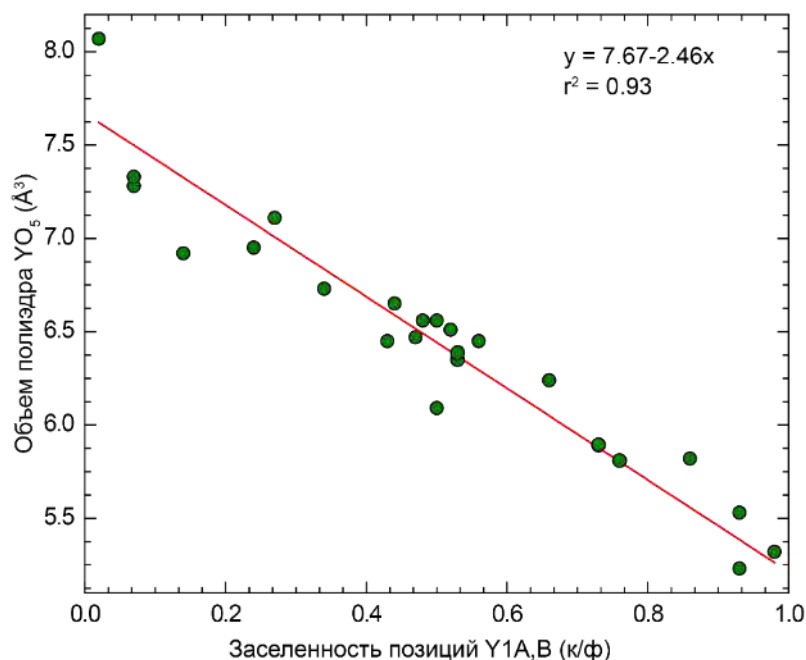


Рисунок 118. График зависимости объёма (\AA^3) пятивершинной пирамиды в структуре МГВ от степени заполнения этой позиции. По данным работ (Кривовичев и др. 2013; Паникоровский и др. 2016а; Panikorovskii et al. 2017b, 2017c, 2017a) и данным РСА для образцов везувиана из Ахматовской копи (обр. № 28975 МФ), виллюита (обр. Е.В. Галускина), ковдорского редкоземельного везувиана (обр. М.М. Моисеева), ковдорского высокожелезистого везувиана (обр. В.Н. Яковенчука), породообразующего везувиана из Питкяранты (обр. № 189/12409 МС) и из Шишимской копи (обр. №180/12292).

Предполагается, что различная температура образования минералов группы везувиана (от 250 до 800° С) приводит к различным соотношениям структурных модулей с различной симметрией и, как следствие, к различной общей симметрии минерала ($P4nc \rightarrow P4/n \rightarrow P4/nnc$). Наиболее сильно это сказывается на размере Y1A,B позиций (рисунок 118) и является причиной разнообразия её катионного заполнения. В зависимости от степени заполнения Y1 позиции, разница в объёме полиэдров может достигать более 30% (рисунок 15), что делает возможным вхождение в эту позицию следующих катионов (в порядке возрастания ионного радиуса, рисунок 119): Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} (Fitzgerald et al. 1986a; Phillips et al. 1987; Ohkawa et al. 1992; Armbruster et al. 2002; Panikorovskii et al. 2017b, 2017c, 2017a).

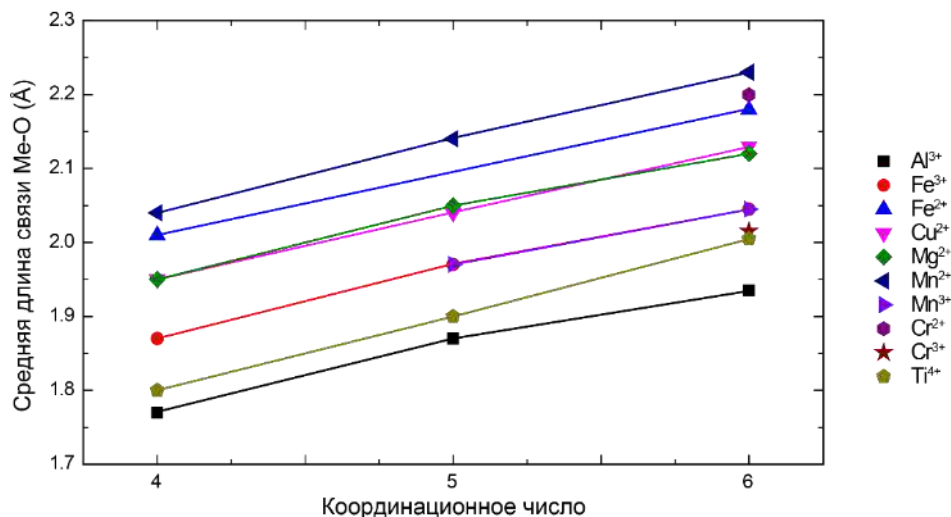


Рисунок 119. Зависимость между средней длиной связи Me–O и координационным числом катионов, занимающих Y-позиции по Шеннону (Shannon 1976).

Из десяти рассмотренных в настоящей диссертации утверждённых КНМНК ММА минералов группы везувиана, семь различаются преобладающим катионом в Y1A,B позициях, что подтверждает правильность нашего предположения. Таким образом, с учётом изложенного материала можно сформулировать первое защищаемое положение:

Ключевую роль в многообразии группы везувиана играет тетрагонально-пирамидальная позиция Y1, в которой могут доминировать Fe³⁺ (везувиан), Fe²⁺ (фторвезувиан и хонхеит), Mg²⁺ (магнезиевезувиан, виллоит), Mn³⁺ (манганвезувиан), Al³⁺ (алюмовезувиан) и Cu²⁺ (циприн).

4.2. Вхождение редкоземельных элементов в структуру везувиана

Поскольку в химическом составе МГВ наиболее стабильной является позиции Ca, то особенный интерес вызывают структурные изменения, связанные с внедрением катионов различной валентности в группу позиций X.

Параметры элементарной ячейки МГВ линейно возрастают при увеличении содержания REE, поэтому обогащённые лантаноидами образцы везувиана (в частности, из Ковдорского массива) демонстрирует значительные отклонения параметров *a* и *c* от средних для МГВ значений (рисунок 120B). Максимальное содержание редкоземельных элементов в минералах группы везувиана было зафиксировано для поздних корок манаевита-(Ce) из Ковдорского массива (>4 к/ф), для этих образцов также отмечается минимальное содержание Al (<4 к/ф) и значительное содержание Mg (> 4 к/ф). На графике состав-параметры элементарной ячейки отчетливо наблюдается ещё один тренд,

отмеченный ранее в работе (Groat et al. 1992a), который связан с увеличением количества Mg при внедрении значительного количества В в структуру МГВ.

Уточнение кристаллической структуры различных по составу и содержанию *REE* МГВ Ковдорского массива показало увеличение полиэдрического объёма ортосиликатных групп с 2.21 по 2.45 Å³, вызванное возрастанием доли Al в позициях Z1 и Z2 (заметим, что по данным (Groat et al. 1992a), алюминий не замещает кремний). Наличие в кристаллической структуре МГВ алюминия с тетраэдрической координацией подтверждается наличием соответствующего пика при 60 м.д. на ²⁷Al ЯМР-спектре (рисунок 108А). Интегральные интенсивности пиков ⁶Al и ⁴Al соотносятся как 46% к 54%, что, с учетом химического состава, означает наличие 2 атомов Al с тетраэдрической координацией в формуле МГВ. Иными словами, замещение Ca на *REE* компенсируется посредством внедрения Al в тетраэдрические позиции по схеме $Z_{1,2}Si^{4+} + X_{3,4}Ca^{2+} \leftrightarrow Z_{1,2}Al^{3+} + X_{3,4}REE^{3+}$. Одновременно с этим, часть атомов кремния в ортосиликатных тетраэдрах (Z1 и Z2) может быть частично замещена группировкой (H₄O₄)⁴⁻, что также ведет к увеличению объема ZO₄ тетраэдров (Panikorovskii et al. 2016).

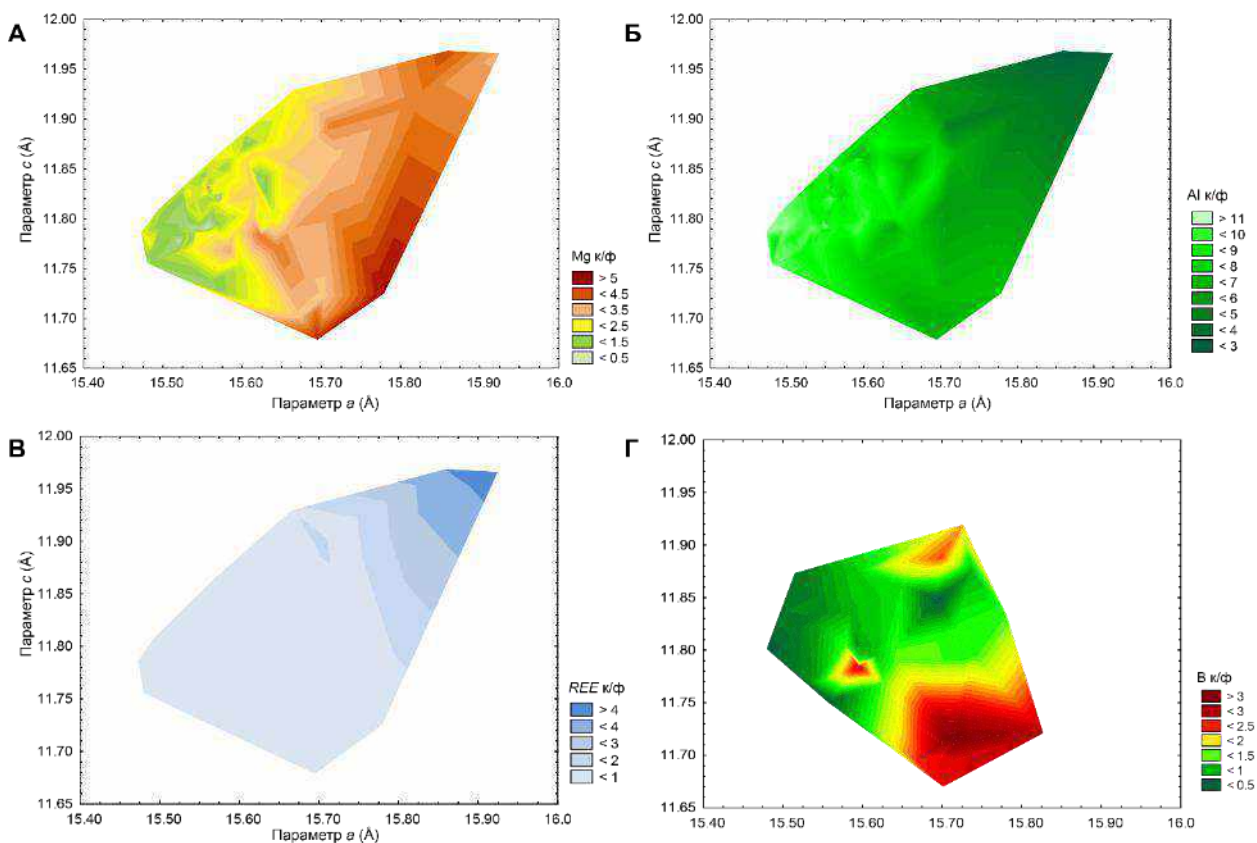


Рисунок 120. График зависимости параметров элементарной ячейки изученных МГВ от содержания алюминия (А), магния (Б), редкоземельных элементов (В), бора (Г).

Вместе с увеличением доли *REE* в составе МГВ и параметров его элементарной ячейки происходит увеличение доли магния в октаэдрических позициях Y2 и Y3, что подтверждается ростом длины связей <Y–O> и увеличением объема соответствующих полиэдров (рисунок 121). Уменьшение числа рефлексов, нарушающих правила погасаний для пространственной группы *P4/nnc* (таблица 2), и повышение симметрии *P4nc* → *P4/n* → *P4/nnc*, вероятно, связано с постепенным увеличением температуры кристаллизации МГВ (Паниковский et al. 2017).

Таким образом можно сформулировать второе защищаемое положение:

Вхождение редкоземельных элементов в позиции кальция (X3 и X4) в структуре везувиана компенсируется замещением кремния на алюминий в ортосиликатных тетраэдрах Z1O4 и Z2O4 и/или замещением алюминия на магний в октаэдрических позициях Y2 и Y3 по схемам $Z_{1,2}Si^{4+} + X_{3,4}Ca^{2+} \leftrightarrow Z_{1,2}Al^{3+} + X_{3,4}REE^{3+}$, $Y_{2,3}Al^{3+} + X_{3,4}Ca^{2+} \leftrightarrow Y_{2,3}Mg^{2+} + X_{3,4}REE^{3+}$ со значительным увеличением объема элементарной ячейки.

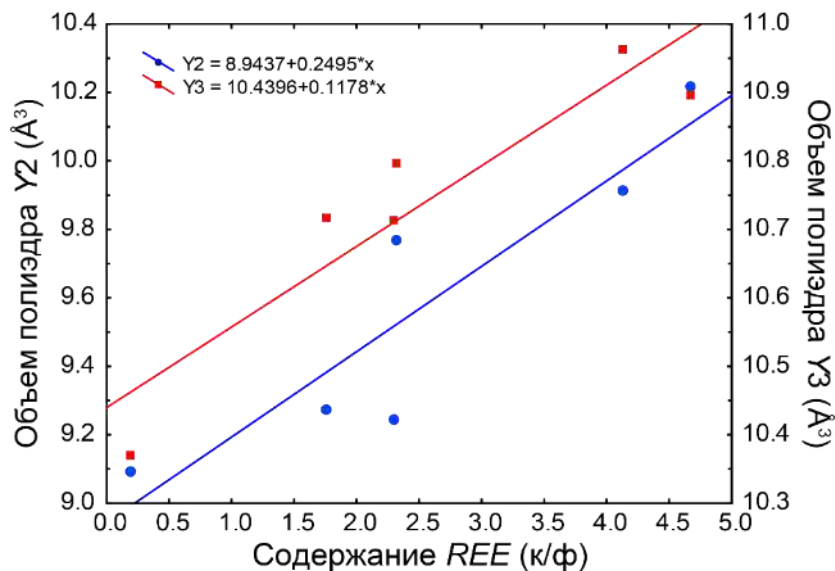


Рисунок 121. График зависимости полиэдрических объемов октаэдров Y2O6 и Y3O6 от количества *REE*.

4.3. Вхождение натрия в структуру везувиана

Натрий довольно редко входит в структуру МГВ, а его значительное содержание, наряду с таковым Ti и *REE*, отмечено в изменённых щелочных, основных или ультраосновных породах. В литературе описаны Na-содержащие МГВ во включениях жадеитовых пород в Мьянме (Nyunt et al. 2009), щелочных жилах альпийского типа долины Альчури, Пакистан (Aksenov et al. 2016). В работах (Чумаков и др. 1948; Батиева и Бельков 1984; Батиева et al. 1987) упоминается о Na-содержащем везувиане из контактовой зоны

гнейсо-амфиболитовой толщи Кейвской серии с щелочными гранитами Западно-Кейвского массива и нефелиновыми сиенитами Сахарьокского массива, кристаллохимия которого и была детально нами изучена.

Уточнение кристаллической структуры трёх образцов Na-содержащего везувиана (0.5, 0.6 и 1.3 к/ф, таблица 2) показало, что натрий селективно входит в позиции с координационным числом 8 (рисунок 122). В образцах из Западно-Кейвского массива (рисунок 123) позиции X2 (координационное число 7) и X3 (координационное число 9) полностью заняты атомами Ca. В позицию X1 входит незначительное количество натрия, – расчётная заселённость соответствует $\text{Ca}_{0.96}\text{Na}_{0.04}$ для образца МФ №979 и $\text{Ca}_{0.93}\text{Na}_{0.07}$ для образца МФ №50578. Позиция X4, находящаяся в каналах структуры, содержит значительное количество натрия: $\text{Ca}_{0.54}\text{Na}_{0.46}$ (МФ №979) и $\text{Ca}_{0.68}\text{Na}_{0.32}$ (МФ №50578); соответствующие факторы рассеяния – $15.4 e^-$ и $16.8 e^-$. В образце из Альчури (Пакистан) весь Na локализуется в позиции X1. Уточненный фактор рассеяния для этой позиции составил $16 e^-$, что соответствует заселенности $\text{Ca}_{0.55}\text{Na}_{0.45}$.

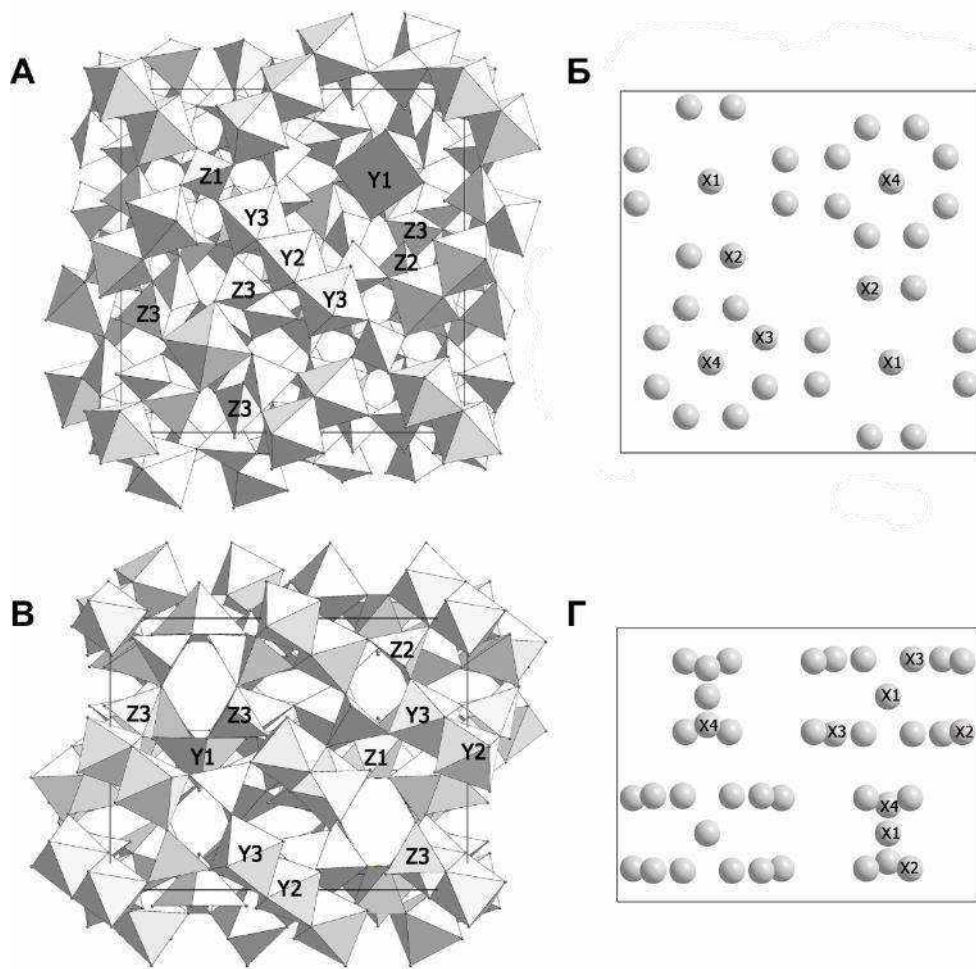


Рисунок 122. Кристаллическая структура Na-содержащего везувиана: А) проекция каркаса структуры на ось *c* Б) проекция позиций X на ось *c* В) проекция каркаса структуры на ось *a* Г) проекция позиций X на ось *a*.

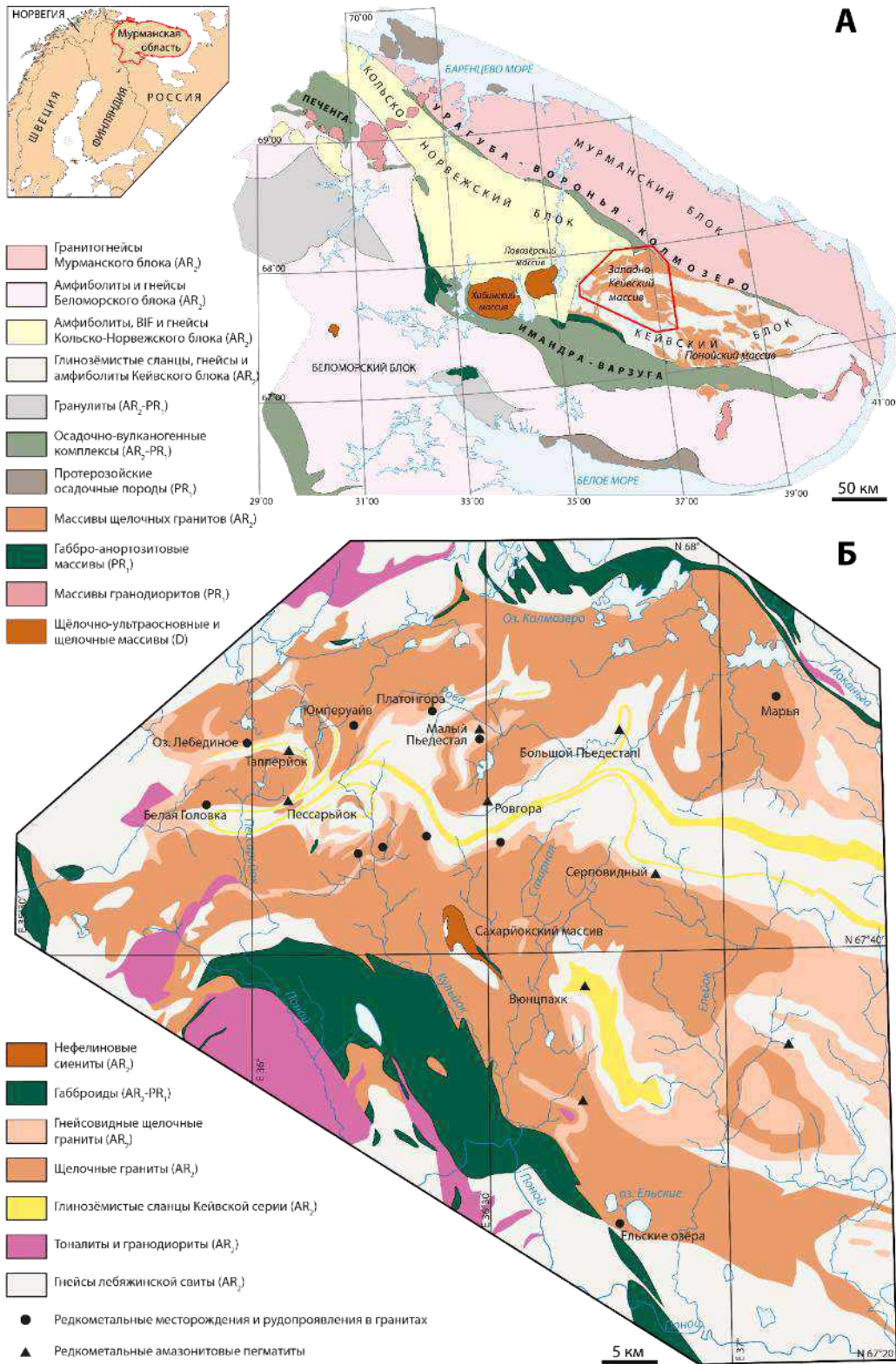


Рисунок 123. Геологическая схема Балтийского щита, А – с упрощ. по (Балаганский et al. 1996) и щелочного гранитного массива Западных Кейв, Б – с упрощ. по (Гаскельберг et al. 1978).

Данные твёрдотельного ЯМР на ядрах ^{23}Na (рисунок 46А) полностью подтверждают результаты рентгеноструктурного анализа. Наблюдаемый пик в районе -15.8 (м. д.) соответствует Na в координации 8-9 (Хуе, Stebbins 1993; Fechtelkord et al. 2001).

Согласно нашим наблюдениям, дефицит зарядов, вызванный замещением Na на Ca в позициях X1 и X4, восполняется за счет внедрения Ti в позиции Al. По статистике, все образцы с содержанием Na > 0.1 к/ф содержат значительное количество Ti, т.е. натрий внедряется по схеме $\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Na}^{+} + \text{Ti}^{4+}$ (рисунок 124, тренд 1). В свою очередь, внедрение Ti в структуру МГВ может происходить по альтернативной безнатриевой схеме: $\text{Ti}^{4+} + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+}$ (рисунок 124, тренд 2).

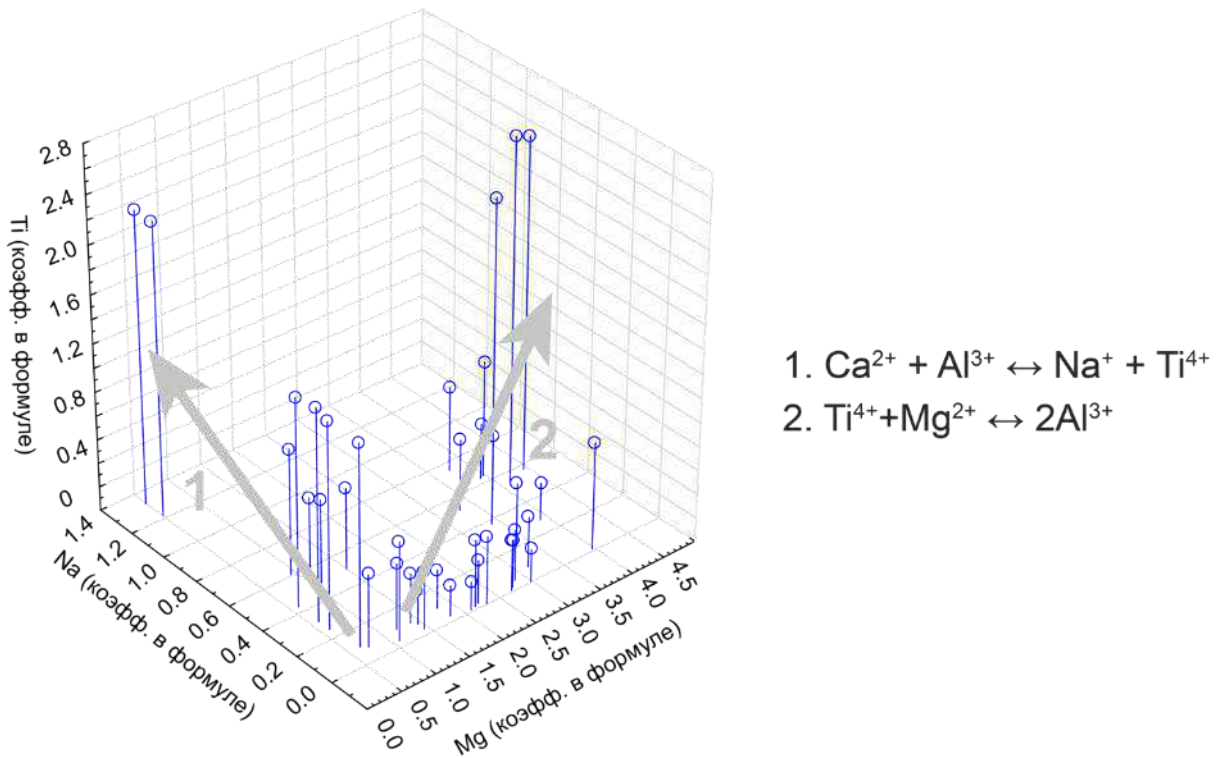


Рисунок 124. График содержаний Na, Mg и Ti в МГВ.

Везувиан в габброидах кейвской серии, метасоматически изменённых на контакте с щелочными интрузиями, сформировался за счёт клинопироксена и плагиоклаза при $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ и $2\text{--}4$ кбар (Батиева et al. 1987). Процесс образования везувиана в рассматриваемых породах может быть представлен условной реакцией:



анортит

диопсид

везувиан

«нефелин»

Ввиду высокого содержания Na и F в щелочных флюидах, часть кальция в структуре везувиана оказалась замещённой натрием по схеме $\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} = \text{Na}^{+} + \text{Ti}^{4+}$, а часть OH-групп – фтором. Натрий локализуется во внутриканальных позициях X1 и X4 структуры

минерала (рисунок 123), преимущественно концентрируясь в последней из них. Об этом же свидетельствует увеличенная средняя длина связи $\langle X4-O \rangle$, равная 2.470 Å, что обусловлено превышением атомного радиуса натрия над радиусом кальция (для сравнения, средняя длина связи $\langle X4-O \rangle$ в Cu-содержащем норвежском везувиане, в котором позиция X4 полностью заселена кальцием, составляет 2.456–2.458 Å (Паникоровский et al. 2016a)). К интересным особенностям изученных образцов также можно отнести доминирование Fe^{2+} над Fe^{3+} в позиции Y1, – в отличие от большинства изученных нами образцов из других проявлений.

Полученные данные свидетельствуют о высокой вероятности обнаружения в природе «натровезувиана» и «натрофторвезувиана», образование которых вполне возможно в условиях фенитизации высококальциевых глинозёмистых пород. Такая обстановка типична как для экзоконтактов Западно-Кейвского щёлочногранитного массива, так и для фенитизированных ксенолитов базальтов в нефелиновых сиенитах и фойдолитах Хибинского и Ловозёрского массивов.

4.4. Внедрение H_4O_4 групп в структуру везувиана

Изоморфизм гидрогранатового типа $(SiO_4)^{4-} \leftrightarrow (H_4O_4)^{4-}$ может играть значительную роль в кристаллохимии МГВ. Однако последний обзор по кристаллохимии МГВ (Groat et al. 1992a) этого не учитывает. В вышеуказанной работе имеются данные химического анализа везувиана с полуострова Севард (Аляска, США) со значительным дефицитом Si и избытком H_2O , что свидетельствует о недостаточном внимании авторов к данной проблеме. Нами проведены исследования механизма внедрения $[H_4O_4]^{4-}$ комплексов в структуру МГВ методами РСА, ТГА/ДСК, твердотельного ЯМР, ИК-спектроскопии и химического анализа. Полученные данные находятся в полном согласии с результатами исследований Е.В. Галускина и его коллег (Galuskin et al. 2003b; Galuskin 2005). В литературе данную разновидность МГВ принято называть «гидровезувианом».

Нами детально изучены образцы кремнедефицитного В-содержащего везувиана, образующего трещиноватые белые или желтоватые корки на вилюите (рисунок 60Б), расщепленные кристаллы «гидровезувиана» (рисунок 73), нарастающие на поверхность «гибшита», и определен предел теоретического замещения $(SiO_4)^{4-} \leftrightarrow (H_4O_4)^{4-}$ в структуре МГВ.

Согласно литературным данным, средняя длина связей Z–O в МГВ для полнозаселённых Z1 и Z2 позиций лежит в интервале 1.63–1.64 и 1.64–1.65 Å, соответственно (Groat et al. 1992a; Ohkawa 1994; Armbruster, Gnos 2000c, 2000a; Galuskin et al. 2003b;

Bellatreccia et al. 2005a). Для Si-дефицитного везувиана в работе (Galuskin et al. 2007b) длина связей $\langle Z1-O \rangle$ и $\langle Z2-O \rangle$ составила, соответственно, 1.687 (фактор заселенности = 0.75) и 1.660 Å (фактор заселенности = 0.84).

Среди 8-ми структурно охарактеризованных кремнедефицитных МГВ максимальный недостаток кремния (до 40%) наблюдался в позициях Z1 и Z2 (рисунок 125), а длина связей для ортосиликатных позиций $\langle Z1,2-O \rangle$ достигала 1.710 Å. При этом, уточнённая заселённость позиций силикатных диортогрупп (Z3) была близка к единице, а максимальные значения длины связей $\langle Z3-O \rangle$ не превышали 1.640 Å. Расчёт локального баланса валентностей для образца с 27 % (Z1) и 10 % (Z2) вакансий кремния в позициях составили 3.28 и 3.69 *в.е.*, соответственно (Panikorovskii et al. 2016).

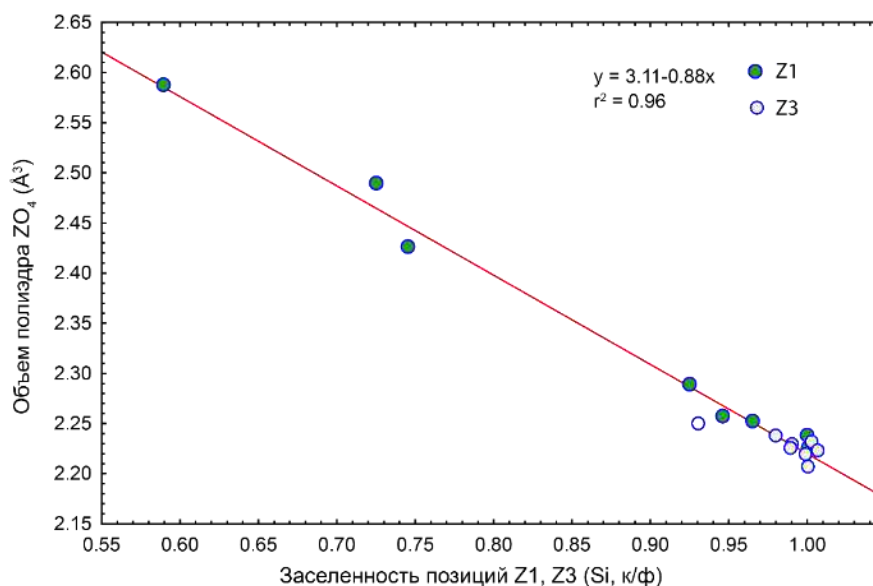


Рисунок 125. График зависимости объёма (Å³) для ортосиликатных Z1 и диортосиликатных Z3 позиций в структуре МГВ от степени их заполнения.

Термогравиметрические исследования показали потерю массы 4.30 мас. %, которая происходит в два этапа при прокаливании образца до 1200 °С (рисунок 38А). Первый этап потери массы (2.08 мас. %) соответствует выходу (H₄O₄)⁴⁻ групп, второй этап потери массы и соответствующий ему эндотермический пик при температуре 1014 °С (2.22 мас. %) отвечает потере OH⁻-групп и последующему плавлению минерала. Общее содержание воды в образце составляет 13.81 OH⁻, что превышает максимальное содержание гидроксильных позиций 9.00 OH⁻. В ¹H спектре твёрдотельного ЯМР для «гидровезувиана» наблюдается дополнительный пик (см. [раздел 3.1.6](#)) по сравнению с аналогичным спектром магнезиевезувиана (рисунок 126), который отвечает появлению дополнительной водородной позиции.

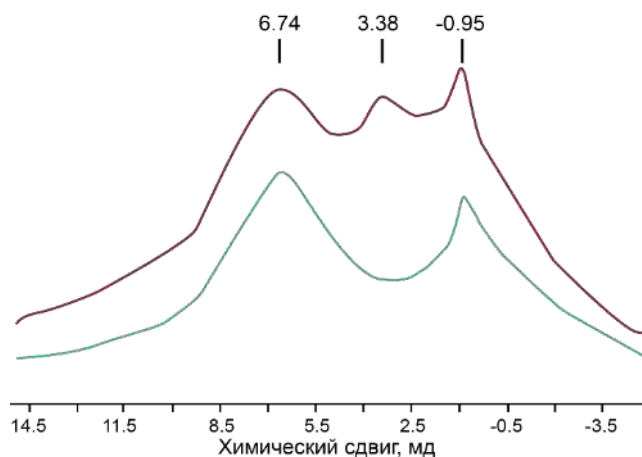


Рисунок 126. Спектр твёрдотельного ЯМР на ядрах ^1H «гидровезувиана» (красная кривая) и магнезиовезувиана (зеленая кривая) с измеренным содержанием ОН 9.11 к/ф.

Следует отметить, что существенное количество вакансий в $Z1$ и $Z2$ позициях и соответствующее увеличение объема ZO_4 тетраэдров не оказывают существенного влияния на параметры элементарной ячейки, поскольку увеличение размера $Z1$ тетраэдра компенсируется сжатием $X1$ многогранников (Са додекаэдра) вдоль оси c (рисунок 127). Для богатого фтором везувиана (Galuskin et al. 2003a) высота тетраэдра $Z1$ вдоль оси c равна 2.02 \AA , а соответствующая высота додекаэдра $X1$ равна 3.87 \AA . В нашей структуре средняя высота тетраэдра $Z1$ составляет 2.089 \AA , а соответствующая высота додекаэдра $X1$ составляет 3.812 \AA . Таким образом, размер катонных цепочек позиций $\dots Z1-X1-Z1-X1-Z1\dots$ регулируется за счет адаптации размеров $X1$ -полиэдра в ответ на изменение размера ZO_4 тетраэдра.

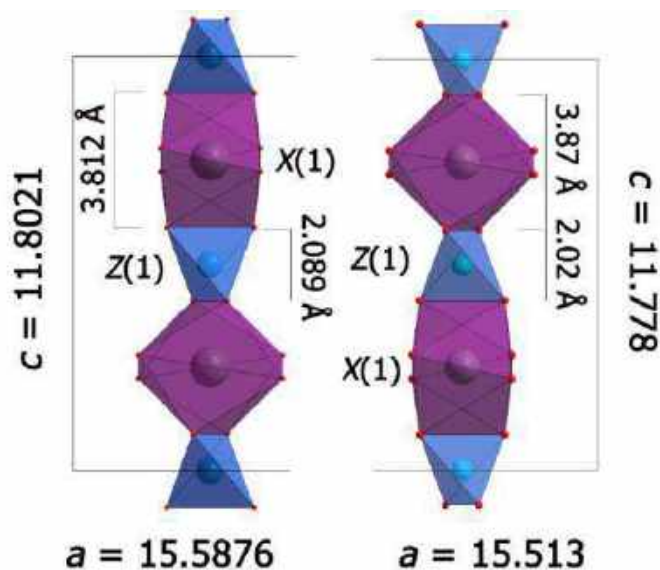


Рисунок 127. Проекция катонных цепочек позиций $Z1-X1-Z1-X1-Z1$ вдоль оси c в структуре «гидровезувиана» (слева) и F-содержащего везувиана (Galuskin et al. 2003a). Расстояния даны в Å .

Таким образом, пределом теоретического замещения $(\text{SiO}_4)^{4-} \leftrightarrow (\text{H}_4\text{O}_4)^{4-}$ в формуле МГВ является количество ортосиликатных групп, поскольку внедрение $[\text{H}_4\text{O}_4]$ -комплексов в диортосиликатные позиции Z3 должно сопровождаться образованием вакансий в канальных позициях X4.

4.5. Кооперативная адаптация X4A,B и Y3A,B пар позиций

В структуре МГВ, благодаря упорядочению катионов в позициях тетрагональной антипризмы X4A,B и тетрагональной пирамиды Y1A,B (рисунок 19), происходит изменение симметрии по схемам $P4/nnc \rightarrow P4/n$ или $P4/nnc \rightarrow P4nc$. Указанные позиции расположены в каналах структуры в последовательности Y1-X4-X4-Y1. Ввиду короткого расстояния между соседними X4 и Y1 позициями, составляющего около 1.3 \AA , заселённость каждой из позиций в структуре модификации $P4/nnc$ равняется 50%. В низкосимметричных разновидностях МГВ заселённость внутриканальных позиций отлична от единицы, а заселённость позиций Y1A и X4B равна, как и заселённость позиций X4A и Y1B. Суммарная заселённость позиций Y1A и Y1B, X4A и X4B составляет 100%. В зависимости от степени заполнения, полиэдрический объем канальных позиций может существенно варьировать.

Увеличение размеров квадратной антипризмы X4A (уточнённая заселённость $\text{Ca}_{0.66}$ и $V = 24.43 \text{ \AA}^3$) в структуре циприна ведёт к увеличению напряжений в полиэдрическом слое (рисунок 128А) и вызывает сжатие Y3B октаэдра (уточнённая заселённость $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ и $V = 9.73 \text{ \AA}^3$). Относительное сжатие полиэдра X4B (рисунок 128Б) с уточнённой заселённостью $\text{Ca}_{0.34}$ и $V = 24.05 \text{ \AA}^3$ компенсируется увеличением размера Y3A октаэдра (уточнённая заселённость $\text{Al}_{0.52}\text{Mn}_{0.48}$ и $V = 10.11 \text{ \AA}^3$) вследствие замещения $Y_{3A,B}\text{Al}^{3+} \leftrightarrow Y_{3A,B}\text{Mn}^{3+}$.

Аналогичное перераспределение катионов наблюдалось в $P4nc$ разновидности везувиана. В кристаллической структуре везувиана из Иорданова (Польша) уточнённая заселённость пар канальных позиций X4A и X4B составила $(\text{Ca}_{0.87})$ и $(\text{Ca}_{0.13})$, а объем полиэдров – 24.91 и $23.86 \text{ (\AA}^3)$, соответственно. Заселённость и объем октаэдрических позиций Y3A и Y3B составили $\text{Al}_{0.94}\text{Fe}_{0.06}$ и $\text{Al}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}$ и 10.40 и 9.71 \AA^3 , соответственно, при значительной разнице в объёме и в средней длине связей $\langle Y3A-O \rangle$ и $\langle Y3B-O \rangle$, составившей 1.990 и 1.947 \AA , соответственно. Таким образом, позиции X4A-Y3A и X4B-Y3B образуют пары, и при увеличении полиэдрического объема первой пары синхронно уменьшается полиэдрический объем второй пары (таблица 18).

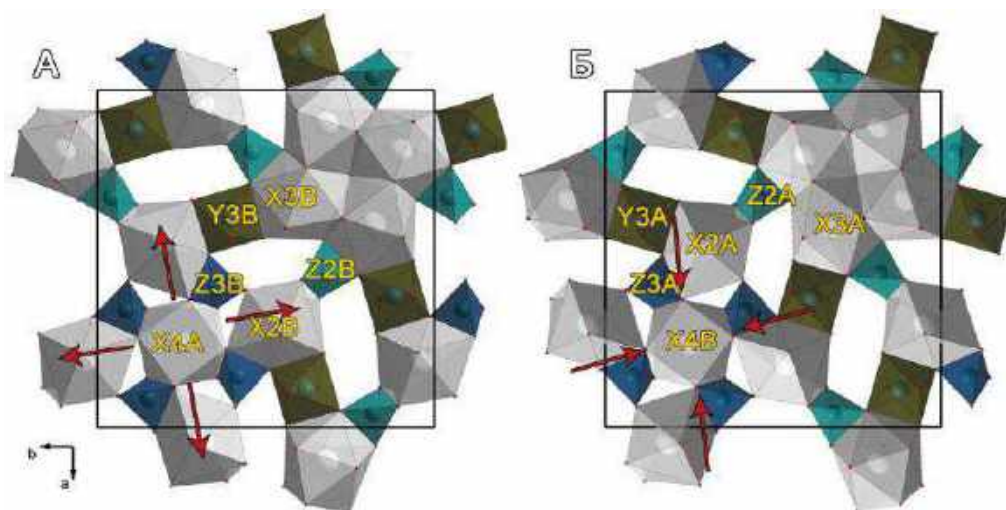


Рисунок 128. Полиэдрические слои в структуре цинпина на разных уровнях z вдоль оси c : $z = 0.85$ (а); $z = 0.65$ (б); красные стрелки указывают направления напряжений в структуре, которые возникают в результате различной заселённости $X4A,B$ позиций.

Таблица 18. Полиэдрический объем $X4A,B$ и $Y3A,B$ позиций (\AA^3) в структурах МГВ.

Образец	$X4B$	$X4A$	$Y3A$	$Y3B$
Ахматовская копь (№ 198/14298 МС)	23.57	24.86	9.65	10.44
Ахматовская копь (№ 28975 МФ)	25.05	28.61	9.56	10.64
Алайн занзо тел (№ 13988 МФ)	23.59	24.88	9.74	10.38
Ключевский рудник (№ 17342 МФ)	24.49	23.69	10.13	9.86
Баженовское (обр. А.А. Антонова)	24.89	23.78	10.32	9.64
Асбестос (№ 70026 МФ)	24.45	22.94	10.12	9.38

4.6. Механизм образования мероздрических двойников

Статистический анализ значений фактора сходимости для 150 уточнений структур минералов группы везувиана показал, что среднее значение фактора сходимости при уточнении в пространственной группе $P4/n$ ($R_{1cp}=0.053$) значительно превышает таковое при уточнении в других пространственных группах (и; $R_{1cp}=0.025$ для $P4nc$ и $R_{1cp}=0.026$ для $P4/nnc$). Оказалось, что значительная часть образцов (рисунок 129) была sdвойникована по оси 2-го порядка вдоль направления $[110]$ (рисунок 130), так что при введении соответствующей матрицы двойникования $(010\ 100\ 00-1)$ значение среднего фактора сходимости снизилось до $R_{1cp}=0.030$. Интересным оказался тот и факт, что все мероздрические двойники МГВ имели высокую степень катионной упорядоченности.

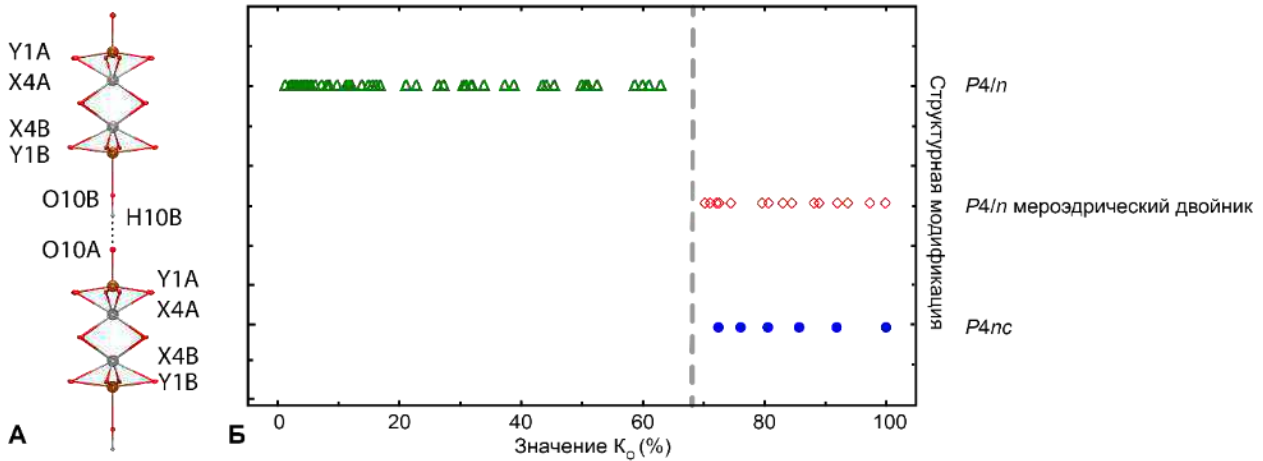


Рисунок 129. Проекция катионных стержней в структуре МГВ вдоль оси c (а) и график зависимости между симметрией МГВ и коэффициентом порядка в каналах структуры (б).

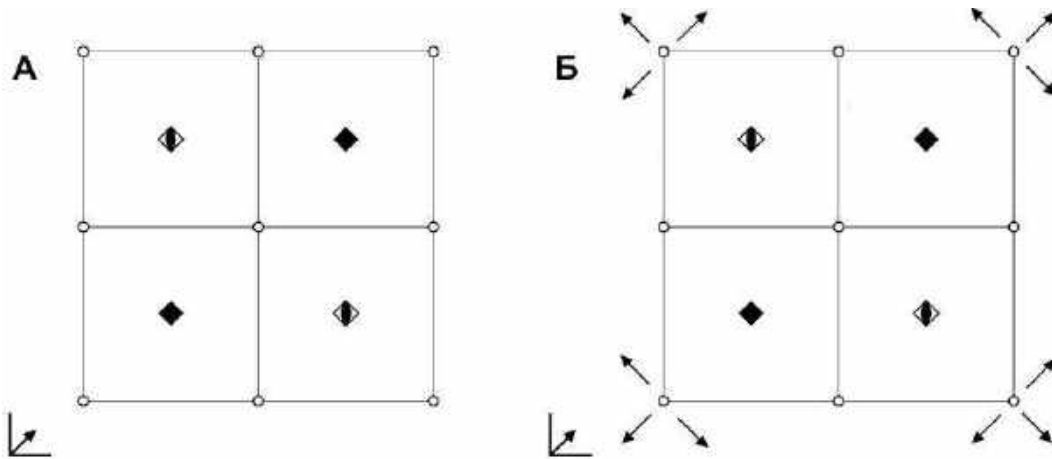


Рисунок 130. Проекция элементов симметрии пространственной группы $P4/n$ вдоль оси c (а) с добавлением осей мероздрического двойникового (б).

В качестве меры, количественно характеризующей степень порядка в каналах структуры, предлагается использовать коэффициент порядка K_o , рассчитываемый по следующей формуле:

$$K_o = |X_{4A} - X_{4B}| \cdot 100\%,$$

где X_{4A} и X_{4B} – значения заселенностей соответствующих позиций. График распределения значений коэффициента порядка для 80 структурно охарактеризованных нами образцов МГВ показал (рисунок 129Б), что значения $K_o > 68\%$ соответствуют низкосимметричным модификациям МГВ (пр. гр. $P4/n$ или $P4nc$), причем для первой из них характерно присутствие мероздрических двойников.

Таким образом, нами было установлено что с постепенным увеличением порядка в каналах структуры реализуются два механизма понижения общей симметрии МГВ: $P4/nnc \rightarrow P4/n \rightarrow P4nc$ и $P4/nnc \rightarrow P4/n \rightarrow P4/n$ (мероэдрический двойник). Вместе с возрастанием степени порядка происходит постепенное увеличение числа рефлексов, нарушающих правила погасания для пространственной группы $P4/nnc$ (рисунок 26А).

Полученное распределение K_O , а также связь этого коэффициента с образованием различных модификаций МГВ, полностью согласуются с данными геотермометрии (Gnos and Armbruster 2006) и моделью структурной эволюции везувиана из Ковдорского массива (Паникоровский et al. 2017). Согласно этим моделям, $P4/nnc$ модификация образуется при нормальной кинетике роста кристаллов в диапазоне температур 400–800 °С, $P4/n$ в – интервале 300–400 °С, $P4nc$ модификация и $P4/n$ мероэдрические двойники кристаллизуются при температурах менее 300 °С (рисунок 26Б). Следовательно, полученные данные имеют практическую значимость при разработке геотермометра на основе МГВ. Таким образом, можно сформулировать третье защищаемое положение: **Полиэдрический объем октаэдров Y3A,B каркаса структуры взаимосвязан с размерами координационных полиэдров X4A,B, Y1A,B канальных позиций путем кооперативной кристаллохимической адаптации.**

4.7. Изменения в ИК-спектрах МГВ в зависимости от симметрии и состава

Выводы, полученные в рамках проведенных ранее работ (Куражковская et al. 2003, 2005; Боровикова and Куражковская 2006) о различии спектров низкосимметричных ($P4/n$ и $P4nc$) и высокосимметричных ($P4/nnc$) МГВ в области валентных и деформационных колебаний групп $(SiO_4)^{4-}$ и $(Si_2O_7)^{6-}$, а также в валентной области колебаний O–H связи, были частично подтверждены или опровергнуты нами в работе (Чуканов et al. 2018). Наличие полосы в районе 3670 cm^{-1} в ИК спектрах низкосимметричных МГВ, отмечено в работе (Боровикова 2005) и связано с увеличением числа независимых позиций в них.

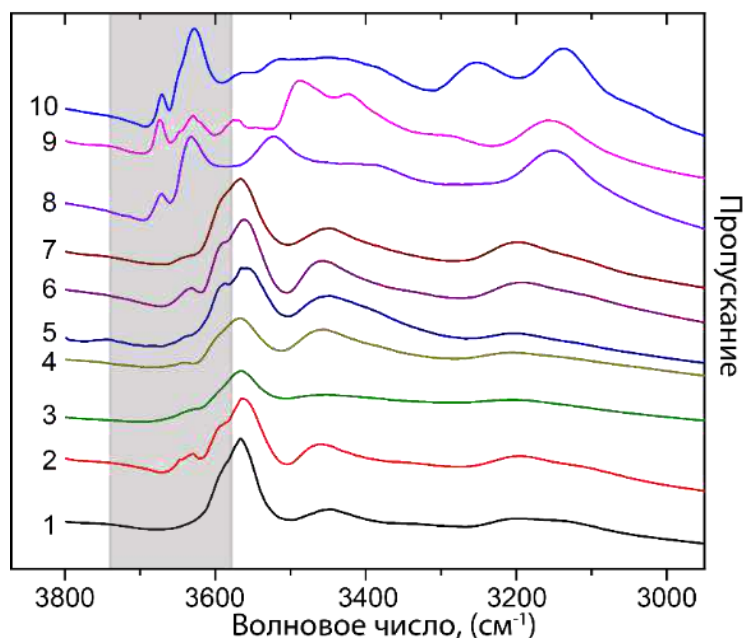


Рисунок 131. ИК-спектры образцов МГВ с различной симметрией в области О–Н-валентных колебаний: образцы 1–7 – пр. гр. $P4/nnc$, образцы 8–10 – пр. гр. $P4/n$. Серым цветом выделена область полос А–С. Симметрия образцов определена по данным рентгеноструктурного анализа.

Согласно корреляции Либовицкого (Libowitzky 1999) связывающей частоту О–Н-валентных колебаний с расстояниями $O \cdots O$ и $H \cdots O$:

$$\nu \text{ (см}^{-1}\text{)} = 3592 - 304 \cdot 10^9 \cdot \exp[-d(O \cdots O)/0.1321] \quad (1)$$

$$\nu \text{ (см}^{-1}\text{)} = 3632 - 1.79 \cdot 10^6 \cdot \exp[-d(H \cdots O)/0.2146] \quad (2), -$$

полосы в регионе $3590\text{--}3670 \text{ см}^{-1}$ могут быть отнесены к наиболее слабым водородным связям. Полосы А–С (область $3590\text{--}3670 \text{ см}^{-1}$) поляризованы под небольшим углом по отношению к оси c и, вероятно, относятся к ОН-группам в позиции О11 (рисунок 131). В ИК-спектрах высокосимметричных МГВ (рисунок 13), эти полосы, как правило, имеют относительно низкую интенсивность. Полоса при $3628\text{--}3632 \text{ см}^{-1}$ (В) характерна для спектров низкосимметричных МГВ. Увеличение интенсивности полос А–С в спектрах низкосимметричных образцов объясняется увеличением роли $O11\text{--}H1 \cdots O7$ связи по сравнению с высокосимметричными МГВ (таблицы 4 и 19).

Поскольку, согласно данным нейтронной дифракции (Lager et al. 1999), величина угла $\angle(DHA)$ для связи $O11\text{--}H1 \cdots O7$ в высокосимметричных разновидностях МГВ находится в пределах $105\text{--}109^\circ$, т. е. меньше минимального значения угла 120° для образования слабой водородной связи (Desiraju and Steiner 1999), роль слабых водородных связей здесь минимальна. В то же время, в низкосимметричных МГВ значение связи $O11\text{--}H1 \cdots O7$

возрастает вместе с увеличением угла $\angle O11H1O7$, достигающего значений 148° в структуре *P4nc*-везувиана из Карманкульского кордона на Южном Урале (Паниковровский et al. 2016с) и 142° в структуре алюмовезувиана (Panikrovskii et al. 2017a).

Таблица 19. Параметры водородных связей для *P4/nnc* везувиана по данным (Lager et al. 1999).

Д···А(Å)	\angle (ДНА)	Связь	Минерал	Симметрия
2.784(4)	109(3)	O11–H11...O7	везувиан	<i>P4/nnc</i>
2.720(5)	180	O10–H10...O10	–/–	–/–
3.038(4)	169(4)	O11–H11...O11	–/–	–/–

Представленные данные позволяют сформулировать четвёртое защищаемое положение: **увеличение роли O11–H1...O7 связи в структуре низкосимметричных образцов по сравнению с высокосимметричными МГВ ведет к возрастанию интенсивности полос поглощения А–С (область 3590 – 3670 см⁻¹) в ИК спектрах.**

4.8. Структурная эволюция везувиана из скарноидов Ковдорского массива

В породах Ковдорского щелочно-ультраосновного массива (рисунок 132) отмечено значительное разнообразие везувиана, связанного, в основном, со скарноидами Флогопитового комплекса (рисунок 133). Известны, как минимум, три различных типа его выделений: среднезернистые агрегаты бурого везувиана (20–60 об. %, рисунок 134А) с крупными порфиробластами глаголевита (40–60 об. %) (Серёдкин 2001; Иванюк et al. 2002); мелкозернистые агрегаты яблочно-зелёного везувиана (рисунок 134Б) с включениями паргасита и флогопита и реликтами натролитизированных уртитов (Иванюк et al. 2002); короткопризматические тёмно-коричневые кристаллы *REE*-содержащего везувиана (до 5 мм в диаметре, рисунок 134В) с тёмно-оранжевыми оторочками манаевита-(Ce) (1-2 мм в толщину), вкрапленные в крупнозернистый кальцит в ассоциации с андрадитом (Каверин et al. 1988).

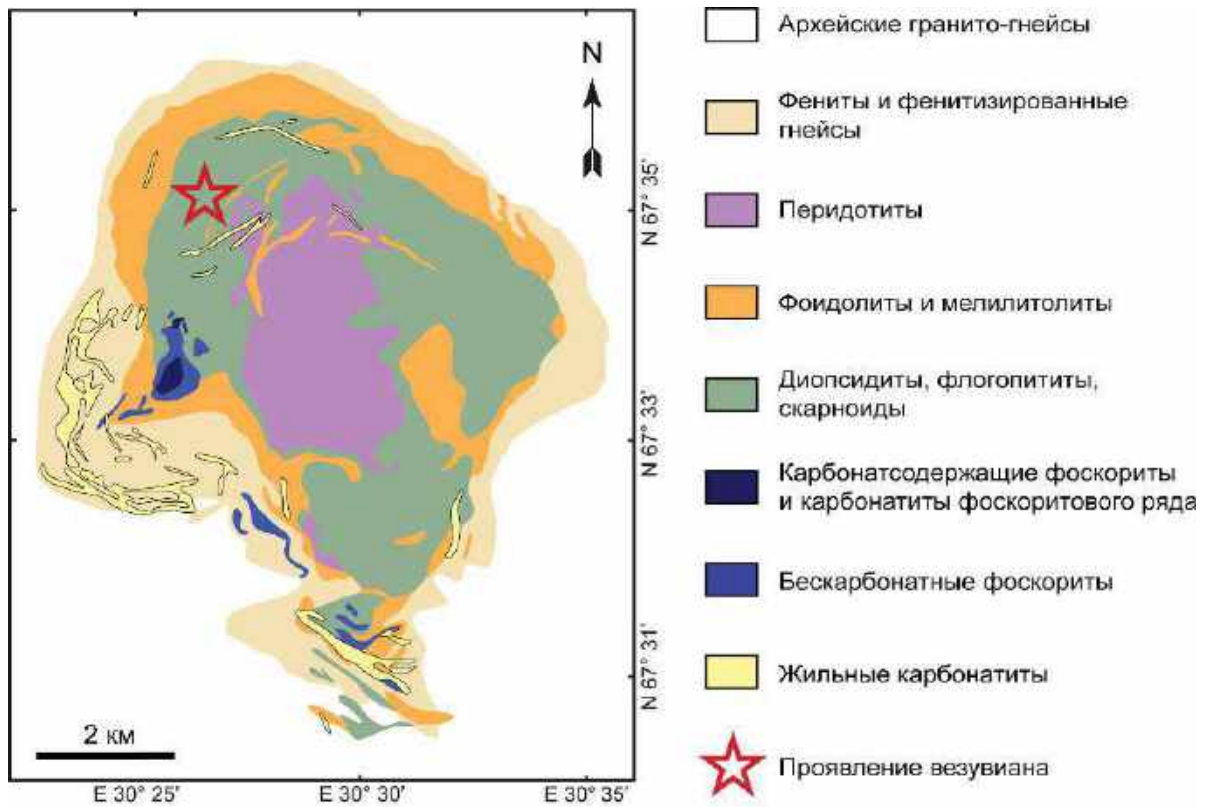


Рисунок 132. Положение везувиановых пород в Ковдорском массиве по (Mikhailova et al. 2016).

В данной работе представлены результаты изучения раннего яблочно-зелёного везувиана (kov-green) и более позднего бурого везувиана (kov-brown-1, kov-brown-2) из везувиан-глаголевитовой породы (рисунок 134А), а также наиболее позднего тёмно-коричневого везувиана (kov-brown-3) с оторочками оранжевого манаевита-(Ce) (kov-orange-1, kov-orange-2) из кальцитовой сегрегации (рисунок 134В). Параметры элементарной ячейки исследуемых образцов приведены в таблице 20.



Рисунок 133. Общий вид на Слюдяной карьер, проявление везувиан-содержащих пород отмечено звездочкой (Фото Г.Ю. Иванюка).

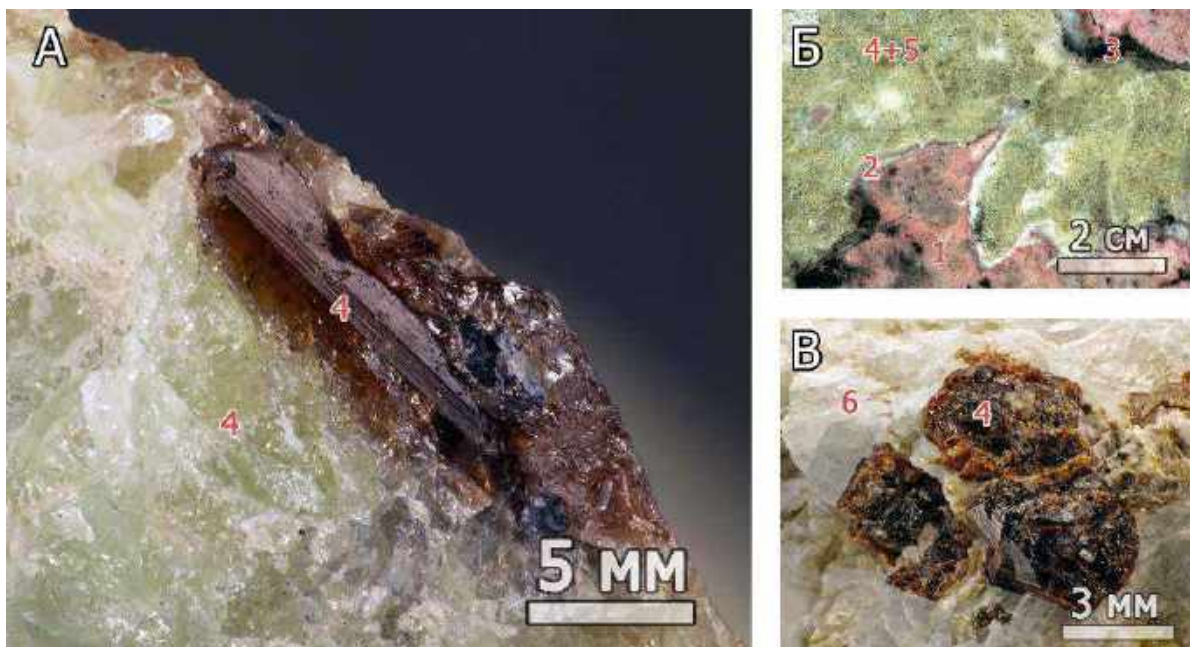


Рисунок 134. Зелёный и бурый *REE*-содержащий везувиан из везувиан-глаголевитовой породы (А); яблочно-зелёный везувиан из апоуртитовой паргасит-везувиановой породы (Б), оторочки манаевита-(Се) вокруг зональных кристаллов *REE*-содержащего везувиана (В). Условные обозначения: 1 – нефелин, 2 – гоннардит, 3 – биотит, 4 – везувиан, 5 – паргасит, 6 – кальцит.

Уточнение кристаллической структуры изученных образцов показало уменьшение степени упорядоченности в катионных стержнях (позиции Y1-X4-X4-Y1) в ряду с 1 по 6, что указывает на повышение симметрии кристаллической структуры везувиана со временем. Одновременно с симметризацией структуры (вследствие увеличения температуры?) возрастает содержание редкоземельных элементов в составе везувиана, что обуславливает линейное увеличение параметров *a* и *c* элементарной ячейки минерала (рисунок 135).

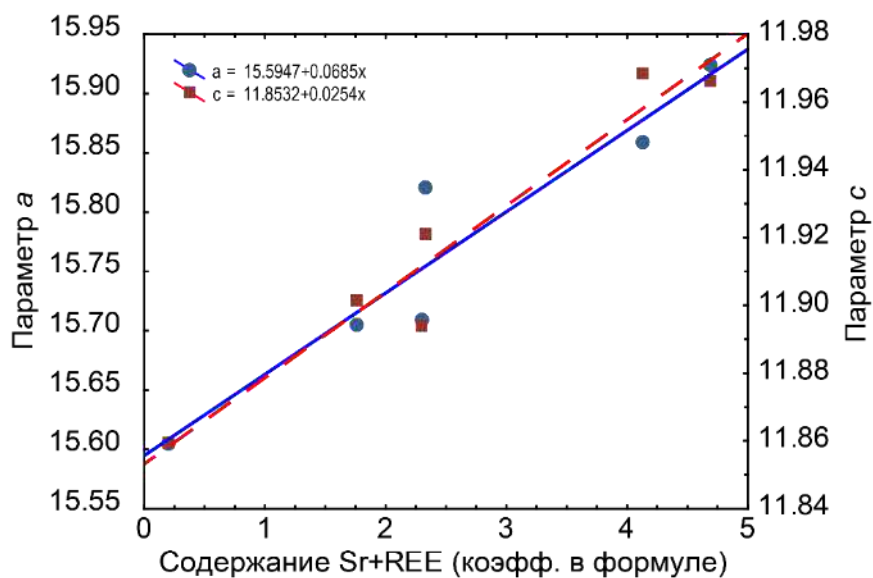


Рисунок 135. Зависимость параметров его элементарной ячейки от содержания редкоземельных элементов.

Повышение симметрии структуры ковдорского везувиана с течением времени и увеличение доли редкоземельных элементов в его составе, вероятно, связано с изменением скарноидов поздними карбонатитовыми расплавами, обусловившими как редкоземельную специализацию позднего везувиана так и его сравнительно высокотемпературную кристаллизацию (400–600 °С по сравнению с 250 °С для более раннего зелёного везувиана).

Таблица 20. Число рефлексов, нарушающих правила погасаний для пространственной группы $P4/nnc$, п.э.я. и содержание REE в МГВ из Ковдорского массива.

Образец	Систематические нарушения	Пр. гр.	Параметр a (Å)	Параметр c (Å)	REE (к/ф)
1	274	$P4nc$	15.6051	11.8595	0.20
2	304	$P4/n$	15.7051	11.9015	1.76
3	194	$P4/n$	15.7092	11.8940	2.30
4	110	$P4/n$	15.8213	11.9209	2.32
5	19	$P4/n$	15.8591	11.9686	4.13
6	1	$P4/nnc$	15.9247	11.9661	4.68

Основные результаты

1. Модульный характер структуры МГВ во многом определяет её физические и кристаллохимические свойства. Наличие в ней катионных стержней $Y1-X4-X4-Y1$ позиций с неполной заселенностью (рисунок 19В,Д) является важным стабилизирующим фактором, посредством которого реализуется компенсация напряжений, возникающих вследствие неэквивалентного распределения катионов в канальных позициях, которое, в свою очередь компенсируется путем кооперативной кристаллохимической адаптации. Другим фактором, объясняющим высокую стабильность и распространенность МГВ, является наличие сложных схем изоморфизма, – например, внедрение крупных высокозарядных катионов в позиции X компенсируется замещением кремния на алюминий в тетраэдрах и алюминия на магний в октаэдрах.

2. Детальные кристаллохимические исследования МГВ (около 160 образцов) позволили определить характер вхождения катионов в различные структурные позиции и предложить последовательность заполнения позиций. В позиции $X1, X2$ селективно входят катионы Na^+ , в позиции $X3$ – трёхзарядные катионы $REE^{3+}, Bi^{3+}, Sn^{3+}$. Остальные позиции X равномерно заполняются атомами Ca . В октаэдрическую позицию $Y2$ последовательно входят $Al^{3+} \rightarrow Mn^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$. Октаэдрические позиции $Y3$ заполнены на три четверти

трёхвалентными катионами $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Cr^{3+}$ и на четверть двухвалентными катионами $Fe^{2+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Mn^{2+} \rightarrow Zn^{2+}$. Катионы Ti^{4+} также заполняют позицию УЗ. В дополнительные тетраэдрические позиции Т1 могут входить $V^{3+} \rightarrow Al^{3+}$. В позиции с треугольной координацией могут входить катионы $V^{3+} \rightarrow S^{6+}$. Анионы Cl^- могут замещать OH^- -группы исключительно в позициях ОН10, в то время как F^- равновероятно замещает гидроксил-ион в ОН11 и ОН10 позициях.

3. Благодаря упорядочению катионов в У1 позиции, полиэдрический объем пятивершинников варьируется в широких пределах (более 30%, рисунок 118), что делает возможным вхождение в эту позицию следующих катионов: $Al^{3+} \rightarrow Fe^{3+} \rightarrow Mn^{3+} \rightarrow Cu^{2+} \rightarrow Mg^{2+} \rightarrow Fe^{2+} \rightarrow Mn^{2+}$. Автором изучены и утверждены в качестве новых минеральных видов Al^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} - доминантные члены группы везувиана: алюмовезувиан ($a = 15.5603$, $c = 11.8467$ Å, пр.гр. $P4/n$), циприн ($a = 15.5173$, $c = 11.8230$ Å, пр.гр. $P4/n$) и магниезувиан ($a = 15.5026$, $c = 11.7856$ Å, пр.гр. $P4/n$). Уточнена формула вилюита, показано что в позиции У1 доминируют ионы Mg^{2+} , а не Fe^{3+} , как было принято считать ранее.

4. На примере корок Si-дефицитного везувиана, эпитаксиально нарастающих на вилюит, показан механизм и определен предел внедрения $[H_4O_4]^{4-}$ групп в структуру МГВ. Среди восьми изученных кремнедефицитных МГВ максимальный объем замещения $[H_4O_4]^{4-} \leftrightarrow [SiO_4]^{4-}$ (до 40%) наблюдался в ортосиликатных позициях Z1 и Z2 (рисунок 125), преимущественно в первой из них. Длина связей $\langle Z1,2-O \rangle$ достигала 1.710 Å, что значительно превосходит длину аналогичных связей 1.62-1.64 Å в позициях заселенных полностью атомами Si. В позициях диортосиликатных групп (Z3) увеличения длины связей $\langle Si-O \rangle$ не происходит, поэтому максимальным теоретическим пределом замещения гидрогранатового типа в структуре МГВ является количество ортосиликатных позиций. По сравнению с 1H спектром твердотельного ЯМР магниезувиана, спектром кремнедефицитного везувиана имеет дополнительный пик 3.38 мд (рисунок 126), который отвечает появлению дополнительной водородной позиции. Расчет $O-H \cdots O$ дистанций для дополнительной полосы дает расстояние в 2.96 Å, что соответствует аналогичным связям в синтетическом катоите $Ca_3Al_2(SiO_4)_{3-x}(OH)_{4x}$ ($x = 1.5-3$). В отличие от подавляющего большинства МГВ без недостатка кремния, образцы «гидровезувиана» показали аномально высокое содержание H_2O (4.30 мас. %) и двухэтапную потерю массы. Первый этап потери массы (2.08 мас. %) в интервале до 300–600 °C соответствует выходу $(H_4O_4)^{4-}$ групп, второй этап и соответствующий ему эндотермический пик при температуре 1014 °C (2.22 мас. %) – потере OH^- -групп и последующему плавлению минерала.

5. Для низкосимметричных модификаций МГВ (пр. гр. $P4/n$ и $P4nc$) отмечено явление кооперативной кристаллохимической адаптации. Понижение симметрии везувиана связано

с упорядочением катионов в цепочках канальных позиций $Y1-X4-X4-Y1$. В связи с различной заселённостью квадратных антипризм $X4(A,B)$, находящихся в каналах структуры, их объём варьирует в широких пределах от 22.9 до 28.7 Å³. Изменение объёма полиэдров вызывает напряжения в структуре и, как следствие, вызывает изменение полиэдрического объёма октаэдрических $Y3(A,B)$ позиций. Позиции $X4A-Y3A$ и $X4B-Y3B$ составляют пары: при увеличении полиэдрического объёма первой пары синхронно уменьшается полиэдрический объём второй пары (таблица 20).

6. Для МГВ, кристаллизующихся в пр. гр. $P4/n$, характерно образование мероздрических двойников. Двойникование происходит по оси 2-го порядка вдоль направления $[110]$; соответствующая матрица двойникования – $(010\ 100\ 00-1)$. Уточнение структуры с учётом возможного двойникования позволило снизить значение фактора сходимости с $R_{1cp}=0.053$ (без учёта двойникования) до $R_{1cp}=0.03$. Образование мероздрических двойников характерно для наиболее высокоупорядоченных образцов, степень порядка которых может быть оценена по следующей формуле: $K_0=|X4A-X4B| \cdot 100\%$, где $X4A$ и $X4B$ – значения заселенностей соответствующих позиций. На графике распределения значений коэффициента порядка четко фиксируется присутствие мероздрических двойников в образцах с $K_0 > 68\%$ (рисунок 129Б).

7. С понижением симметрии в МГВ возрастает роль слабых водородных связей, что вызывает закономерное изменение ИК-спектров в валентной области колебаний O–H связи. Ранее было отмечено отсутствие полос в области 3600 – 3670 см⁻¹ на ИК-спектрах высокосимметричного везувиана (пр. гр. $P4/nnc$). Отсутствие слабых водородных связей в $P4/nnc$ модификации определено с помощью нейтронной дифракции: величина угла $\angle(DHA)$ для связи O11–H1...O7 находится в пределах 105–109°, т. е. меньше минимального значения угла 120° для образования слабой водородной связи. В то же время в низкосимметричных везувианах значение связи O11–H1...O7 возрастает вместе с величиной угла $\angle O11H1O7$, достигающей 148° в структуре $P4nc$ везувиана из Карманкульского кордона на Южном Урале и 142° в структуре алюмовезувиана. Для вышеупомянутых низкосимметричных МГВ полосы в регионе 3600 – 3670 см⁻¹ отчётливо наблюдаются (рисунок 131). Отмеченная связь перманентна, и её можно использовать для определения принадлежности МГВ к высокосимметричной (пр. гр. $P4/nnc$) или низкосимметричным модификациям (пр. гр. $P4/n$ и $P4nc$) с помощью ИК-спектроскопии.

8. Во Флогопитовом комплексе Ковдорского щелочного массива отмечены три различных по цвету, характеру выделений и химическому составу генерации МГВ. Первичный яблочно-зелёный везувиан (пр. гр. $P4nc$) сменяется REE-содержащим коричневым везувианом призматического габитуса (пр. гр. $P4/n$) и, затем, нарастающим на

него поздними корочками оранжевого манаевита-(Ce) (пр. гр. $P4/nnc$). Постепенное увеличение параметров элементарной ячейки (таблица 2) сопровождается возрастанием содержаниями REE в химическом составе МГВ и повышением их общей симметрии в последовательности $P4nc \rightarrow P4/n \rightarrow P4/nnc$. Такой переход связан, по-видимому, с внедрением поздних карбонатитовых расплавов, обусловивших как редкоземельную специализацию позднего везувиана, так и сравнительно высокую температуру его кристаллизацию (400-600 °С по сравнению с 250 °С для более раннего зелёного везувиана).

9. Использование методов твёрдотельного ЯМР позволило определить количественные соотношения элементов с различными координационными числами (КЧ): алюминия (КЧ = 4, 5, 6), бора (КЧ = 3, 4), натрия (КЧ 8) и лантана (КЧ 9). Это подтверждает критическую важность использования данного метода не только для разработки актуальной номенклатуры МГВ, но и для минералогии в целом.

10. Изучение кристаллохимии МГВ комплексом методов позволило подтвердить многие выводы предыдущих авторов, а также описать механизмы внедрения Na^+ , S^{6+} , REE^{3+} , $H_4O_4^{4-}$ в структуру везувиана и их роль в структуре. Определение порядка вхождения катионов и анионов в различные структурные позиции позволило создать проект номенклатуры МГВ, который соответствует актуальным правилам КНМНМ ММА, учитывает особенности кристаллохимии этой группы минералов и будет удобен при расчёте кристаллохимических формул (с учётом предложенной методики расчёта валентности железа по формуле $Fe^{2+}/Fe^{3+} = 5.1816 \times \exp(-1.0156 \times Mg(к/ф))$), имея в наличии лишь данные о химическом составе минерала.

Список литературы

1. Agilent Technologies (2012) CrysAlisPro. Oxford Diffraction Ltd, Oxford.
2. Aksenov, S.M., Chukanov, N.V., Rusakov, V.S., Panikorovskii, T.L., Rastsvetaeva, R.K., Gainov, R.R., Vagizov, F.G., Lyssenko, K.A., and Belakovskiy, D.I. (2016) Towards a revisit of vesuvianite-group nomenclature: The crystal structure of Ti-rich vesuvianite from Alchuri, Shigar Valley, Pakistan. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 72.
3. Allen, F.M. (1985) Structural and chemical variations in vesuvianite Ph.D. thesis. Harvard University, Cambridge Massachusetts.
4. Allen, F.M., and Burnham, C.W. (1992) A comprehensive structure-model for vesuvianite: symmetry variations and crystal growth. *The Canadian Mineralogist*, 30, 1–18.
5. Arem, J.E. (1970) Crystal chemistry and structure of idocrase. Ph.D. thesis. Harvard.
6. ——— (1973) Idocrase (vesuvianite) - A 250-year puzzle. *Mineralogical Record*, 4, 164–174.
7. Arem, J.E., and Burnham, C.W. (1969) Structural variations in idocrase. *American Mineralogist*, 54, 1546–1550.
8. Armbruster, T., and Gnos, E. (2000a) P4/n and P4nc long-range ordering in low-temperature vesuvianites. *American Mineralogist*, 85, 563–569.
9. ——— (2000b) ‘Rod’ polytypism in vesuvianite: crystal structure of a low-temperature P4nc vesuvianite with pronounced octahedral cation ordering. *Schweizerische Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen*, 80, 109–116.
10. ——— (2000c) Tetrahedral vacancies and cation ordering in low-temperature Mn-bearing vesuvianites: Indication of a hydrogarnet-like substitution. *American Mineralogist*, 85, 570–577.
11. Armbruster, T., Gnos, E., Dixon, R., Gutzmer, J., Hejny, C., Döbelin, N., and Medenbach, O. (2002) Manganvesuvianite and tweddillite, two new Mn³⁺-silicate minerals from the Kalahari manganese fields, South Africa. *Mineralogical Magazine*, 66, 121–135.
12. Avdontceva, M.S., Krzhizhanovskaya, M.G., Krivovichev, S.V., and Yakovenchuk, V.N. (2015) High-temperature order–disorder phase transition in nacaphite, Na₂CaPO₄F. *Physics and Chemistry of Minerals*, 42, 671–676.
13. Balassone, G., Talla, D., Beran, A., Mormone, A., Altomare, A., Moliterni, A., Mondillo, N., Saviano, M., and Petti, C. (2011) Vesuvianite from Somma-Vesuvius volcano

- (southern Italy): Chemical, X-ray diffraction and single-crystal polarized FTIR investigations. *Periodico di Mineralogia*, 80, 369–384.
14. Barr, T.L., Seal, S., Wozniak, K., and Klinowski, J. (1997) ESCA studies of the coordination state of aluminium in oxide environments. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93, 181–186.
 15. Barth, F.W. (1963) Contributions to the mineralogy of Norway: 22. Vesuvianite from Kristiansand, other occurrences in Norway, the general formula of vesuvianite. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 43, 457–472.
 16. Baur, W.H. (1974) The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 30, 1195–1215.
 17. Bellatreccia, F., Della Ventura, G., Ottolini, L., Libowitzky, E., and Beran, A. (2005a) The quantitative analysis of OH in vesuvianite: A polarized FTIR and SIMS study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32, 65–76.
 18. Bellatreccia, F., Cámara, F., Ottolini, L., Della Ventura, G., Cibin, G., and Mottana, A. (2005b) Wiluite from Ariccia, Latium, Italy: Occurrence and crystal structure. *The Canadian Mineralogist*, 43, 1457–1468.
 19. Berzelius, J.J. (1821) Die anwendung des löthrohrs in der chemie und mineralogie, 263 p. Nürnberg.
 20. Blatov, V.A., Shevchenko, A.P., and Serezhkin, V.N. (2000) TOPOS 3.2: a new version of the program package for multipurpose crystal-chemical analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 33, 1193–1193.
 21. Brauns, R. (1883) Über die Ursache der anomalen Doppelbrechung einiger regulär krystallisirender Salze. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie*, 1, 102–111.
 22. ——— (1891) No Die Optischen Anomalien der Krystalle., 370 p. Hirzel, S., Leipzig.
 23. Britvin, S.N., Antonov, A.A., Krivovichev, S.V., Armbruster, T., Burns, P.C., and Chukanov, N.V. (2003) Fluorvesuvianite, $\text{Ca}_{19}(\text{Al,Mg,Fe}_{2+})_{13}[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4\text{O}(\text{F,OH})_9$, a new mineral species from Pitkäranta, Karelia, Russia: Description and crystal structure. *The Canadian Mineralogist*, 41, 1371–1380.
 24. Bruker-AXS (2014) APEX2. Madison, Wisconsin, USA.
 25. Bruker AXS GmbH (2009) Topas. General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Germany.
 26. Burns, R.G. (1994) Mineral Mössbauer spectroscopy: Correlations between chemical shift and quadrupole splitting parameters. *Hyperfine Interactions*, 91, 739–745.

27. Cairncross, B., Beukes, N., and Gutzmer, J. (1997) *The Manganese Adventure; The South African Manganese Fields*, 236 p. Associated Ore and Metal Cooperation Limited, Marshalltown, Johannesburg.
28. Chatterjee, N.D. (1962) Vesuvianite-epidote paragenesis as a product of greenschist facies of regional metamorphism in the Western Alps. *Beiträge zur Mineralogie und Petrographie*, 8, 432–439.
29. Chukanov, N.V., Panikorovskii, T.L., Goncharov, A.G., Pekov, I.V., Belakovskiy, D.I., Britvin, S.N., Möckel, S., and Vozchikova, S.A. (2019) Milanriederite, $(\text{Ca,REE})_{19}\text{Fe}_{3+}\text{Al}_4(\text{Mg,Al,Fe}_{3+})_8\text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{OH},\text{O})_{10}$, a new vesuvianite-group mineral from the Kombat Mine, Namibia. *European Journal of Mineralogy*, in press.
30. Ciriotti, M.E., Fascio, L., and Pasero, M. (2009) *Italian type minerals*, 357 p. (L. Pacinotti, Ed.). Pisa.
31. Clarke, F. (1895) The constitution of the silicates. *Bulletin of the United States Geological Survey*, 125, 1–100.
32. Clarke, F., and Steiger, G. (1905) On «Californite». *Bulletin of the United States Geological Survey*, 262, 72–73.
33. Coda, A., Giusta, D.A., Isetti, G., and Mazzi, F. (1970) On the structure of vesuvianite. *Atti dell'Accademia delle Scienze di Torino*, 105, 1–22.
34. Crook, W.W., and Oswald, S.G. (1979) New data on cerian vesuvianite from san Benito county, California. *American Mineralogist*, 64, 367–368.
35. Czaja, M., Lisiecki, R., Chrobak, A., Sitko, R., and Mazurak, Z. (2017) The absorption- and luminescence spectra of Mn^{3+} in beryl and vesuvianite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 0, 0.
36. d'Espinose de la Caillerie, J.-B. (1994) A Reassessment of the ^{29}Si MAS-NMR Spectra of Sepiolite and Aluminated Sepiolite. *Clay Minerals*, 29, 313–318.
37. Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J. (1962) *Ortho- and Ring Silicates*, 113–120 p. *Rock Forming Minerals*. John Wiley & Sons.
38. ——— (1982) *Rock-Forming Minerals. Vol. 1A- Orthosilicates.*, 919 p. Longmans, Green and co. Ltd., London.
39. Desiraju, G.R., and Steiner, T. (1999) *In the weak hydrogen bond in structural chemistry and biology*, 507 p. Oxford University Press Inc, New York.
40. Dolivo-Dobrovolsky, D.D. (2016) MINAL, free software. Saint-Petersburg.
41. Dolomanov, O. V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K., and Puschmann, H. (2009) OLEX2: a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339–341.

42. Dyrek, K., Platonov, A.N., Sojka, Z., and Żabiński, W. (1992) Optical absorption and EPR study of Cu²⁺ ions in vesuvianite (“cyprine”) from Sauland, Telemark, Norway. *European Journal of Mineralogy*, 4, 1285–1290.
43. Eldjarn, K., Kvamsdal, L.O., Selbekk, R., and Muller-Sigmünd, H. (2005) Norske vesuvianer og vesuvianforekomster. *Norsk Bergverksmuseum Skrifter*, 30, 30–40.
44. Elmi, C., Brigatti, M.F., Pasquali, L., Montecchi, M., Laurora, A., Malferrari, D., and Nannarone, S. (2010) Crystal chemistry, surface morphology and X-ray photoelectron spectroscopy of Fe-rich osumilite from Mt. Arci, Sardinia (Italy). *Physics and Chemistry of Minerals*, 37, 561–569.
45. ——— (2011) High-temperature vesuvianite: Crystal chemistry and surface considerations. *Physics and Chemistry of Minerals*, 38, 459–468.
46. Farrugia, L.J. (2012) WinGX and ORTEP for Windows : an update. *Journal of Applied Crystallography*, 45, 849–854.
47. Fechtelkord, M., Stief, F., and Buhl, J.-C. (2001) Sodium cation dynamics in nitrate cancrinite: A low and high temperature ²³Na and ¹H MAS NMR study and high temperature Rietveld structure refinement. *American Mineralogist*, 86, 165–175.
48. Ferraris, G., Makovicky, E., and Merlino, S. (2014) *Crystallography of Modular Materials*, 370 p. Oxford University Press, Oxford.
49. Fitzgerald, S., Rheingold, A.L., and Leavens, P.B. (1986a) Crystal structure of a Cu-bearing vesuvianite. *American Mineralogist*, 71, 1011–1014.
50. ——— (1986b) Crystal structure of a non - P4/nnc vesuvianite from Asbestos, Quebec. *American Mineralogist*, 71, 1483–1488.
51. Fitzgerald, S., Leavens, P.B., Rheingold, A.L., and Nelen, J.A. (1987) Crystal structure of a REE-bearing vesuvianite from San Benito County, California. *American Mineralogist*, 72, 625–628.
52. Földvári, M. (2011) *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, 180 p. Geological Institute of Hungary, Budapest.
53. Frey, M., Desmons, J., and Neubauer, F. (1999) The new metamorphic map of the Alps. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 79, 1–215.
54. Galuskin, E.V. (2005) *Mineraly Grupy wezuwianu ze skal achtarandytowych (rzeka Wiluj, Jakucja)*, 193 p. Wydawnictwo Uniwersytetu Slaskiego, Katowice.
55. Galuskin, E.V., and Galuskina, I.O. (2000) Wiluite, Ca₁₉(Al,Mg,Fe,Ti)₁₃(B,Al,□)₅Si₁₈O₆₈(O,OH)₁₀, a new mineral species isostructural with vesuvianite, from the Sakha Republic, Russian Federation. (Discussion). *The Canadian Mineralogist*, 38, 763–764.

56. ——— (2003) Achtarandite – sponge hibschite pseudomorph after wadalite-like phase: internal morphology and mechanism of formation. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, 178, 63–74.
57. Galuskin, E.V., Armbruster, T., Malsy, A., Galuskina, I.O., and Sitarz, M. (2003a) Morphology, composition and structure of low-temperature P4/nnc high-fluorine vesuvianite whiskers from Polar Yakutia, Russia. *The Canadian Mineralogist*, 41, 843–856.
58. Galuskin, E.V., Galuskina, I.O., Sitarz, M., and Stadnicka, K. (2003b) Si-deficient, OH-substituted, boron-bearing vesuvianite from the Wiluy River, Yakutia, Russia. *The Canadian Mineralogist*, 41, 833–842.
59. Galuskin, E.V., Galuskina, I.O., and Dzierżanowski, P. (2005) Chlorine in vesuvianites. *Mineralogia Polonica*, 36, 51–61.
60. Galuskin, E.V., Janeczek, J., Kozanecki, M., Sitarz, M., Jastrzebski, W., Wrzalik, R., and Stadnicka, K. (2007a) Single-crystal Raman investigation of vesuvianite in the OH region. *Vibrational Spectroscopy*, 44, 36–41.
61. Galuskin, E.V., Galuskina, I.O., Stadnicka, K., Armbruster, T., and Kozanecki, M. (2007b) The crystal structure of Si-deficient, OH-substituted, boron-bearing vesuvianite from the Wiluy River, Sakha-Yakutia, Russia. *The Canadian Mineralogist*, 45, 239–248.
62. Geiger, C.A., Armbruster, T., Khomenko, V., and Quartieri, S. (2000) Cordierite I: The coordination of Fe²⁺. *American Mineralogist*, 85, 1255–1264.
63. Gilg, H.A., Lima, A., Somma, R., Belkin, H.E., De Vivo, B., and Ayuso, R.A. (2001) Isotope geochemistry and fluid inclusion study of skarns from Vesuvius. *Mineralogy and Petrology*, 73, 145–176.
64. Giuseppetti, G., and Mazzi, F. (1983) The crystal structure of a vesuvianite with P4/n symmetry. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 31, 277–288.
65. Gnos, E., and Armbruster, T. (2006) Relationship among metamorphic grade, vesuvianite ‘rod polytypism’ and vesuvianite composition. *American Mineralogist*, 91, 862–870.
66. Goldschmidt, V.M. (1918) *Atlas der Krystallformen*, 144 p. Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg.
67. Grew, E.S., Krivovichev, S.V., Hazen, R.M., and Hystad, G. (2016) Evolution of Structural Complexity In Boron Minerals. *The Canadian Mineralogist*, 54, 125–143.
68. Groat, L.A. (1988) The crystal chemistry of vesuvianite, PhD thesis. Manitoba.
69. Groat, L.A., and Evans, R.J. (2012) Crystal chemistry of Bi- and Mn-bearing vesuvianite from Långban, Sweden. *American Mineralogist*, 97, 1627–1634.
70. Groat, L.A., Hawthorne, F.C., and Ercit, T.S. (1992a) The chemistry of Vesuvianite. *The*

- Canadian Mineralogist, 30, 19–48.
71. ——— (1992b) The role of fluorine in vesuvianite: a crystal-structure study. The Canadian Mineralogist, 30, 1065–1075.
 72. Groat, L.A., Hawthorne, F.C., Ercit, T.S., and Putnis, A. (1993) The symmetry of vesuvianite. The Canadian Mineralogist, 31, 617–635.
 73. Groat, L.A., Hawthorne, F.C., and Ercit, T.S. (1994a) Excess Y-group cations in the crystal structure of vesuvianite. The Canadian Mineralogist, 32, 497–504.
 74. ——— (1994b) The incorporation of boron into the vesuvianite structure. The Canadian Mineralogist, 32, 505–523.
 75. Groat, L.A., Bismayer, U., and Güttler, B. (1995a) A ferroelastic phase transition in vesuvianite. Phase Transitions, 55, 217–227.
 76. Groat, L.A., Hawthorne, F.C., Rossman, G.R., and Ercit, T.S. (1995b) The Infrared-Spectroscopy of Vesuvianite in the OH Region. The Canadian Mineralogist, 33, 609–626.
 77. Groat, L.A., Hawthorne, F.C., Lager, G.A., Schultz, A.J., and Ercit, T.S. (1996) X-ray and neutron crystal-structure refinements of a boron-bearing vesuvianite. The Canadian Mineralogist, 34, 1059–1070.
 78. Groat, L.A., Hawthorne, F.C., Ercit, T.S., and Grice, J.D. (1998) Wiluite, $\text{Ca}_{19}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe},\text{Ti})_{13}(\text{B},\text{Al})_5\text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{O},\text{OH})_{10}$, a New Mineral Species Isostructural With Vesuvianite, From the Sakha Republic, Russian Federation: Discussion. The Canadian Mineralogist, 36, 1301–1304.
 79. ——— (2000) Wiluite, $\text{Ca}_{19}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe},\text{Ti})_{13}(\text{B},\text{Al},\square)_5\text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{O},\text{OH})_{10}$, a new mineral species isostructural with vesuvianite, from the Sakha Republic, Russian Federation. (Discussion). The Canadian Mineralogist, 38, 765–766.
 80. Groat, L.A., Evans, R.J., Cempírek, J., McCammon, C., and Houzar, S. (2013) Fe-rich and As-bearing vesuvianite and wiluite from Kozlov, Czech Republic. American Mineralogist, 98, 1330–1337.
 81. Gurzhiy, V.V., Tyumentseva, O.S., Krivovichev, S.V., Krivovichev, V.G., and Tananaev, I.G. (2016) Mixed Uranyl Sulfate–Selenates: Evolution of Structural Topology and Complexity vs Chemical Composition. Crystal Growth & Design, 16, 4482–4492.
 82. Hålenius, U. (2000) detection and measurement of Cr^{3+} at the octahedral Y3-site. Vesuvianite is a common rock-forming silicate mineral in various metamorphic settings. Structurally and chemically it is far more complex than the structurally related garnet group minerals. T. Periodico di Mineralogia, 69, 35–48.
 83. Hålenius, U., Bosi, F., and Gatedal, K. (2013) Crystal structure and chemistry of skarn-

- associated bismuthian vesuvianite. *American Mineralogist*, 98, 566–573.
84. Hålenius, U., Panikorovskii, T.L., and Shilovskikh, V.V. (2016) Electronic d-d transitions and intervalence charge transfer processes in 3d-cations in cyprine and chemically related vesuvianite group minerals. In Book of abstracts EMC 2016 p. 406. Rimini.
 85. Henmi, C., Kusachi, I., and Henmi, K. (1994) Vesuvianite from Kushiro, Hiroshima Prefecture, Japan. In IMA Abstracts p. 172. Pisa.
 86. Himmelberg, G.R., and Miller, T.P. (1980) Uranium- and thorium-rich vesuvianite from the Seward Peninsula, Alaska. *American Mineralogist*, 65, 1020–1025.
 87. Hochella, M.F., Liou, J.G., Keskinen, M.J., and Kim, H.S. (1982) Synthesis and stability relations of magnesium idocrase. *Economic Geology*, 77, 798–808.
 88. Hoisch, T.D. (1985) The solid solution chemistry of vesuvianite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 89, 205–214.
 89. Horváth, L., and Gault, R.A. (1990) The mineralogy of Mont Saint-Hilaire Quebec. *Mineralogical Record*, 284–359.
 90. Huve, L., Delmotte, L., Martin, P., Le Dred, R., Baron, J., and Saehr, D. (1992) 19F MAS-NMR Study of Structural Fluorine in Some Natural and Synthetic 2:1 Layer Silicates. *Clays and Clay Minerals*, 40, 186–191.
 91. Innes, J., and Chaplin, R.C. (1986) Ore bodies of the Kombat mine, South West Africa/Namibia. In C.R. Anheusser and S. Maske, Eds., *Mineral deposits of southern Africa*, Geological Society of South Africa pp. 1789–1805.
 92. Ito, J., and Arem, J.E. (1970) Idocrase: Synthesis, phase relations and crystal chemistry. *American Mineralogist*, 55, 880–912.
 93. Jannasch, P. (1884) Zur Kenntniss des Zusammensetzung des Vesuvians. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie, und Paläontologie*, 1, 266–270.
 94. Jannasch, P., and Weingarten, P. (1896) Über die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Vesuvians und des Wiluits. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 11, 40–48.
 95. Kappeler, M.A. (1723) *Prodromus crystallographiae de crystallis improprie sic dictis commentarium*, 43 p. Heinrich Rennward Wyssing, Lucerna.
 96. Karwowski, L., Kraczk, J., Pieczka, A., and Żabiński, W. (1996) Vesuvianite from the Garby Izerskie mt., Lower Silesia, Poland. *Mineralogia Polonica*, 27, 23–31.
 97. Kelemen, S.R., George, G.N., and Gorbaty, M.L. (1990) Direct determination and quantification of sulphur forms in heavy petroleum and coals: 1. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) approach. *Fuel*, 69, 939–944.

98. Keusen, H.R. (1972) Mineralogie und Pétrographie des metamorphen Ultramafitit-Komplexes vom Geisspfad (Penninische Alpen). *Schweiz Mineral Petrogr Mitt*, 52, 307–320.
99. Kim, K.J., Koh, T.Y., Kim, C.S., and Lee, Y.B. (2014) Effects of tetrahedral Fe²⁺ on the structural, magnetic and electronic properties of solution-based titanomagnetite thin films. *Journal of the Korean Physical Society*, 64, 93–97.
100. Klaproth, M.H. (1797) Untersuchung des Vesuvians, Vesuvian aus Sibirien. In *Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper* pp. 33–38. Rottmann, Berlin.
101. Kononova V. A. (1960) On a metamict variety of vesuvianite from an alkaline pegmatite in southwest Tuva. *Dokl Acad. Sci. USSR*, 130, 129–132.
102. Kraczka, J., and Żabiński, W. (2003) Mössbauer study of iron in some vesuvianites. *Mineralogia Polonica*, 34, 37–44.
103. Kravchinsky, V.A., Konstantinov, K.M., Courtillot, V., Savrasov, J.I., Valet, J.P., Cherniy, S.D., Mishenin, S.G., and Parasotka, B.S. (2002) Paleomagnetism of East Siberian traps and kimberlites: Two new poles and palaeogeographic reconstructions at about 360 and 250 Ma. *Geophysical Journal International*, 148, 1–33.
104. Krivovichev, S.V. (2013) Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world. *Mineralogical Magazine*, 77, 275–326.
105. Kunz, G.F. (1903) Californite (vesuvianite); a new ornamental stone. *American Journal of Science*, 16, 397–398.
106. Lager, G.A., Xie, Q., Ross, F.K., Rossman, G.R., Armbruster, T., Rotella, F.J., and Schultz, A.J. (1999) Hydrogen-atom position in P4/nnc vesuvianite. *The Canadian Mineralogist*, 37, 763–768.
107. Larraz, G., Orera, A., Sanz, J., Sobrados, I., Diez-Gómez, V., and Sanjuán, M.L. (2015) NMR study of Li distribution in Li_{7-x}H_xLa₃Zr₂O₁₂ garnets. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 5683–5691.
108. Lasaulx, von A. (1883) Über den Manganvesuvian vom Johnsberge bei Jordansmühle in Schlesien und Über den Titanomorphit. *Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie*, 7, 71–73.
109. Li, H., Ru, J., Yin, W., Liu, X., Wang, J., and Zhang, W. (2009) Removal of phosphate from polluted water by lanthanum doped vesuvianite. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 326–330.
110. Libowitzky, E. (1999) Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H O Hydrogen Bond Lengths in Minerals. *Hydrogen Bond Research*, 1059, 103–115.
111. Lindberg, B.J., Hamrin, K., Johansson, G., Gelius, U., Fahlman, A., Nordling, C., and

- Siegbahn, K. (1970) Molecular Spectroscopy by Means of ESCA II. Sulfur compounds. Correlation of electron binding energy with structure. *Physica Scripta*, 1, 286–298.
112. Lindström, G. (1888) Tvenne idokrasanalyser. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, 10, 286–289.
113. Liu, S. (2016) Device for removing industrial rust. China.
114. Lussier, A.J., Aguiar, P.M., Michaelis, V.K., Kroeker, S., and Hawthorne, F.C. (2009) The occurrence of tetrahedrally coordinated Al and B in tourmaline: An ¹¹B and ²⁷Al MAS NMR study. *American Mineralogist*, 94, 785–792.
115. Machatschki, F. (1932) Zur Formel des Vesuvian. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 81, 148–152.
116. Macrae, C.F., Bruno, I.J., Chisholm, J.A., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E., Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J., and Wood, P.A. (2008) Mercury CSD 2.0 new features for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 41, 466–470.
117. Malczewski, D., and Dziurawicz, M. (2015) ²²²Rn and ²²⁰Rn emanations as a function of the absorbed α -doses from select metamict minerals. *American Mineralogist*.
118. Manning, P.G. (1968) Optical absorption spectra of octahedrally bonded Fe³⁺ in vesuvianite. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 5, 89–92.
119. Manning, P.G., and Tricker, M.J. (1975) Optical absorption and Mössbauer spectral studies of iron and titanium site-populations in vesuvianites. *The Canadian Mineralogist*, 13, 259–265.
120. Mikhailova, J.A., Kalashnikov, A.O., Sokharev, V.A., Pakhomovsky, Y.A., Konopleva, N.G., Yakovenchuk, V.N., Bazai, A.V., Goryainov, P.M., and Ivanyuk, G.Y. (2016) 3D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite–carbonatite complex (Russia). *Mineralium Deposita*, 51, 131–149.
121. Momma, K., and Izumi, F. (2011) VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44, 1272–1276.
122. Nyunt, T.T., Theye, T., and Massonne, H.J. (2009) Na-rich vesuvianite in jadeitite of the Tawmaw jade district, northern Myanmar. *Periodico di Mineralogia*, 78, 5–18.
123. Ohkawa, M. (1994) Crystal chemistry and structure of vesuvianite. PhD thesis. Hiroshima.
124. Ohkawa, M., Yoshiasa, A., and Takeno, S. (1992) Crystal chemistry of vesuvianite: site preferences of square- pyramidal coordinated sites. *American Mineralogist*, 77, 945–953.
125. Ohkawa, M., Armbruster, T., and Galuskin, E.V. (2009) Structural investigation of low -

- symmetry vesuvianite collected from Tojyo, Hiroshima, Japan: Implications for hydrogarnet-like substitution. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 104, 69–76.
126. Olejniczak, Z., and Żabiński, W. (1996) ^{27}Al NMR study of white vesuvianite from Piz Lunghin, Switzerland. *Mineralogia Polonica*, 27, 41–45.
127. Olesch, M. (1979) Natürliche und synthetische Fe-haltige Vesuviane. *Fortschritte in Mineralogie*, 57, 114–115.
128. Palache, C., and Bauer, L.H. (1931) On the occurrence of beryllium in the zinc deposits of Franklin, New Jersey. *American Mineralogist*, 15, 30–33.
129. Pallas, P.S. (1793) Nordische Beyträge zur physikalischen und geographischen Erd- und Volkerbeschreibung, 5-7 p. Leipzig.
130. Pan, Y.M., and Fleet, M.E. (1992) Mineral chemistry and geochemistry of vanadian silicates in the Hemlo gold deposit, Ontario, Canada. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109, 511–525.
131. Panikorovskii, T.L., Zolotarev, A.A., Krivovichev, S.V., and Antonov, A.A. (2014) Epitaxial intergrowths of wiluite and grossular: a single-crystal X-ray diffraction study and modular interpretation. In IMA Abstracts p. 332. Johannesburg.
132. Panikorovskii, T.L., Krivovichev, S.V., Galuskin, E.V., Shilovskikh, V.V., Mazur, A.S., and Bazai, A.V. (2016) Si-deficient, OH-substituted, boron-bearing vesuvianite from Sakha-Yakutia, Russia: a combined single-crystal, ^1H MAS-NMR and IR spectroscopic study. *European Journal of Mineralogy*, 28, 931–941.
133. Panikorovskii, T.L., Chukanov, N.V., Aksenov, S.M., Mazur, A.S., Avdontseva, E.Y., Shilovskikh, V.V., and Krivovichev, S.V. (2017a) Alumovesuvianite, $\text{Ca}_{19}\text{Al}(\text{Al},\text{Mg})_{12}\text{Si}_{18}\text{O}_{69}(\text{OH})_9$, a new vesuvianite-group member from the Jeffrey mine, asbestos, Estrie region, Québec, Canada. *Mineralogy and Petrology*, 111, 833–842.
134. Panikorovskii, T.L., Shilovskikh, V.V., Avdontseva, E.Y., Zolotarev, A.A., Pekov, I.V., Britvin, S.N., Hålenius, U., and Krivovichev, S.V. (2017b) Cyprine, $\text{Ca}_{19}\text{Cu}_{2+}(\text{Al},\text{Mg},\text{Mn})_{12}\text{Si}_{18}\text{O}_{69}(\text{OH})_9$, a new vesuvianite-group mineral from the Wessels mine, South Africa. *European Journal of Mineralogy*, 29, 295–306.
135. Panikorovskii, T.L., Shilovskikh, V.V., Avdontseva, E.Y., Zolotarev, A.A., Karpenko, V.Y., Mazur, A.S., Yakovenchuk, V.N., Bazai, A.V., Krivovichev, S.V., and Pekov, I.V. (2017c) Magnesiovesuvianite, $\text{Ca}_{19}\text{Mg}(\text{Al},\text{Mg})_{12}\text{Si}_{18}\text{O}_{69}(\text{OH})_9$, a new vesuvianite-group mineral. *Journal of Geosciences (Czech Republic)*, 62, 25–36.
136. Panikorovskii, T.L., Chukanov, N.V., Rusakov, V.S., Shilovskikh, V.V., Mazur, A.S., Balassone, G., Ivanyuk, G.Y., and Krivovichev, S.V. (2017d) Vesuvianite from the

- Somma-Vesuvius Complex: New Data and Revised Formula. *Minerals*, 7, 248.
137. Panikorovskii, T.L., Mazur, A.S., Bazai, A.V., Shilovskikh, V.V., Galuskin, E.V., Chukanov, N.V., Rusakov, V.S., Zhukov, Y.M., Avdontseva, E.Y., Aksenov, S.M., and others (2017e) X-ray diffraction and spectroscopic study of wiluite: implications for the vesuvianite-group nomenclature. *Physics and Chemistry of Minerals*, 44, 577–593.
 138. Pavese, A., Prencipe, M., Tribaudino, M., and Aagaard, S.S. (1998) X-ray and neutron single-crystal study of P4/n vesuvianite. *The Canadian Mineralogist*, 36, 1029–1037.
 139. Phillips, B.L., Allen, F.M., and Kirkpatrick, R.J. (1987) High-resolution solid-state ²⁷Al NMR spectroscopy of Mg-rich vesuvianite. *American Mineralogist*, 72, 90–94.
 140. Platonov, A.N., Żabiński, W., and Sachanbiński, M. (1995) Optical absorption spectra of Mn³⁺ ions in vesuvianites from Lower Silesia, Poland. *European Journal of Mineralogy*, 7, 1345–1352.
 141. Putz, H., and Brandenburg, K. (2014) *Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization*. Kreuzherrenstr, 102, 53227 Bonn, Germany.
 142. Rivas-Mercury, J.M., Pena, P., de Aza, A.H., and Turrillas, X. (2008) Dehydration of Ca₃Al₂(SiO₄)_y(OH)_{4(3-y)} (0 < y < 0.176) studied by neutron thermodiffraction. *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 1737–1748.
 143. Romer, R.L. (1992) Vesuvianite-new tool for the U-Pb dating of skarn ore deposits. *Mineralogy and Petrology*, 46, 331–341.
 144. Rucklidge, J.C., Kocman, V., Whitlow, S.H., and Gabe, E.J. (1975) The crystal structures of three Canadian vesuvianites. *The Canadian Mineralogist*, 13, 15–21.
 145. Shannon, E.V. (1922) Note on the cyprine from Franklin Furnace, New Jersey. *American Mineralogist*, 7, 140–142.
 146. Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32, 751–767.
 147. Sheldrick, G.M. (2008) A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 64, 112–122.
 148. Singh, P.S., Bastow, T., and Trigg, M. (2005) Structural studies of geopolymers by ²⁹Si and ²⁷Al MAS-NMR. *Journal of Materials Science*, 40, 3951–3961.
 149. Sjögren, H. (1895) Analyser pa tvenne vesuvian-varieter och vesuvianens kemiska constitution I allmänhet. *Geol. för. I Stockholm Forhandlingar*, 17, 267–271.
 150. Stalder, H.A., and Aufdenblatten, M. (1995) Granat (Grossular) aus dem Täschental VS. *Schweizer Strahler*, 10, 267–279.
 151. Strunz, H., and Nickel, E.H. (2001) *Mineralogical Tables*, 870 p. Schweizerbart, Stuttgart.

152. Tanaka, T., Akizuki, M., and Kudoh, Y. (2002) Optical properties and crystal structure of triclinic growth sectors in vesuvianite. *Mineralogical Magazine*, 66, 261–274.
153. Tricker, M.J., and Manning, P.G. (1979) Can electron exchange processes in vesuvianites be detected by Mössbauer spectroscopy? *Journal de Physique*, 40, 477–479.
154. Tricker, M.J., Vaishnava, P.P., and Manning, P.G. (1981) ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic studies of electron-hopping processes in vesuvianites. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 43, 1169–1174.
155. Trommsdorff, V. (1968) Mineralreaktionen mit Wollastonit und Vesuvian in einem Kalksilikatfels der alpinen Disthenzone (Claro, Tessin). *Schweiz. miner. petrogr. Mitt.*, 48, 655–666.
156. Valley, J.W., Peacor, D.R., Bowman, J.R., Essene, E.J., and Allard, M.J. (1985) Crystal chemistry of a Mg-vesuvianite and implications of phase equilibria in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. *Journal of Metamorphic Geology*, 3, 137–153.
157. Veblen, D.R., and Wiechmann, M.J. (1991) Domain structure of a low-symmetry vesuvianite from Crestmore, California. *American Mineralogist*, 76, 397–404.
158. Vogel, I.H. (1887) Über die chem. Zusammensetzung des vesuvians. Dissertation. Göttingen.
159. Wang, C., Fan, Q., Gao, Z., Li, Y., and Wang, X. (2015) Macroporous cement concrete capable of adsorbing carbon dioxide and its preparation method. China.
160. Warren, B.E., and Modell, D.I. (1931) The Structure of Vesuvianite $\text{Ca}_{10}\text{Al}_4(\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Si}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_4$. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 78, 422–432.
161. Weibull, M. (1896) I. Studien über Vesuvian. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 25, 1–37.
162. Werner, A.G. (1795) Über vesuvian. *Klaproth Beiträge*, 1, 34.
163. Wherry, E.T., and Chapin, W.H. (1908) DETERMINATION OF BORIC ACID IN INSOLUBLE SILICATES. *Journal of the American Chemical Society*, 30, 1687–1701.
164. Willcott, M.R. (2009) MestRe Nova MestRe Nova . Mestrelab Research S.L. Feliciano Barrera 9B, Bajo, 15706 Santiago de Compostela, Spain. <http://www.mestrelab.com> . See Web site for pricing information. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 13180–13180.
165. Xiaoyan, T., Suyu, W., Yang, Y., Ran, T., Yunv, D., Dan, A., and Li, L. (2015) Removal of six phthalic acid esters (PAEs) from domestic sewage by constructed wetlands. *Chemical Engineering Journal*, 275, 198–205.
166. Xu, J., Li, G., Fan, G., Ge, X., Zhu, X., and Shen, G. (2017) Hongheite, IMA 2017-027.

- CNMNC Newsletter No. 39, October 2017, page 1283. *Mineralogical Magazine*, 81, 1279–1286.
167. Xu, J., Li, G., Fan, G., Ge, X., Zhu, X., and Shen, G. (2019) Hongheite $\text{Ca}_{18}(\square, \text{Ca})_2\text{Fe}_{2+\text{Al}}\text{Al}_4(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Al})_8 (\square, \text{B})_4\text{Si}_{18}\text{O}_{69}(\text{O}, \text{OH})_9$: a new vesuvianite group mineral from the world-class Gejiu tin polymetallic orefield, Yunnan Province, China. *Acta Geologica Sinica*, 93, 138–146.
 168. Xue, X., and Stebbins, J. (1993) ^{23}Na NMR chemical shifts and local Na coordination environments in silicate crystals, melts and glasses. *Physics and Chemistry of Minerals*, 20.
 169. Yang, C. (2016) A kind of food waste disposal method and apparatus. China.
 170. Yesinowski, J.P., Rossman, G.R., and Eckert, H. (1988) Characterization of hydrous species in minerals by high-speed ^1H MAS-NMR. *Journal of the American Chemical Society*, 110, 1367–1375.
 171. Yoshiasa, A., and Matsumoto, T. (1986) The crystal structure of vesuvianite from Nakatatsu mine: reinvestigation of the cation site-population and of the hydroxyl groups. *Mineralogical Journal*, 13, 1–12.
 172. Żabiński, W., Waclawska, I., and Paluszkiwicz, C. (1996) Thermal decomposition of vesuvianite. *Journal of Thermal Analysis*, 46, 1437–1447.
 173. Zakaznova-Herzog, V.P., Nesbitt, H.W., Bancroft, G.M., and Tse, J.S. (2008) Characterization of leached layers on olivine and pyroxenes using high-resolution XPS and density functional calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 69–86.
 174. Zepharowich, V.V. (1864) *Krystallographische Studien über den Idokras*, 6–134 p. *Sitzungsber, Wien*.
 175. Zhou, B., Sherriff, B.L., Hartman, J.S., and Wu, G. (2007) ^{27}Al and ^{23}Na NMR spectroscopy and structural modeling of aluminofluoride minerals. *American Mineralogist*, 92, 34–43.
 176. Анненкова, Г.А., Бонштедт-Куплетская, Э.М., Боруцкий, Е., Бульенков, Н.А., Воробьев, Ю.К., Гинзбург, И.В., Коноплева, И.Б., Корнетова, В.А., Кудряшова, В.И., Кулиш, Н.С., and others (1972) *Минералы. Справочник. III. Силикаты с изолированными или двойными тетраэдрами.*, 883 p. (Ф.В. Чухров, Е.М. Бонштедт-Куплетская, & Н.Н. Смолянинова, Eds.). Наука, Москва.
 177. Антонов, А.А. (2003) *Минералогия родинитов Баженовского гипербазитового массива*, 128 p. Наука, Санкт-Петербург.
 178. Балаганский, В.В., Басалаев, А.А., Беляев, О.А., Пожиленко, В.И., Радченко, А.Т., and Радченко, М.К. (1996) *Геологическая карта Кольского региона 1:500000*, 1-10 p.

ГИ КНЦ РАН, Апатиты.

179. Батиева, И.Д., and Бельков, И.В. (1984) Сахарйокский щелочной массив, слагающие породы и минералы, 133 р. ГИ КНЦ РАН, Апатиты.
180. Батиева, И.Д., Бельков, И.В., Богданова, А.Н., and Федотова, Е.П. (1987) едкоземельный везувиан из щелочных габброидов Сахарйокского массива (Кольский полуостров). Минеральные ассоциации и минералы магматических комплексов Кольского полуострова, 10–14.
181. Белинский, В.Б. (1985) Геохимические особенности месторождений оловоносных скарнов Восточной Якутии : автореф. дис. канд. геол.-минерал.наук.
182. Боровикова, Е.Ю. (2005) Кристаллохимия минералов группы везувиана различного происхождения. Исследование методами колебательной (инфракрасной и комбинационного рассеяния) и мессбауэровской спектроскопии. автореф. дис. канд. геол.-минерал.наук. МГУ.
183. Боровикова, Е.Ю., and Куражковская, В.С. (2006) Влияние фтора на образование упорядоченных и разупорядоченной модификаций везувиана: исследование методом ИК-спектроскопии. Записки РМО, 135, 89–95.
184. Галускин, Е.В., and Галускина, И.О. (2000) Вилуит - новый минерал 1998 года из Саха-Якутии - минерал с более чем 200-летней историей. Записки РМО, 129, 130–132.
185. Гаскельберг, Л.А., Лукьянова, Н.В., Гаскельберг, В.Г., Баржитский, В.В., Снятков, А.Б., Белолипецкий, А.П., Зайцев, В.Г., Антонюк, Е.С., Ремизова, А.М., and Ильин, Ю.И. (1978) Совместный отчет о дополнительном изучении Кейвской структуры и состава новой геологической карты масштаба 1:200000. Апатиты. Неопубликованный отчет ФГУ «ТФГИ Северо-западного Федерального Округа, 1, 1–7.
186. Григорьев, Д.П. (1991) Наука о минералах в Санкт-Петербурге в год основания минералогического общества. Записки ВМО, 119, 100–107.
187. Ерохин, Ю.В. (2009) Геохимия Везувианов Баженовского офиолитового комплекса. In Материалы Фёдоровской сессии pp. 210–212. Санкт-Петербург.
188. Жуков, С.И., Ступникова, Н.И., and Павленко, А.С. (1961) Абсолютный возраст интрузий Восточно-Тувинского региона и Енисейского кряжа. Геохимия, 7, 547–560.
189. Иванюк, Г.Ю., Яковенчук, В.Н., and Пахомовский, Я.А. (2002) Ковдор, 325 р. Минералы Лапландии, Апатиты.
190. Иванюк, Г.Ю., Горяинов, П.М., Пахомовский, Я.А., Коноплева, Н.Г., Яковенчук,

- В.Н., Базай, А.В., and Калашников, А.О. (2009) Самоорганизация рудных комплексов. Синергетические принципы прогнозирования и поисков месторождений полезных ископаемых, 392 p. (Н.В. Межеловский, Ed.). Геокарт-Геос, Москва.
191. Каверин, С.В., Краснова, Н.В., and Тарасенко, Ю.Н. (1988) К минералогии апомелилитовых пород Ковдорского массива. In Минералогия и Геохимия. Вопросы генезиса эндогенных месторождений pp. 46–62. ЛГУ, Ленинград.
192. Кашинский, А.А. (1909) Везувиан с Карманкульского кордона. Записки Горного Института, 2, 77–79.
193. Кокшаров, Н.И. (1853) Материалы для минералогии России. Часть 1, 13 p. Типография И.И. Глазунова и Ко, Санкт-Петербург.
194. Корнетова, В.А., Осолодкина, Г.А., and Борисовский, С.Е. (1986) Минералы пустот в родингитах. Новые данные о минералах СССР, 33, 78–86.
195. Кривовичев, С.В. (2013) Сложность, разнообразие и эволюция минерального мира: от Вернадского до наших дней. In Вернадский и XXI век: геосфера, биосфера, ноосфера и симметрия pp. 26–32. София.
196. Кривовичев, С.В., Золотарев, А.А., Паникоровский, Т.Л., Антонов, А.А., and Кривовичев, В.Г. (2013) Кристаллохимия низкосимметричного везувиана из месторождений Монетной дачи (Средний Урал, Россия). Вестник Санкт-Петербургского университета, 3–13.
197. Куражковская, В.С., Боровикова, Е.Ю., Дорохова, Г.И., Кононов, О.В., and Стефанович, С.Ю. (2003) ИК спектры высокосимметричных и низкосимметричных везувианов. Записки РМО, 132, 109–121.
198. Куражковская, В.С., Боровикова, Е.Ю., and Алферова, М.С. (2005) Инфракрасные спектры, параметры элементарной ячейки и оптический знак борсодержащих везувианов и виллюитов. Записки РМО, 134, 82–91.
199. Курбатов, С.М. (1914) Везувианы из русских месторождений. I. Везувиан с берега р. Большой Казнахты в Кумачинских горах на Южном Урале. Известия Российской Академии Наук, 8:13, 901–914.
200. ——— (1922) Везувианы из русских месторождений II. Везувиан из Серафимовского рудника в Мостовом участке Монетной дачи на Урале. Известия Российской Академии Наук, 16, 411–424.
201. ——— (1924) Везувианы из русских месторождений. IV. Везувианы Шишимских гор на Южном Урале. Известия Российской Академии Наук, 18, 151–174.
202. ——— (1925a) Везувианы из русских месторождений. V. Везувианы из асбестовых

- копей на границе Каменской и Монетной дач на Урале (описание месторождения). Известия Российской Академии Наук, 19, 43–52.
203. ——— (1925b) Везувианы из русских месторождений. VI. Везувианы из асбестовых копей на границе Каменской и Монетной дач на Урале (описание месторождения). Известия Российской Академии Наук, 19, 451–482.
204. ——— (1946) Везувианы из месторождений СССР, 1-58 р. Издательство ЛГУ, Ленинград.
205. ——— (1948) К вопросу о химическом составе и строении граната и везувиана. Ученые записки ЛГУ, 93, 18–34.
206. Курбатов, С.М., and Солодовникова, Л.Л. (1923) Везувианы из русских месторождений III. Хромовый везувиан из окрестностей Верх-Нейвинского завода на Урале. Известия Российской Академии Наук, 17, 115–128.
207. Ляхович, В.В. (1954) Новые данные по минералогии Вилуйского месторождения ахтарандитов. Труды Вост.-Сиб. филиала АН СССР, 1, 85–116.
208. ——— (1955) О новых разновидностях вилуита. Минерал. Сб. Львов. геол. общ., 9, 128–144.
209. Олейников, Б.В. (1979) Геохимия и рудогенез платформенных базитов, 263 р. Наука, Новосибирск.
210. Орлов, Ю.Л., and Мартянов, Н.Н. (1960) Редкоземельный везувиан из Енисейского кряжа. Труды минералогического музея, 11, 187–190.
211. Падалка, Г.Л. (1932) Змеевикова зона и месторождения асбеста во 2-й Вагранской даче на С. Урале. Труды Главного геолого-разведочного управления ВСНХ СССР, 50, 104.
212. Паниковровский, Т.Л., and Бритвин, С.Н. (2013) Об использовании дифференциальной сканирующей калориметрии для исследования структурных особенностей органических и неорганических соединений pp. 1–13. СПбГУ, Санкт-Петербург.
213. Паниковровский, Т.Л., Золотарев, А.А., Кривовичев, С.В., Шиловских, В.В., and Базай, А.В. (2016a) Кристаллохимия Си-содержащих («ципринов») из Клеппан (Норвегия). Записки РМО, 145, 131–142.
214. Паниковровский, Т.Л., Кривовичев, С.В., Яковенчук, В.Н., Шиловских, В.В., and Мазур, А.С. (2016b) Кристаллохимия Na-содержащего везувиана из фенитизированных габброидов Западных Кейв (Кольский п-ов, Россия). Записки РМО, 145, 83–85.
215. Паниковровский, Т.Л., Кривовичев, С.В., Золотарев, А.А., and Антонов, А.А. (2016c)

- Кристаллохимия низкосимметричного (P4nc) везувиана из Карманкульского кордона (Южный Урал, Россия). Записки РМО, 145, 94–104.
216. Паникоровский, Т.Л., Шиловских, В.В., and Золотарев, А.А. (2016d) Релаксация структуры катион-упорядоченного P4/n везувиана из скарна Стара Каменица (Судеты, Польша). In Труды ФНС pp. 293–296. Апатиты.
217. Паникоровский, Т.Л., Яковенчук, В.Н., Иванюк, Г.Ю., and Кривовичев, С.В. (2017) Структурная эволюция везувиана из скарноидов Ковдорского массива (Кольский полуостров). In Труды ФНС pp. 149–150.
218. Платонов, А.Н., Таран, М.Н., and Мацук, С.С. (1993) Оптические спектры Cr³⁺ в везувиане. Минералогический журнал, 15, 55–59.
219. Прендель, Р.А. (1887) О вилуите. Записки Новороссийского общества Естествоиспытателей, 12, 48–62.
220. Русаков, В.С., Ковальчук, Р.В., Боровикова, Е.Ю., and Куражковская, В.С. (2006) Состояние атомов железа в высоких везувианах по данным мессбауэровской спектроскопии. Записки РМО, 135, 91–100.
221. Серёдкин, М.В. (2001) Петрология железорудного и флогопитового месторождений Ковдорского массива. Автореферат диссертации. МГУ.
222. Спиридонов, Э.М., Ладыгин, В.М., Симонов, О.Н., Анастасенко, Г.Ф., and Степанов, В.К. (2000) Метавулканы цеолитовой и пренит-пумпеллиитовой фации трапповой формации Норильского района Сибирской платформы., 212 p. МГУ, Москва.
223. Фёдоров, Е.С. (1890) Геологические исследования в Северном Урале в 1884-1886 гг, 262 p. А. Траншель, Санкт-Петербург.
224. Филатов, С.К., and Бубнова, Р.С. (2008) Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов, 760 p. Наука, Санкт-Петербург.
225. Чуканов, Н.В., Паникоровский, Т.Л., and Червонный, А.Д. (2018) О связи кристаллохимических характеристик минералов группы везувиана с их ИК-спектрами. Записки РМО, 147, 112–128.
226. Чумаков, А.А., Морозов, А.И., and Гинзбург, И.В. (1948) Везувиан из Западных Кейв (на Кольском полуострове). Доклады АН СССР, 11, 1099–1101.

Приложение 1. Структурная сложность различных МГВ для $P4/nnc$, $P4/n$ и $P4nc$ структурных модификаций.

Данные	Число атомов (v)	I_G (бит/атом)	$I_{G,Total}$ (бит/ячейка)
Alumovesuvianite	274	5.244	1436.861
banat_nnc	284	4.389	1246.528
crust_on_wil_nnc	256	4.188	1072.000
Lager_1999_p4nnc	276	4.311	1189.953
mo_ves_ree_2_0m_n	270	5.255	1418.740
razsheplenie(wil_bereg)_nnc	298	4.427	1319.312
ves_ahm(2)(28975)-n	256	5.141	1316.000
ves_ahm(2)(28975)-nnc	258	4.221	1088.897
Ves_ak_chag_p4n	260	5.192	1349.816
Ves_ak_chag_p4nc	274	5.200	1424.861
Ves_ak_chag-without_H	256	5.094	1304.000
ves_alain_zanzo-thel(13988)-n	256	5.141	1316.000
ves_alain_zanzo-thel(13988)-nnc	258	4.221	1088.897
ves_an_bazh(cr)2 (2)-nnc	258	4.221	1088.897
ves_an_bazh(cr)2-n	254	5.115	1299.126
ves_asbestos(70026)_n	258	5.166	1332.897
ves_asbestos(70026)-nc	256	5.094	1304.000
ves_at_koy_xcal_nnc	256	4.188	1072.000
ves_azegous-2(67495)_n	256	5.141	1316.000
ves_azegous-2(67495)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_barb(23700)_n	256	5.141	1316.000
ves_barb(23700)_nc	258	5.120	1320.897
ves_barb_new(23700)_n	256	5.141	1316.000
ves_barb_new(23700)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_bazh(79479)_n	256	5.141	1316.000
ves_bazh(79479)_nc	254	5.067	1287.126
ves_bazh(79479)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_bazh(antonov)_n	256	5.141	1316.000
ves_bazh(antonov)-nc	266	5.161	1372.705
ves_bazh(antonov)-nnc	258	4.221	1088.897
ves_bazh_new(79478)_n	256	5.141	1316.000
ves_bazh_new(79478)_nc	254	5.067	1287.126
ves_bazh_new(79478)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_bellecombe(79621)_n	254	5.115	1299.126
ves_bellecombe(79621)_nc	272	5.176	1407.790
ves_bellecombe(79621)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_blag(7_1 spuck)_nnc	268	4.320	1157.712
Ves_blag_n	266	5.206	1384.705
ves_blag_nnc	268	4.320	1157.712
ves_blag2_nnc	266	4.288	1140.705
ves_br_ptk_0m_nnc	256	4.188	1072.000

ves_collo_di_palom_nnc	282	4.359	1229.353
ves_crust(3_wiluites)_nnc	260	4.253	1105.816
ves_crust_on_wil_nnc	292	4.395	1283.429
ves_cyp(nor_fersmana)2_nnc	264	4.257	1123.720
Ves_cyp_mg_nc	270	5.210	1406.740
ves_cyp_mg_n	258	5.166	1332.897
ves_cyp_mn_n	254	5.115	1299.126
ves_ere_m_n	256	5.141	1316.000
ves_ere_m_nc	256	5.094	1304.000
ves_ere_m_nnc	258	4.221	1088.897
ves_F(fluorvesuvianite)_n	256	5.141	1316.000
ves_F(fluorvesuvianite)_nc	258	5.120	1320.897
ves_F(fluorvesuvianite)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_Falza(56-3067)_nnc	266	4.288	1140.705
ves_frag_el_ma(70024)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_frugard(13973)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_gazlov(31902)_n	256	5.141	1316.000
ves_gazlov(31902)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_georgetown(51073)_n	254	5.115	1299.126
ves_georgetown(51073)_nc	272	5.176	1407.790
ves_georgetown(51073)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_gl(eger)14687_nnc	256	4.188	1072.000
ves_gl(svetovody)_n	254	5.115	1299.126
ves_gl(svetovody)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_gl(vapenna_jesenik)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_gl_birhin(yellow)_n	266	5.206	1384.705
ves_gl_birhin(yellow)_nc	264	5.135	1355.720
ves_gl_birhin_new_n	266	5.206	1384.705
ves_gl_birhin_new_nnc	268	4.320	1157.712
ves_gl_doveren_new_nc	266	5.161	1372.705
ves_gl_irkutsk-dark_nnc	266	4.288	1140.705
ves_gl_landfall_nnc	284	4.389	1246.528
ves_gl_sludyanka_nnc	264	4.257	1123.720
ves_gl_stara_kamenica_n	256	5.141	1316.000
ves_gl_will_auto_zone-yellow_n	280	5.258	1472.199
ves_gl_will_auto_zone-yellow_nc	272	5.176	1407.790
ves_gl_will_auto_zone-yellow_nnc	268	4.320	1157.712
ves_gl_yellow(iordanov)_nc	272	5.176	1407.790
ves_gl_yellow(iordanov)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_gtl(husha_gol)_nnc	260	4.253	1105.816
ves_gtl(husha_gol_n)	254	5.115	1299.126
ves_guan_sea(58654)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_gukun(16908)_nnc	282	4.359	1229.353
ves_gulshad(43180)_nnc	268	4.320	1157.712
Ves_haslan(15978)_nnc	256	4.188	1072.000

ves_hessen(51056)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_igul(43974)_n	254	5.115	1299.126
ves_Jandrik(29112)_nnc	264	4.257	1123.720
ves_jef(big-lil)_n	256	5.141	1316.000
ves_kar(21155)_n	274	5.244	1436.861
ves_kar_0m_sx_nc	272	5.176	1407.790
ves_ked(41304)_n	264	5.181	1367.720
ves_ked(41304)_nnc	268	4.320	1157.712
ves_kedabek(41323)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_keyvy(707)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_keyvy_nnc	256	4.188	1072.000
ves_keyvy-976_nnc	256	4.188	1072.000
ves_khewza(65273)_n	256	5.141	1316.000
ves_kimito (13985)_nnc	264	4.257	1123.720
ves_kluchev(27952)_nc	272	5.176	1407.790
ves_korev(1557)_n	256	5.141	1316.000
ves_kov_ree-last2_nnc	268	4.320	1157.712
ves_kov-new(yakovencuk)_nc	272	5.176	1407.790
ves_pk_kov_REE_n	264	5.181	1367.720
ves_pk_kov_REE_new_n	264	5.181	1367.720
Ves_pk_kov_REE-last1_nnc	268	4.320	1157.712
ves_razshepleny_nnc	276	4.326	1193.953
ves_templeton(31413)_nnc	264	4.257	1123.720
ves_wil2(xcal)_n	282	5.281	1489.353
ves_will_auto_225-19594_n	280	5.258	1472.199
ves_will_auto_GV-7_nnc	268	4.320	1157.712
ves_will_auto_nnc	284	4.389	1246.528
ves_will_GV-8_nnc	268	4.320	1157.712
ves-wil_mother2(Mo-SN)_nnc	284	4.389	1246.528
white_crust_nnc	292	4.395	1283.429
will_auto-225-19594_n	272	5.220	1419.790
wiluite-1_nnc	284	4.389	1246.528

Приложение 2. Происхождение исследованных образцов МГВ.

Месторождение	Музей- ный номер	Со- ста в	Струк -тура	Коллекция	Примечание
Kristiansand, Vest-Agder (Норвегия)	13975	+	+	музей им. Ферсмана	
Титовское месторождение, Тас-Хаяхта, Якутия	68750	+	+	музей им. Ферсмана	
Савватеево, Вост. Забайкалье	57348	+	+	музей им. Ферсмана	
Østerbø, Vest-Agder, Aurland (Норвегия)	67940	+	+	музей им. Ферсмана	
Kemiö Island (Финляндия)	29112	+	+	музей им. Ферсмана	
Gukunvara (Финляндия)	16908	+	+	музей им. Ферсмана	
Myrseter area, Drammen, Buskerud (Норвегия)	60211	+	+	музей им. Ферсмана	
Frugård, Mäntsälä, Etelä- Suomen Lääni, (Финляндия)	13973	+	+	музей им. Ферсмана	
Bensheim, Hesse (Германия)	51056	+	+	музей им. Ферсмана	
Vesuvio, Somma-Vesuvius Complex, Naples Province (Италия)	5228	+	+	музей им. Ферсмана	
Maderanertal valley, Uri, (Швейцария)	27726	+	+	музей им. Ферсмана	
Monte Rosa massif, Valais (Швейцария)	31407	+	+	музей им. Ферсмана	
Maderanertal valley, Uri, (Швейцария)	27727			музей им. Ферсмана	
Bellecombe, Châtillon (Италия)	79621	+	+	музей им. Ферсмана	
Vesuvio, Somma-Vesuvius Complex, Naples Province (Италия)	27837	+	+	музей им. Ферсмана	
Ala di Stura, Lanzo Valleys, Piedmont (Италия)	13988	+	+	музей им. Ферсмана	
Collo di Palombaia, Elba Island, Tuscany (Италия)	28920	+	+	музей им. Ферсмана	
Varaita Valley, Piedmont (Италия)	13963	+	+	музей им. Ферсмана	
Vesuvio, Somma-Vesuvius Complex, Naples Province (Италия)	27844	+	+	музей им. Ферсмана	
Eger, Karlovy Vary Region (Чехия)	15978	+	+	музей им. Ферсмана	

Canzoccoli Quarry, Predazzo, Fiemme Valley (Италия)	27728	+	+	музей им. Ферсмана	
Monzoni, Predazzo (Италия)	7359	+	+	музей им. Ферсмана	
Лојане (Македонија)	60294	+	+	музей им. Ферсмана	Магнезиевезувиан (голотип)
Лојане (Македонија)	59783	+	+	музей им. Ферсмана	
Jeffrey mine, Asbestos (Канада)	70026	+	+	музей им. Ферсмана	
Templeton, Québec (Канада)	31413	+	+	музей им. Ферсмана	
Obira mine, Oyta prefecture, (Япония)	54541	+	+	музей им. Ферсмана	
Нuo Xiang, Huangshi Prefecture, Hubei Province (Китай)	58654		+	музей им. Ферсмана	
Frag el Ma, Marrakech-Safi Region (Марокко)	70024	+	+	музей им. Ферсмана	
Г. Рила, Урдине езера, Кюстендил (Болгария)	77291	+	+	музей им. Ферсмана	
Banat Mts., Caraş-Severin (Румыния)	51109	+		музей им. Ферсмана	
Космет, аутономна покрајина косово и метохија (Србия)	55211	+	+	музей им. Ферсмана	
Azegour Mine, Souss-Massa Region (Марокко)	67495	+	+	музей им. Ферсмана	
Ключевской рудник, Монетная Дача, Средний Урал	55291	+	+	музей им. Ферсмана	
Siegel lode, Georgetown, California (США)	51073	+	+	музей им. Ферсмана	
Banat Mts., Caraş-Severin (Румыния)	51108	+	+	музей им. Ферсмана	
Лојане (Македонија)	60295	+	+	музей им. Ферсмана	
Gökum limestone quarry, Uppland (Швеция)	13967	+	+	музей им. Ферсмана	
Fassa Valley, Trentino-Alto Adige (Италия)	51110	+		музей им. Ферсмана	переснять
Li-Uenthal (?), Tirol (Швейцария)	51085	+	+	музей им. Ферсмана	
Hazlov, Karlovy Vary Region (Чехия)	61902	+	+	музей им. Ферсмана	
Kemiö Island (Финляндия)	13985	+	+	музей им. Ферсмана	

Oravița Skarns, Banat Mts, Caraș-Severin (Румыния)	5136	+	+	музей им. Ферсмана
Ключевской рудник, Монетная Дача, Средний Урал	27952	+	+	музей им. Ферсмана
Улуг-Танзек, Сангилен, Тува		+	+	Карпенко В.Ю.
Vesuvio, Somma-Vesuvius Complex, Naples Province (Италия)	51062	+	+	музей им. Ферсмана
Поляковский рудник, Южный Урал	26478	+	+	музей им. Ферсмана
Г. Рила, Урдине езера, Кюстендил (Болгария)	77291	+	+	музей им. Ферсмана
Kristiansand, Vest-Agder (Норвегия)	14001	+	+	музей им. Ферсмана
Лопанское ущелье, Закавказье (Южная Осетия)	33623	+	+	музей им. Ферсмана
Кедабек, Магара, (Азербайджан)	41323	+	+	музей им. Ферсмана
Люпикко, Карелия	54594		+	музей им. Ферсмана
Сахарйок, Кейвы, Кольский полуостров	50578	+	+	музей им. Ферсмана
Нижне-Исетская дача, Средний Урал	33530	+	+	музей им. Ферсмана
Асбестовская копь, Говорухинский разрез, Корево, Средний Урал	23675	+	+	музей им. Ферсмана
Асбестовская копь, Говорухинский разрез, Корево, Средний Урал	1557	+	+	музей им. Ферсмана
Кедабек, Магара, (Азербайджан)	41304	+	+	музей им. Ферсмана
Н. Коммерческий руд-к, г. Благодать, Средний Урал	50624		+	музей им. Ферсмана
Барботова Яма, Шишимские горы, Южный Урал	23700	+	+	музей им. Ферсмана
Лейхтенбергитовая копь, Шишимские горы Южный Урал	9518	+	+	музей им. Ферсмана
Ахматовская Копь, Чувашские горы, Южный Урал	27720	+	+	музей им. Ферсмана
Лянгар, Нурата (Узбекистан)	40409	+	+	музей им. Ферсмана
Игикуль, Ильменский заповедник, Южный Урал	43974	+	+	музей им. Ферсмана

Баженовское м-е, Средний Урал	79478	+	+	музей им. Ферсмана	
Sierra de la Cruz, Coahuila, Coahuila (Мексика)	81432	+		музей им. Ферсмана	переснять, мелкоблочный
Hindubagh, Balochistan (Пакистан)	65272	+	+	музей им. Ферсмана	нет везувиана
Г. Рила, Урдине езера, Кюстендил (Болгария)	73599	+	+	музей им. Ферсмана	
Монетная Дача, Средний Урал	17344	+	+	музей им. Ферсмана	
Khewra, Punjab Region, Jhelum District (Пакистан)	65273	+	+	музей им. Ферсмана	
Kristiansand, Vest-Agder (Норвегия)	15377	+	+	музей им. Ферсмана	
Даху-Унур, Тува	62632	+		музей им. Ферсмана	метамиктный
Даху-Унур, Тува	64248	+		музей им. Ферсмана	метамиктный
Даху-Унур, Тува	61060	+		музей им. Ферсмана	метамиктный
Монетная Дача, Средний Урал	17342	+	+	музей им. Ферсмана	
Даху-Унур, Тува	61501			музей им. Ферсмана	метамиктный
Н. Коммерческий руд-к, г. Благодать, Средний Урал	50625	+	+	музей им. Ферсмана	
Ахматовская Копь, Чувашские горы, Южный Урал	28975	+	+	музей им. Ферсмана	
Еремеевская копь, Няземские горы, Южный Урал	18983	+	+	музей им. Ферсмана	
Березовская дача, Средний Урал	14258			музей им. Ферсмана	гранат
Гульшад, Северное Прибалхашье (Казахстан)	43180	+	+	музей им. Ферсмана	
Ак-Чагыл, Северное Прибалхашье (Казахстан)	38476	+	+	музей им. Ферсмана	
Асбестовская копь, Говорухинский разрез, Корево, Средний Урал	23677	+	+	музей им. Ферсмана	
Баженовское м-е, Средний Урал	80010			музей им. Ферсмана	диопсид
Баженовское м-е, Средний Урал	79479	+	+	музей им. Ферсмана	
Няземские горы, Южный Урал	67964	+	+	музей им. Ферсмана	
Николае-Максимилиановская копь, Няземские горы, Южный Урал	67560	+	+	музей им. Ферсмана	

Поляковский рудник, Южный Урал	32801	+	+	музей им. Ферсмана	
Карманкульский кордон, Южный Урал	21155	+	+	музей им. Ферсмана	
Няземские горы, Южный Урал	11805	+	+	музей им. Ферсмана	
Сахарйок, Кейвы, Кольский полуостров	976	+		музей им. Белькова	
Сахарйок, Кейвы, Кольский полуостров	707	+	+	музей им. Белькова	
Alchuri, Shigar Valley (Пакистан)		+	+	Чуканов Н.В.	
Wessels mine, Kalahari (ЮАР)		+	+	Пеков И.В.	Циприн (Мп- зона)
Wessels mine, Kalahari (ЮАР)		+	+	Пеков И.В.	Циприн, голотип
Люпикко, Карелия			+	Бритвин С.Н	
Люпикко, Карелия	189/124 09	+	+	музей СПбГУ	
Люпикко, Карелия		+	+	Яковенчук В.Н.	Фторвезувиан (голотип)
Баженовское м-е, Средний Урал		+	+	Агаханов А.А.	
Слюдяной карьер, Ковдор, Мурманская область		+	+	Агаханов А.А.	
Hirata outcrop, Kushiro area, Hiroshima prefecture (Япония)		+		Пеков И.В.	Микрокристал- личная псевдо- морфофа
Слюдяной карьер, Ковдор, Мурманская область		+	+	Яковенчук В.Н	
Виллой, Якутия		+	+	музей СПбГУ	
Койтезек, Памир (Таджикистан)			+	Агаханов А.А.	
Виллой, Якутия		+	+	Бархударова Г.В.	
Jeffrey mine, Asbestos (Канада)		+	+	Пеков И.В.	
Люпикко, Карелия		+	+	Пеков И.В.	
Баженовское м-е, Средний Урал		+	+	Пеков И.В.	
Баженовское м-е, Средний Урал		+	+	Антонов А.А	
Баженовское м-е, Средний Урал		+	+	Антонов А.А	
Монетная дача, Средний Урал	186/122 98	+	+	музей СПбГУ	
Ахматовская Копь, Чувашские горы, Южный Урал	198/142 98	+	+	музей СПбГУ	

Kristiansand, Vest-Agder (Норвегия)		+	+	музей СПбГУ	
Øvstebø, Kleppan, Telemark (Норвегия)	171/111 84	+	+	музей СПбГУ	
Виллюй, Якутия	202/141 07	+	+	музей СПбГУ	
Карманкульский кордон, Южный Урал	178/112 82	+	+	музей СПбГУ	
Шишимская копь, Шишимские горы, Южный Урал	180/122 92	+	+	музей СПбГУ	
Ак-Чагыл, Прибалхашье (Казахстан)	196/141 01	+	+	музей СПбГУ	
Jeffrey mine, Asbestos (Канада)		+	+	Чуканов Н.В.	Алюмовезуви- ан, голотип
Piliola (Финляндия)			+	Белогуб Е.В.	
Kombat Mine, Grootfontein district, Otjozondjupa region, (Намибия)		+	+	Чуканов Н.В.	«Ридерит» (Голотип)
Лекхойлинское, Войкаро- Сыньинский массив, Полярный Урал		+	+	Ерохин Ю.В.	
Рудник Юлия, Хакасия (Россия)	21370	+	+	музей ферсмана	
Monzoni, Predazzo (Италия)	56-3057	+	+	музей СПбГУ	
Слюдяной карьер, Ковдор, Мурманская область		+	+	Яковенчук В.Н	«Манаевит-Се» (голотип)
Слюдяной карьер, Ковдор, Мурманская область		+	+	Яковенчук В.Н	(REE)
Слюдяной карьер, Ковдор, Мурманская область		+	+	Яковенчук В.Н	(REE)
Слюдяной карьер, Ковдор, Мурманская область		+	+	Яковенчук В.Н	(REE)
Слюдяной карьер, Ковдор (Россия)		+	+	Яковенчук В.Н	(REE)
Слюдяной карьер, Ковдор, Мурманская область		+	+	Яковенчук В.Н	(REE)
Виллюй, Якутия		+	+	Галускин Е.В	
Landfall, Drammen, Buskerud (Норвегия)		+	+	Галускин Е.В	
Тас-Хаяхта, Якутия		+	+	Галускин Е.В	световоды
Баженовское м-е, Средний Урал		+	+	Галускин Е.В	
Виллюй, Якутия		+	+	Галускин Е.В	
Массив Бирхин, Южная Сибирь		+	+	Галускин Е.В	

Naslawice, Dolnośląskie (Польша)	wniz/m/ 10/2b	+		Музей Силезского Университет а	
Виллой, Якутия		+		Галускин Е.В	(снята корочка)
Хуша-Гол, Восточный Саян		+	+	Галускина И.О.	
Баженовское м-е, Средний Урал		+	+	Галускин Е.В	
Йоко-Довырен, Сев. Прибайкалье		+	+	Галускин Е.В	
Naslawice, Dolnośląskie (Польша)		+		Галускин Е.В	
Йоко-Довырен, Сев. Прибайкалье			+	Галускин Е.В	
Ильчир, Саяны		+		Галускина И.О.	
Naslawice, Dolnośląskie (Польша)		+		Галускин Е.В	
Хуша-Гол, Восточный Саян		+	+	Галускина И.О.	
Stara Kamienica, Sudety (Польша)		+		Szełęg E.	
N'Chwaning III, Kuruman, Northern Cape (ЮАР)		+	+	Галускин Е.В	
Виллой, Якутия		+	+	Галускин Е.В	
Naslawice, Dolnośląskie (Польша)		+	+	Галускин Е.В	
Виллой, Якутия		+	+	Галускин Е.В	Гидрати- рованная корка
Виллой, Якутия				Галускин Е.В	Гидрати- рованная корка
Jordanów, Dolnośląskie (Польша)	IV-4389	+		Музей Силезского Университет а	
Varenná, Jeseník, Sudety (Чехия)	14688	+	+	Музей Силезского Университет а	
Eger, Karlovy Vary Region (Чехия)	14687	+	+	Музей Силезского Университет а	
Naslawice, Dolnośląskie (Польша)		+		Галускин Е.В	
Слюдянка, Байкал		+	+	Резницкий Л.З.	светлый
Слюдянка, Байкал		+	+	Резницкий Л.З.	темный

Приложение 3.1. Список месторождений, минеральная ассоциация, характер выделений и максимальный размер кристаллов МГВ, изученных в данной работе.

Месторождение	Парагенезис	Число образцов	Ассоциация	Выделения	Размер кристаллов (мм)
Джеффри майн, Канада	Родингит	3	Диопсид, гроссуляр, пренит	Прозрачные, зеленоватые, розоватые многогранные призматические кристаллы	4×4×8
Туйдо, Македония	Родингит	2	Диопсид, гроссуляр, пренит, магнезиохромит	Нитевидные прозрачные кристаллы, иногда образующие сферолиты	0.1×0.1×9
Наславице, Польша	Родингит	2	Диопсид, гроссуляр, клиноцоизит, пренит, пумпеллит-Mg, тремолит, "гидрогроссуляр", хлорит, актинолит	Сростки розовых призматических кристаллов	2×2×3.5
Ковдор, Россия	Скарноид	4	Паргасит, биотит, нефелин, андрадит	Зелёная мелкозернистая масса	2×2
Ковдор, Россия	Гидротермально переработанные скарноиды	10	Кальцит, гроссуляр, пироаурит-3R, сколецит, пектолит, диопсид, сфалерит	Яблочно-зелёные и коричневые кристаллы со штриховкой на гранях призм	9×9×16
Ахматовская копь, Россия	Родингит	4	Гроссуляр, диопсид, клинохлор, титанит, людвицит	Оливково-зелёные с коричневатыми титанистыми зонами щётки призматических кристаллов	12×12×17
Ак-Чагыл, Казахстан	Скарн	1	Эпидот, волластонит, андрадит, актинолит, паргасит, малахит	Большие (5-10 см) сферолиты серовато-зелёного цвета, покрытые малахитом	4×4×30
Алайн Занзо Тел, Италия	Родингит	1	Антигорит, клинохлор	Коричневые призматические кристаллы	4×4×8

Азегоус, Марокко		3			
Банат, Румыния	Скарн	8	Волластонит, кальцит, гроссуляр	Хорошо огранённые крупные зелёные кристаллы пирамидального облика (1-2 см)	15×15×25
Барботова Яма	Родингит	2	Диопсид, гроссуляр, пренит	Короткопризматические зелёные кристаллы с включениями гроссуляра	5×5×7
д'Аоста Валле, Италия	Контактная зона зелёных сланцы и известняков	2	Хлорит, гроссуляр	Зелёные хорошо ограненные призматические кристаллы	4×4×8
Койтезек, Таджикистан	Скарн	1	Кальцит, волластонит	Крупные коричневые кристаллы коричневого вилюитового облика (до 2-3 см)	14×14×25
Баженовское, Россия	Родингит	8	Кальцит, пренит, гроссуляр, клинохлор, гидроталькит, диопсид	Многогранные удлинённые призматические кристаллы зелёного цвета	6×6×22
Благодать, Россия	Скарн	2	Гроссуляр-андрадит, волластонит	Крупнозернистые коричневые сростания с гранатом	5×5
Питкьяранта, Россия	Скарн	2	Кальцит	Коричневые короткопризматические секториальные кристаллы	5×5×17
Питкьяранта, Россия	Гидротермально переработанный скарн	1	Диопсид, клинохлор, сфалерит	Игольчатые радиально-лучистые агрегаты прозрачных кристаллов	0.4×0.4×12
Колле ди Паломбия, Италия	Роговики	1	Гроссуляр, амфибол, плагиоклаз, скаполит	Крупные болотно-зелёные зёрна в породе	12×12×15
Клеппан, Норвегия	Скарн	3	Пьемонтит, шеелит, кальцит, цоизит, альбит, тремолит	Крупнозернистые голубые выделения в плагиоклазе	5×5×7
Весселс, ЮАР	Низкотемпературные гидротермальные жилы	2	Генритермиерит, апатит, кальцит, андрадит	Крупные сростки призматических кристаллов красного цвета	12×12×16

Дахунур, Россия	Скарн	6	Нефелин, биотит, андрадит, гастингсит, полевой шпат, кальцит	Гигантские призматические кристаллы чёрного цвета в нефелине	40×40×60
Газлов, Чехия	Скарн	4	Эпидот, диопсид, кальцит, гроссуляр, тремолит, волластонит	Крупные короткопризматические зелёные кристаллы	14×14×17
Джоржтаун, США	Родингит	1	Гроссуляр, диопсид, клинохлор, пренит, опал	Крупные сростки таблитчатых кристаллов ярко-зеленого цвета	5×7×12
Бирхин, Россия	Изменённые скарны	1	Волластонит, фторапатит, ларнит, оливин, галускинит, гроссуляр, андрадит	Зеленоватые мелкозернистые выделения	1×1×1.3
Йоко-Довырен, Россия	Изменённые скарны	1	Диопсид, волластонит, довыренит, кальцит, брусит	Мелкозернистые желтовато-зелёные выделения	2×2×3
Хуша-Гол, Россия	Родингит	2			
Слюдянка, Россия	Изменённые скарны	2	Диопсид, скаполит, кальцит, флогопит, апатит	Крупные зёрна коричневого цвета	15×15×25
Ландфалл, Швеция	Скарн	1	кальцит	Трециноватые дипирамидальные кристаллы зеленого цвета	28×28×30
Тас-Хаяхта, Россия	Изменённые скарны	1	Фторапатит, пренит, кальцит, кварц	Нитевидные прозрачные радиально-лучистые агрегаты	
Гукунвара, Финляндия	Скарн	1	Хлорит, диопсид, андрадит, кальцит	Призматические коричневые кристаллы в хлоритовой рубашке	7×7×12
Гульшад, Казахстан	Скарн	1	Эпидот, кальцит, андрадит	Радиально-лучистые агрегаты болотного цвета	5×5×26
Гессе, Германия	Скарн	1	Волластонит, диопсид, кальцит, скаполит	Тёмно-зелёные призматические кристаллы (до 2 см) в кальците	14×14×30
Игикуль, Россия	Родингит	1	Гроссуляр, кальцит, клинохлор	Щётки мелкозернистого зеленого везувиана на гроссулярите	3×3×5
Ильгир, Россия		1			
Иурданов, Польша	Родингит	2	Гроссуляр, кальцит, клинохлор	Многогранные розоватые призматические кристаллы	3×3×5

Кимито, Финляндия	Скарн	2	Кальцит, гроссуляр, диопсид	Тёмно-зелёные призматические кристаллы в кальците	5×5×8
Карманкульский кордон, Россия	Родингит	6	Гроссуляр, магнетит, клинохлор	Щётки многогранных зеленовато-жёлтых кристаллов	4×4×7
Кедабек, Азербайджан	Измененные скарны	2	Кальцит, гроссуляр, диопсид	Гигантокристаллическая везувиановая порода	50×50×75
Сахарйок, Россия	Фенитизированные габброиды	3	Нефелин, диопсид, апатит, альбит, флогопит	Короткопризматические пойкилобласты коричневатого-жёлтого цвета	12×12×15
Кевза, Пакистан	Родингит	1	Пренит, кальцит, хлорит	Щётки изометричных зелёных кристаллов	5×5×6
Ключевский рудник, Россия	Родингит	3	Уваровит, манассеит, клинохлор, хромит, кальцит	Призматические кристаллы ярко-зелёного цвета с выраженной штриховкой на призмах	5×5×14
Корево, Россия	Родингит	1	Пренит, гроссуляр, кальцит	Хорошо огранённые изометричные кристаллы пирамидального облика	5×5×7
Космет, Сербия	Родингит	2	Гроссуляр, пренит	Хрупкая пренит-везувиановая порода с прозрачными призматическими кристаллами	3×3×5
Кристиансанд Норвегия	Роговики	2	Кварц, кальцит, биотит	Крупные тёмно-коричневые призматические кристаллы	40×40×70
Лейхтенбергитовая копь, Россия	Родингит	1	Клинохлор, гроссуляр	Зелёные трещиноватые кристаллы в "лейхтенбергите"	5×5×8
Лопанское м-е, Ю.Осетия	Родингит	1	Гроссуляр, пренит	Массивный везувианит с щётками хорошо ограненных зелёных кристаллов по трещинам	4×4×7
Лянгар, Узбекистан	Скарн	1	Гранат, волластонит, диопсид, кальцит	Зелёные зёрна в кальцит-везувиановой породе	4×4×6
Мадеранер, Швейцария	Зелёные сланцы	1	Клинохлор, кальцит, гроссуляр	Щётки зеленовато-коричневых короткопризматических кристаллов	7×7×9
Монетная дача	Родингит	4	Хромит, уваровит, пренит, клинохлор	Уплощённые ярко-зелёные кристаллы со штриховкой	4×4×8

Монте-Роза, Швейцария	Зелёные сланцы	1	Клиноцоизит, альмандин, клинохлор, кальцит, титанит	Щётки многогранных изометричных коричневых кристаллов	6×6×9
Монте-Сомма, Италия	Вулканический скарн	3	Эпидот, клиноцоизит, гроссуляр, андрадит	Короткопризматические кристаллы зеленого–зеленовато-коричневого цвета в пустотах	9×9×16
Нижне-Исетская дача, Россия	Родингит	1	Пренит, гроссуляр, хлорит	Щётки мелких призматических кристаллов	3×3×5
Н'чванинг Ш, ЮАР	Гидротермально переработанные Mn-руды	1	Генритермиерит, апатит, кальцит, андрадит	Агрегаты красных разнориенти- рованных призматических кристал- лов со штриховкой на гранях призм	5×5×12
Николае- Максимилиановс кая копь, Россия	Родингит	1	Эпидот, диопсид, клинохлор, магнетит, ильменит, шпи- нель, титанит, перовскит, гроссуляр, скаполит	Щётки зелёных призматических кристаллов по трещинам	3×3×5
Няземские Горы, Россия	Родингит	1	Клинохлор, андрадит	Отдельные крупные призматические кристаллы коричневого цвета в хлорите	9×9×15
Оравица, Румыния	Скарн	1	Кальцит, волластонит, диопсид, эпидот, мусковит	Крупные трещиноватые зелёные кристаллы	35×35×60
Остебо, Норвегия	Скарн	1	Полевой шпат, цоизит, альбит, тремолит, кварц	Крупнозернистые выделения голубого везувиана в плагиоклазе	5×5×7
Обира, Япония	Скарн	1	Тремолит, кальцит, аксинит	Чёрные удлиненно-призматические кристаллы	7×7×25
Пьемонт, Италия	Родингит	1	Антигорит, актинолит	Пучки удлинённо-призматических оранжевых кристаллов	4×4×10
Поляковский рудник, Россия	Родингит	2	Пренит, клинохлор	Отдельные многогранные зелёные кристаллы ювелирного качества на прените	6×6×9
Рила гора, Болгария	Скарн	2	Волластонит, гроссуляр, диопсид, скаполит	Шестоватые агрегаты болотно- зелёного цвета	
Сьера де Крузес, Мексика	Скарн	1	Гроссуляр	Гигантские пойкилобласты болотно- жёлтого цвета	22×22×36

Савватеево, Россия	Скарн	1	Актинолит, кальцит, скаполит	Толстоволокнистые агрегаты с кальцитом	12×12×70
Стара Каменица, Польша	Изменённый скарн	1	Пренит, клинохлор, кальцит	Трещиноватые призматические жёлтовато-коричневые кристаллы	8×8×15
Темплтон, Канада	Скарн	2	Альбит, кальцит, лизардит	Зональные виллюитоподобные кристаллы	15×15×25
Альчури, Пакистан	Жила альпийского типа	1	Диопсид, эпидот, клиноцоизит	Щётки коричневых пластинчатых кристаллов	14×14×26
Канзоколли, Италия	Контактный ареол монзонитов в известняках		Кальцит, гроссуляр, эпидот, волластонит, тремолит, геленит, монтичеллит, доломит	Крупные призматические зеленовато-коричневые кристаллы	13×13×24
Монзони, Италия	Контактный ареол монзонитов в известняках		Кальцит, антигорит, эпидот, волластонит, тремолит, геленит, монтичеллит, доломит	Крупные жёлтые дипирамидальные пойкилобласты	22×22×26
Титовское, Россия	Скарн	1	Кальцит, флогопит, форстерит, андрадит, монтичеллит, датолит	Крупные зелёные трещиноватые выделения в кальците	13×15×30
Улуг-Танзек, Россия	Изменённые габбро	1		Трещиноватые коричневато-жёлтые кристаллы	9×9×16
Рудник Юлия, Россия	Скарн	1	Кальцит, актинолит, андрадит, диопсид	Крупные короткопризматические трещиноватые зональные кристаллы коричневого цвета	24×24×36
Ёкум, Швеция	Скарн	1	Кальцит, волластонит, диопсид, эпидот, хлорит	Коричневые виллюитоподобные кристаллы	8×8×14
Вапена Жесеник, Польша	Скарн	1	Диопсид, кальцит, гроссуляр, эпидот	Мелкозернистые коричневые кристаллы	3×3×5
Виллюй, Россия	Изменённые базальты	7	Геленит, гидрогроссуляр, кальцит, апатит, диопсид	Крупные призматические зелёные пойкилокристаллы	20×20×32

Виллой, Россия	Низкотемпературные гидротермалиты	10	Гидрогроссуляр, виллоит, пренит, монтмориллонит	Корки на виллоите и расщепленные кристаллы в ахтарандите	0.5×10×18
Зи Уентал, Швейцария	Родингит	1	Клинохлор, гроссуляр	Сростки коричневых короткопризматических кристаллов в хлорите	6×6×10
Шишимская копь, Россия	Родингит	1	Клинохлор, пренит, кальцит, магнетит	Щётки крупных зелёных призматических кристаллов по трещинам	13×13×22
Казахстан	Скарн	1	Паргасит, кальцит	Радиально-лучистые агрегаты палево-зелёного цвета	4×4×23
Норвегия	Скарн	1			
Гуан Си, Китай	Скарн	1		Крупные агрегаты шестоватого везувиана чёрного цвета	35×35×60

Приложение 3.2.1. Химический состав образцов везувиана по основным компонентам в сравнении с составом везувиана из вулкана Везувий (Balassone et al. 2011)

Образец	1	2	4	5	7	8
SiO ₂	36.50	36.33	35.95	36.20	36.18	35.94
TiO ₂	–	2.36	4.12	1.18	–	1.35
Al ₂ O ₃	18.17	16.94	14.02	17.23	17.15	17.05
FeO	1.06	4.80	4.25	3.34	6.71	4.41
MnO	0.64	0.21	0.19	0.07	–	–
MgO	2.34	1.33	2.47	1.79	0.57	1.34
CaO	35.77	34.59	35.65	35.91	35.35	35.81
Na ₂ O	–	0.67	–	–	0.24	–
B ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
CuO	0.78	–	–	–	–	–
Ce ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
K ₂ O	–	–	–	–	–	–
SO ₃	–	–	–	–	–	–
BeO	–	–	–	–	–	–
H ₂ O*	1.46	1.80	2.71	1.80	1.66	1.78
F	2.66	1.95	–	1.97	2.16	1.98
Cl	–	–	–	–	0.13	–
O≡F	1.12	0.82		0.83	0.91	0.84
O≡Cl					0.03	
Сумма	98.26	100.16	99.36	98.66	99.21	98.82
Коэффициент в формуле						
Si	18.10	18.00	17.88	17.88	17.93	17.87
Ti		0.88	1.54	0.44		0.50
Al	10.62	9.89	8.22	10.03	10.02	9.95
Fe	0.44	1.99	1.73	1.38	2.78	1.83
Mn	0.27	0.09	0.08	0.03		
Mg	1.73	0.98	1.83	1.32	0.42	0.99
Ca	19.00	18.36	19.00	19.00	18.77	19.00
Na		0.64			0.23	
Cu	0.32					
H	4.83	5.94	9.00	5.93	5.50	5.90
Cl					0.11	
F	4.17	3.06		3.07	3.39	3.10

1 - Остебо, Норвегия (обр. № 67940 МФ), 2 - Сахарьок, Кейвы (обр. № 50578 МФ), 4 - Ахматовская копь, Ю. Урал (обр. № 28975 МФ), 5 - Рила, Болгария (обр. № 73599 МФ), 7 - Улуг-Тазек, Тува (обр. В.Ю. Карпенко), 8 - Эгер, Чехия (обр. № 15978 МФ).

*Содержание H₂O рассчитано на основе F+Cl+OH = 9 для образцов без дефицита кремния и с учетом SiO₄ ↔ H₄O₄ замещения для образцов с значительным (> 0.5 к/ф) дефицитом кремния

**Содержание H₂O измерено с помощью потери массы при прогреве до 1200 °

Прочерк – содержание ниже предела обнаружения.

Приложение 3.2.1 (продолжение)

Образец	9	11	12	13	25	26
SiO ₂	36.54	36.72	36.81	35.86	36.94	36.37
TiO ₂	–	–	–	–	0.68	1.77
Al ₂ O ₃	16.80	15.84	18.09	18.13	16.81	16.93
FeO	3.48	4.63	3.84	4.77	3.40	3.52
MnO	–	–	–	0.05	–	0.38
MgO	2.74	2.74	1.18	0.71	2.25	1.53
CaO	36.38	36.70	35.81	36.26	34.71	35.07
Na ₂ O	–	–	–	–	0.69	0.37
B ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
CuO	–	–	–	–	–	–
Ce ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
K ₂ O	–	–	–	–	0.26	–
SO ₃	–	–	–	–	–	–
BeO	–	–	–	–	–	–
H ₂ O*	2.04	2.79	1.75	2.76	1.56	1.80
F	1.34	–	2.05	–	2.42	1.95
Cl	0.38	–	–	–	0.18	–
O≡F	0.57	–	0.86	–	1.02	0.82
O≡Cl	0.09	–	–	–	0.04	–
Сумма	99.04	99.42	98.67	98.54	98.84	98.87
Коэффициент в формуле						
Si	17.81	17.74	18.23	17.54	18.07	18.04
Ti	–	–	–	–	0.25	0.66
Al	9.65	9.02	10.56	10.45	9.69	9.90
Fe	1.42	1.87	1.59	1.95	1.39	1.46
Mn	–	–	–	0.02	–	0.16
Mg	1.99	1.97	0.87	0.71	1.64	1.13
Ca	19.00	19.00	19.00	19.00	18.19	18.64
Na	–	–	–	–	0.65	0.36
K	–	–	–	–	0.16	–
H	6.62	9.00	5.79	9.00	5.90	5.94
F	2.07	–	3.21	–	3.75	3.06
Cl	0.31	–	–	–	0.15	–

9 - Ак-Чагыл, Казахстан (обр. № 38476 МФ), 11 - Кевра, Пакистан (обр. № 65273 МФ), 12 - Фраг эль Ма, Марокко (обр. № 70024 МФ), 13 - Барботова яма, Ю.Урал (обр. № 23700 МФ), 25 - Темплетон, Канада (обр. № 31413 МФ), 26 - Койтезек, Таджикистан (обр. А.А. Агаханова).

*Содержание H₂O рассчитано на основе F+Cl+OH = 9 для образцов без дефицита кремния и с учетом SiO₄ ↔ H₄O₄ замещения для образцов с значительным (> 0.5 к/ф) дефицитом кремния

**Содержание H₂O измерено с помощью потери массы при прогреве до 1200 °

Прочерк – содержание ниже предела обнаружения.

Приложение 3.2.1 (продолжение)

Образец	28	29	30	31	32	33
SiO ₂	36.46	37.43	34.60	36.34	35.65	34.82
TiO ₂	1.28	–	5.77	1.33	2.32	0.14
Al ₂ O ₃	17.35	17.51	13.31	16.66	16.60	14.59
FeO	3.46	1.67	5.84	4.99	4.72	3.08
MnO	–	0.05	–	0.31	0.21	0.15
MgO	1.23	3.29	0.83	1.43	1.29	4.77
CaO	35.68	35.32	33.18	35.00	34.10	36.79
Na ₂ O	–	–	0.90	0.35	0.41	
B ₂ O ₃	–	–	–	–	–	1.30
CuO	–	–	–	–	–	–
SO ₃	–	1.38	–	–	–	–
BeO	–	–	–	–	–	–
H ₂ O*	1.88	2.69	2.26	1.47	1.74	4.30**
F	1.75	–	0.83	2.61	1.91	
Cl	–	–	–	–	–	0.26
O≡F	0.74		0.35	1.10	0.81	
O≡Cl						0.06
Сумма	98.35	99.34	97.17	99.39	98.14	100.14
Коэффициент в формуле						
Si	18.12	18.79	17.63	18.08	18.15	16.78
Ti	0.48		2.21	0.50	0.89	0.05
Al	10.16	10.36	7.99	9.77	9.96	8.29
Fe	1.44	0.70	2.49	2.08	2.01	1.24
Mn		0.02		0.13	0.09	0.06
Mg	0.91	2.46	0.63	1.06	0.98	3.43
Ca	19.00	19.00	18.11	18.66	18.60	19.00
Na			0.89	0.34	0.40	
B						1.08
S		0.52				
H	6.25	9.00	7.67	4.89	5.92	13.80
F	2.75		1.33	4.11	3.08	
Cl						0.17

28 – Газлов, Чехия (обр. № 61902 МФ), 29 – Манцони, Италия (обр. № 7359 МФ), 30 – Альчури, Пакистан (обр. Н.В. Чуканова), 31 – Западные Кейвы (обр. В.Н. Яковенчука), 32 – Сахарьок, Кейвы (обр. № 976 МБ), 33 – эпитаксиальный везувиан из Виллюя (обр. Е.В. Галускина).

*Содержание H₂O рассчитано на основе F+Cl+OH = 9 для образцов без дефицита кремния и с учетом SiO₄ ↔ H₄O₄ замещения для образцов с значительным (> 0.5 к/ф) дефицитом кремния.

**Содержание H₂O измерено с помощью потери массы при прогреве до 1200°.

Прочерк – содержание ниже предела обнаружения.

Приложение 3.2.1 (продолжение)

Образец	34	35	36	38	39	40
SiO ₂	36.37	36.56	37.13	36.67	36.70	36.89
TiO ₂	0.19	2.22	–	0.45	–	–
Al ₂ O ₃	16.31	16.49	16.15	15.99	17.54	16.03
FeO	4.44	2.48	2.10	4.00	3.19	4.50
MnO	0.54	0.29	–	0.38	–	0.55
MgO	2.50	2.45	3.12	3.24	2.21	2.54
CaO	35.55	36.04	37.10	35.55	36.66	36.06
Na ₂ O	–	–	–	–	–	–
B ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
Cr ₂ O ₃	–	–	1.38	–	–	–
CuO	–	–	–	–	–	–
Ce ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
K ₂ O	–	–	–	–	–	–
SO ₃	–	–	–	–	–	–
BeO	–	–	–	–	–	–
H ₂ O*	1.72	2.74	2.82	2.11	2.79	2.74
F	2.02	–	–	1.24	–	–
Cl	–	–	–	0.05	–	–
O≡F	0.85			0.52		
O≡Cl				0.01		
Сумма	98.79	99.27	99.8	99.15	99.09	99.31
Коэффициент в формуле						
Si	18.14	17.99	17.75	18.29	17.75	18.14
Ti	0.07	0.82		0.17		
Al	9.59	9.56	9.10	9.40	10.00	9.59
Fe	1.85	1.02	0.84	1.67	1.29	1.85
Mn	0.23	0.12		0.16		0.23
Mg	1.86	1.80	2.22	2.41	1.59	1.86
Ca	19.00	19.00	19.00	19.00	19.00	19.00
Cr			0.52			
H	5.71	9.00	9.00	7.01	9.00	9.00
F	3.19			1.95		
Cl				0.04		

34 - Везувий, Италия (обр. № 5228 МФ), 35 - Стара Каменица, Польша (обр. E. Szeleg), 36 – Ключевский рудник, Урал (обр. № 27952 МФ), 38 - Везувий, Италия (обр. № 27844 МФ), 39 - Карманкульский кордон, Урал (обр. № 21155 МФ), 40 - Баженовское, Урал (обр. № 79479 МФ).

*Содержание H₂O рассчитано на основе F+Cl+OH = 9 для образцов без дефицита кремния и с учетом SiO₄ ↔ H₄O₄ замещения для образцов с значительным (> 0.5 к/ф) дефицитом кремния.

**Содержание H₂O измерено с помощью потери массы при прогреве до 1200°.

Прочерк – содержание ниже предела обнаружения.

Приложение 3.2.1 (продолжение)

Образец	41	42	43	44	45
SiO ₂	36.54	36.67	36.13	34.32	33.45
TiO ₂	2.21	–	0.40	0.71	0.76
Al ₂ O ₃	16.48	13.83	16.14	12.19	12.34
FeO	2.48	6.23	4.21	4.63	4.79
MnO	0.29	0.15	0.45	0.05	0.12
MgO	2.45	3.37	2.50	4.82	5.21
CaO	36.02	36.63	35.48	36.29	36.41
Na ₂ O	–	–	0.09	–	–
B ₂ O ₃	–	–	0.12	1.03	0.89
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	–
CuO	–	–	–	–	–
Ce ₂ O ₃	–	–	0.11	–	–
SO ₃	–	–	–	–	–
BeO	–	–	0.06	–	–
H ₂ O*	1.81	2.79	2.00	4.39	4.88
F	1.73	–	1.71	–	–
Cl	0.44	–	–	0.06	0.05
O≡F	0.73	–	–	–	–
O≡Cl	0.10	–	0.72	0.01	0.01
Сумма	99.62	99.67	96.68	98.48	98.89
Коэффициент в формуле					
Si	17.99	17.75	17.95	16.77	16.29
Ti	0.82		0.15	0.26	0.28
Al	9.56	7.89	9.45	7.02	7.08
Fe	1.02	2.52	1.75	1.89	1.95
Mn	0.12	0.06	0.19	0.05	0.05
Mg	1.80	2.43	1.85	3.51	3.78
Ca	19.00	19.00	18.89	19.00	19.00
Na			0.09		
B			0.10	0.87	0.75
Ce			0.02		
Be			0.07		
H	5.94	9.00	6.32	14.32	15.84
F	2.70		2.68		
Cl	0.36			0.05	0.09

41 - Хессен, Германия (обр. № 51056 МФ), 42 - Ковдор (обр. В.Н. Яковенчука), 43 – Везувий, Италия по данным (Balassone et al. 2011), 44, 45 – эпитаксиальные корки, Виллой (обр. Г.В. Бархударовой).

*Содержание H₂O рассчитано на основе F+Cl+OH = 9 для образцов без дефицита кремния и с учетом SiO₄ ↔ H₄O₄ замещения для образцов с значительным (> 0.5 к/ф) дефицитом кремния.

**Содержание H₂O измерено с помощью потери массы при прогреве до 1200°.

Прочерк – содержание ниже предела обнаружения.

Приложение 3.2.2. Симметрия и волновые числа полос в ИК-спектрах везувиана

Обр.	Пр. гр.	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{B-O})$	$\nu(\text{Si-O}),$ $\delta(\text{M}\cdots\text{O-H})$	$\delta(\text{SiO}_4), \delta(\text{Si}_2\text{O}_7),$ $\nu(\text{M-O})$
67940	<i>P4/nnc</i>	3580sh, 3567, 3449w, 3205, 3170sh	1165sh, 1075sh	1024, 985, 911, 875sh, 799	693w, 637, 605sh, 578, 492, 448, 416, 378
15978	<i>P4/nnc</i>	3645sh, 3631w, 3590sh, 3564, 3462, 3196, 3120sh	1160sh, 1075sh	1022, 984, 905, 875sh, 799	636, 600sh, 578, 560w, 490, 445, 415, 376
23700	<i>P4/n</i>	3672w, 3628, 3563w, 3505, 3454, 3252, 3156	1160sh, 1076	1019, 973, 915, 904, 865sh, 807, 765sh	714w, 655sh, 627, 604, 576, 488, 434, 412, 388, 380sh
28975	<i>P4/n</i>	3674, 3629, 3575, 3488, 3424, 3300w, 3157	1165sh, 1075sh	1017, 969, 916, 901, 807, 785sh, 760sh	685sh, 645sh, 618, 601, 571, 525, 484, 430, 415sh, 377
31413	<i>P4/nnc</i>	3625sh, 3565, 3443, 3220	1170sh, 1075sh	1018, 980, 910, 875sh, 805sh	630sh, 600sh, 572, 488, 443, 420sh, 380sh
61902	<i>P4/nnc</i>	3640sh, 3586, 3563, 3448, 3203	1165sh, 1075sh	1022, 985, 904, 880sh, 798	713w, 637, 600sh, 578, 490, 447, 414, 374
65273	<i>P4/n</i>	3672w, 3632, 3521, 3423, 3150	1423w, 1160sh, 1075sh	1019, 965, 916, 884, 861, 799	709w, 660sh, 635sh, 604, 572, 520sh, 484, 436, 409, 375
70024	<i>P4/nnc</i>	3634w, 3585sh, 3562, 3457, 3194	1165sh, 1075sh	1022, 986, 905, 875sh, 800	713w, 636, 605sh, 579, 558, 491, 447, 415, 398, 375
73599	<i>P4/nnc</i>	3630sh, 3585sh, 3566, 3449, 3199	1165sh, 1075sh	1022, 986, 910, 880sh, 800	695sh, 638, 600sh, 578, 561, 491, 447, 415, 375
976	<i>P4/nnc</i>	3640w, 3564, 3453, 3217	1165sh, 1077	1019, 985, 908, 875sh, 804	634, 576, 554w, 488, 444, 413, 395, 380sh

Приложение 3.2.3. Данные порошковой рентгенографии для везувиана из вулкана Везувий (обр. № 27844 МФ). Восемь наиболее интенсивных линий выделены жирным шрифтом.

$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$
10.83	110	4	2.081	623	5
5.85	002	4	2.060	543	4
4.673	202	4	2.038	730	9
4.000	222	6	2.022	642	4
3.857	400	2	2.008	731	2
3.463	322	15	1.9941	633	8
3.234	402	4	1.9602	651	6
3.0615	313	5	1.9281	116	2
3.038	510	8	1.9171	713	2
2.995	501	9	1.9029	206	4
2.939	511	18	1.8823	216	7
2.897	323	5	1.8647	515	2
2.744	440	100	1.7960	831	1
2.659	530	3	1.7614	714	9
2.586	531	58	1.7158	910	2
2.522	314	6	1.6768	734	16.85
2.492	611	1	1.6603	436	22.28
2.454	620	45	1.6215	526	29.76
2.433	324	7	1.5853	824	2
2.367	541	9	1.5712	327	5
2.345	404	5	1.5580	616	7
2.320	105	8	1.5397	735	2
2.293	334	5	1.5318	626	1
2.269	631	2	1.5235	942	4
2.193	710	5	1.5089	1021	2
2.177	701	5	1.5028	1002	1
2.158	711	3	1.4979	636	8
2.141	305	2	1.4753	1022	1
2.121	315	11			

Приложение 3.2.4. Данные порошковой рентгенографии для везувиана из Баженовского месторождения (обр. А.А. Агаханова). Восемь наиболее интенсивных линий выделены жирным шрифтом.

$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$
10.95	110	4	2.298	334	1
5.89	002	5	2.274	631	3
4.699	202	3	2.200	533	3
4.020	222	8	2.163	711	2
3.877	400	5	2.132	315	8
3.472	322	12	2.121	514	11
3.246	402	6	2.085	623	4
3.073	313	4	2.061	543	2
3.044	510	11	2.041	730	9
3.004	501	7	2.025	642	4
2.955	004	39	2.010	444	5
2.905	323	2	1.9984	633	7
2.850	114	1	1.9592	651	6
2.751	432	100	1.9182	713	2
2.668	530	5	1.9113	206	5
2.603	423	20	1.8829	624	4
2.594	522	60	1.7646	714	5
2.533	314	3	1.7179	841	2
2.494	611	1	1.6798	734	7
2.457	620	33	1.6652	921	10
2.441	503	3	1.6280	526	13
2.373	541	6	1.6230	804	15
2.354	404	3	1.5715	913	7
2.326	523	4	1.5581	616	4

Приложение 3.2.5. Данные порошковой рентгенографии для везувиана из Ковдора (обр. А.А. Агаханова). Восемь наиболее интенсивных линий выделены жирным шрифтом.

$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$
10.97	110	5	2.241	125	2
5.92	002	3	2.212	533	3
4.026	222	11	2.152	305	9
3.642	330	0.9	2.132	135	12
3.480	240	8	2.124	461	8
3.224	402	19	2.070	543	5
3.083	133	4	2.044	730	5
3.028	510	12	2.014	731	4
3.013	431	9	2.001	633	10
2.992	501	21	1.9653	651	4
2.955	004	36	1.9372	614	1
2.942	511	40	1.9235	713	2
2.755	342	100	1.9054	206	1
2.668	530	3	1.8862	126	2
2.601	243	60	1.8322	182	2
2.560	531	11	1.7671	714	9
2.512	611	2	1.7207	190	2
2.461	620	24	1.6677	734	21
2.444	503	6	1.6309	346	14
2.379	451	5	1.6264	526	21
2.355	404	5	1.5850	824	4
2.330	414	6	1.5747	327	5
2.302	334	6	1.5618	616	7
2.279	631	3			

Приложение 3.2.6. Данные порошковой рентгенографии для везувиана из перевала Койтезек (Памир, Таджикистан) (обр. А.А. Агаханова). Восемь наиболее интенсивных линий выделены жирным шрифтом.

$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$
10.82	110	4	2.156	711	6
5.47	220	2	2.134	305	2
4.678	202	2	2.122	315	8
4.004	222	9	2.115	641	12
3.880	400	2	2.079	623	4
3.465	322	8	2.060	325	4
3.235	402	5	2.035	730	6
3.060	313	3	2.019	642	3
3.033	510	9	2.005	731	7
2.998	501	5	1.9908	415	9
2.942	511	28	1.9574	651	8
2.894	323	3	1.9251	703	3
2.741	204	100	1.9149	713	2
2.660	530	3	1.9009	206	2
2.584	531	54	1.8806	216	4
2.520	314	3	1.7909	831	1
2.490	611	3	1.7585	714	9
2.452	620	23	1.7114	910	4
2.432	503	6	1.6751	734	5
2.364	541	9	1.6582	436	17
2.342	404	4	1.6216	526	15
2.315	105	5	1.6180	931	23
2.289	334	3	1.5670	770	9
2.268	631	6	1.5557	616	6
2.192	710	7			

Приложение 3.2.7. Данные порошковой рентгенографии для везувиана из Ключевского рудника (Урал) (обр. № 27962 МФ). Восемь наиболее интенсивных линий выделены жирным шрифтом.

$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$
11.03	110	5	2.210	533	7
5.89	002	5	2.196	710	9
4.698	202	12	2.182	701	2
4.026	321	7	2.162	711	2
3.474	322	20	2.131	315	15
3.251	402	5	2.121	641	12
3.078	313	3	2.066	543	4
3.050	510	7	2.043	730	8
3.005	501	10	2.026	642	5
2.952	511	40	2.013	731	7
2.908	323	4	1.9993	633	9
2.814	521	0.7	1.9643	651	6
2.750	440	100	1.9350	604	2
2.670	530	3	1.8846	652	6
2.604	531	25	1.7648	714	13
2.594	600	72	1.7170	910	3
2.533	314	5	1.6804	734	16
2.499	611	3	1.6658	436	23
2.459	620	27	1.6290	526	11
2.376	541	5	1.6247	804	23
2.354	404	4	1.5715	327	9
2.328	523	8	1.5611	616	8
2.301	334	3	1.5253	942	2
2.273	631	5	1.5008	1002	5
2.237	215	1	1.4785	1022	3

Приложение 3.2.8. Данные порошковой рентгенографии для кремнедефицитного борсодержащего везувиана из Якутии (обр. Е.В. Галускина). Восемь наиболее интенсивных линий выделены жирным шрифтом.

$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$
5.88	002	4	2.198	710	9
5.48	220	3	2.177	701	2
4.68	202	2	2.160	711	3
4.015	222	4	2.126	315	4
3.882	400	3	2.120	641	11
3.472	322	23	2.0596	543	2
3.242	402	3	2.040	730	12
3.066	313	2	2.024	642	2
3.046	510	16	2.011	731	3
3.004	501	9	1.9963	415	4
2.945	511	29	1.9618	006	5
2.902	323	2	1.9037	206	3
2.747	204	100	1.8844	624	7
2.663	530	7	1.7966	831	2
2.591	531	35	1.7628	535	4
2.528	314	2	1.7170	841	2
2.497	611	1	1.6775	734	3
2.457	620	66	1.6608	436	3
2.437	503	4	1.6214	526	14
2.377	541	2	1.5710	913	6
2.347	404	3	1.5570	616	3
2.320	523	3	1.5248	546	3
2.294	334	1	1.5108	427	2
2.273	631	3	1.3777	656	0.4
2.207	533	2			

Приложение 3.2.9. Параметры элементарных ячеек, симметрия, заселенность позиций пятивершинников Y1A,B и финальные значения фактора сходимости структурно изученных образцов везувиана.

название	Параметр <i>a</i> (Å)	Параметр <i>c</i> (Å)	Число рефл. наруша- ющих сим- метрию <i>P4/nnc</i>	Число рефл. наруша- ющих сим- метрию <i>P4/n</i>	Пр. гр.	Содержа- ние бора (к/ф)	Заселён- ность Y1A (расч. на Fe)	Заселён- ность Y1B (расч. на Fe)	Фактор сходи- мости <i>R</i> ₁
ves_pk_kov_REE- last1	15.8591(4)	11.9686(5)	19	0	<i>P4/n</i>	2.70	0.196(5)	0.344(5)	0.0349
ves_pk_kov_REE_new	15.7092(2)	11.8940(3)	194	19	<i>P4/n</i>	2.13	0.377(11)	0.498(11)	0.0578
ves_ahm2(28975)	15.5572(4)	11.8425(4)	315	1	<i>P4/n</i>		0.862(4)	0.05(5)	0.0266
ves_ak_chag(38476)	15.5775(4)	11.7998(5)	76	28	<i>P4/n</i>		0.37(1)	0.38(1)	0.0508
ves_alain_zanzo- thel(13988)	15.5780(3)	11.8409(4)	248	2	<i>P4/n</i>		0.578(14)	0.297(12)	0.0285
ves_aosta_valley(aks)	15.5450(6)	11.8193(9)	9		<i>P4/nnc</i>				0.0333
ves_asbestos(70026)	15.4728(2)	11.7864(2)	68	68	<i>P4nc</i>		0.37(2)	0.27(2)	0.0243
ves_at_koy(xcal)	15.5602(6)	11.8153(8)	29		<i>P4/nnc</i>				0.0302
ves_azegous-2(67495)	15.5744(2)	11.8203(2)	21	4	<i>P4/n</i>		0.489(5)	0.467(5)	0.0294
ves_barb_new(23700)	15.6224(7)	11.8381(8)	608	0	<i>P4/n</i>		0.846(3)	0.053(3)	0.0271
ves_bazh(79478)	15.5648(4)	11.8493(7)	65	34	<i>P4/n</i>		0.456(14)	0.537(14)	0.0794
ves_bazh_new(79478)	15.5877(2)	11.8461(2)	68	47	<i>P4nc</i>		0.722(7)	0.188(7)	0.0258
ves_bazh(79479)	15.5569(2)	11.8240(3)	269	47	<i>P4/n</i>		0.380(11)	0.349(10)	0.0653
ves_bellecombe(79621)	15.6024(4)	11.8844(5)	577	27	<i>P4/n</i>		0.128(5)	0.793(4)	0.0267
ves_cyp	15.4889(5)	11.7730(4)	0	0	<i>P4/nnc</i>				0.0402
ves_cyp(15377)	15.4840(2)	11.7552(2)	34		<i>P4/nnc</i>	0.98			0.0234
ves_gl(eger)14687	15.556(1)	11.7330(2)	4		<i>P4/nnc</i>				0.0347
ves_ere(18983)	15.6188(3)	11.8910(4)	2296	18	<i>P4/n</i>		0.012(3)	0.865(3)	0.0157
ves_f(fluorvesuvianite)	15.5480(4)	11.7939(5)	120	5	<i>P4/n</i>		0.439(7)	0.482(7)	0.0381

ves_56-3057	15.6062(2)	11.8036(2)	119	163	<i>P4nc</i>	1.16	0.654(7)	0.108	0.0243
ves_Falza(56-3067)	15.5390(2)	11.7702(2)	42		<i>P4/nnc</i>				0.0544
ves_frag_el_ma(70024)	15.5228(5)	11.7787(9)	1		<i>P4/nnc</i>				0.0517
ves_frugard(13973)	15.5423(3)	11.7854(4)	6		<i>P4/nnc</i>				0.0272
ves_gazlov(61902)	15.5595(4)	11.8269(6)	32	12	<i>P4/nnc</i>				0.019
ves_georgetown(51073)	15.5533(2)	11.8309(3)	202	17	<i>P4/n</i>		0.226(9)	0.426(9)	0.0578
ves_gl(eger)14687	15.5557(1)	11.7330(2)	4		<i>P4/nnc</i>				0.0347
ves_gl_husha_gol	15.5683(3)	11.8500(5)	162	5	<i>P4/n</i>		0.221(10)	0.673(12)	0.0681
ves_gl_svetovody	15.4976(2)	11.7925(3)	216	8	<i>P4/n</i>		0.282(10)	0.358(11)	0.063
Ves_haslan(15978)	15.5431(3)	11.7921(4)	2		<i>P4/nnc</i>				0.0221
ves_hessen(51056)	15.5455(2)	11.7883(2)	16	6	<i>P4/nnc</i>				0.0238
ves_gl_husha_gol	15.5683(3)	11.8500(5)	162	5	<i>P4/n</i>		0.221(10)	0.673(12)	0.0681
ves_igul(43974)	15.5393(4)	11.8159(5)	210	4	<i>P4/n</i>		0.727(7)	0.176(7)	0.0516
ves_gl_yellow(iordano v)	15.5876(2)	11.8465(2)	84	37	<i>P4nc</i>		0.760(6)	0.104(7)	0.0243
ves_kar	15.6218(8)	11.8775(6)	56	56	<i>P4nc</i>		0.789(5)	0.085(5)	0.0341
ves_kar(21155)	15.5243(3)	11.8293(5)	80	10	<i>P4/n</i>		0.491(7)	0.391(6)	0.0414
ves_keyvy(50578)	15.5168(2)	11.7700(4)	0	0	<i>P4/nnc</i>				0.0339
ves_keyvy(707)	15.5141(4)	11.7828(5)	22		<i>P4/nnc</i>				0.0268
ves_keyvy-976	15.4801(5)	11.7556(6)	128	45	<i>P4/nnc</i>				0.0245
ves_khewza(65273)	15.5711(4)	11.8423(5)	132	10	<i>P4/n</i>		0.416(9)	0.495(9)	0.0549
ves_kimito (13985)	15.6086(7)	11.8792(8)	5		<i>P4/nnc</i>				0.0275
ves_md(xcalfull)	15.5685(1)	11.8365(1)	1542	278	<i>P4/n</i>		0.389(10)	0.440(10)	0.0577
ves_kluchev(27952)	15.5508(2)	11.8331(3)	93	86	<i>P4nc</i>		0.753(6)	0.032(5)	0.0257
ves_korev(1557)	15.5580(3)	11.8298(3)	238	5	<i>P4/n</i>		0.777(4)	0.123(4)	0.032
ves_korev(23677)	15.5260(3)	11.8092(3)	1099	4	<i>P4/n</i>		0.797(10)	0.116(9)	0.0573
ves_korev(23675)	15.5790(3)	11.8524(3)	240	2	<i>P4/n</i>		0.070(5)	0.839(5)	0.0363
ves_kosmet(55211)	15.5554(3)	11.8269(3)	506	166	<i>P4nc</i>		0.715(9)	0.178(10)	0.0311

ves_kov-new(yakovencuk)	15.6051(2)	11.8595(3)	274	79	<i>P4nc</i>		0.126(6)	0.723(6)	0.0242
ves_kov_ree-last2	15.8213(2)	11.9209(2)	110	0	<i>P4/n</i>	2.45	0.391(9)	0.172(9)	0.0442
ves_kov-new(yakovencuk)	15.6051(2)	11.8595(3)	274	79	<i>P4nc</i>		0.126(6)	0.723(6)	0.0242
ves_kristiansand(13975)_skol_po_100)	15.5145(2)	11.7836(2)	303	111	<i>P4/nnc</i>				0.0216
ves_kristiansand(14001)	15.5223(1)	11.7671(2)	20		<i>P4/nnc</i>				0.0252
ves_leychtenberg(9578)	15.7190(18)	11.866(2)	13		<i>P4/nnc</i>	1.12			0.0488
ves_lopanskiy(33623)	15.5632(2)	11.8221(2)	237	5	<i>P4/n</i>		0.653(5)	0.256(4)	0.0364
ves_lyangar(40409)	15.5376(3)	11.7880(5)	7		<i>P4/nnc</i>				0.0295
ves_maderaner(27726)	15.5769(1)	11.8560(1)	1465	7	<i>P4/n</i>		0.681(12)	0.221(11)	0.0692
ves_monentaya(17342)	15.5775(3)	11.8300(4)	56	3	<i>P4/n</i>		0.492(6)	0.308(6)	0.0494
ves_md(17344)	15.5657(3)	11.8259(4)	51	25	<i>P4/n</i>		0.396(10)	0.437(10)	0.0577
ves_md(55291)	15.5582(4)	11.8536(5)	291	8	<i>P4/n</i>		0.440(16)	0.200(14)	0.0818
ves_monte_rosa(31407)	15.5281(6)	11.8330(8)	193	0	<i>P4/n</i>		0.326(12)	0.572(13)	0.0729
ves_n_isetskaya_new(33530)	15.5509(5)	11.8307(5)	618	11	<i>P4/n</i>		0.036(7)	0.867(8)	0.0429
ves_nik_maks(67560)	15.5930(3)	11.8611(4)	137	3	<i>P4/n</i>		0.238(8)	0.636(9)	0.0599
ves_n_isetskaya_new(33530)	15.5509(5)	11.8307(5)	618	11	<i>P4/n</i>		0.036(7)	0.867(8)	0.0429
ves_nyaz(11805)	15.5573(4)	11.8312(6)	173	0	<i>P4/n</i>		0.124(9)	0.778(9)	0.0655
ves_nyazemskie(2)(67964)	15.5883(2)	11.8622(3)	215	1	<i>P4/n</i>		0.881(4)	0	0.0312
ves_ostebo(67940)	15.5323(3)	11.7901(3)	20		<i>P4/nnc</i>				0.0248
ves_oyta(54541)_new	15.5977(5)	11.7523(5)	54	27	<i>P4/nnc</i>	1.29			0.0267

ves_piemont(13963)	15.5596(2)	11.8354(3)	752	9	<i>P4/n</i>		0.307(15)	0.528(17)	0.0872
ves_pk_kov_REE	15.7051(3)	11.9015(3)	304	5	<i>P4/n</i>	2.05	0.213(7)	0.640(7)	0.037
ves_pol(26478)	15.5541(4)	11.8297(4)	250	160	<i>P4nc</i>		0.771(9)	0.082(6)	0.0256
ves_pol(32801)	15.5303(4)	11.8312(4)	117	29	<i>P4nc</i>		0.779(11)	0.131(12)	0.036
ves_ptk	15.642(3)	11.802(2)	0	0	<i>P4/nnc</i>	2.48			0.037
ves_ptk(xcal)	15.6386(2)	11.7929(2)	12		<i>P4/nnc</i>	2.3			0.0348
ves_rila (77291)	15.5139(2)	11.7782(2)	29	3	<i>P4/nnc</i>				0.0298
ves_rila(2)(73599)	15.5073(3)	11.7815(4)	3		<i>P4/nnc</i>				0.0293
ves_rila-2(77291)	15.5311(2)	11.7934(3)	25		<i>P4/nnc</i>				0.027
ves_razshepleny	15.6128(6)	11.8017(6)	0	0	<i>P4/nnc</i>	2.39			0.065
ves_savvateevo(57348)	15.5751(5)	11.8255(7)	2	0	<i>P4/nnc</i>				0.0365
ves_gl_stara_kamenic	15.5302(2)	11.8114(2)	502	17	<i>P4/n</i>		0.759(7)	0.086(8)	0.0277
a									
ves_gl_stara_kameniec	15.5409(2)	11.8176(2)	629	8	<i>P4/n</i>		0.764(4)	0.025(3)	0.021
a_new									
ves_templeton(31413)	15.7118(4)	11.9075(4)	3	0	<i>P4/nnc</i>	2.24			0.0281
ves_ti_chuk	15.5703(4)	11.8217(5)	29		<i>P4/nnc</i>				0.0276
ves_tiro(27728)	15.6165(2)	11.8310(3)	98	35	<i>P4/nnc</i>	3.35			0.0278
ves_tirol-	15.5915(3)	11.7878(3)	18		<i>P4/nnc</i>	2.24			0.0449
methacryst(7359)									
ves_ulug-tanz	15.5568(3)	11.7908(4)	10		<i>P4/nnc</i>				0.0318
ves_upland_jokum(13	15.5652(4)	11.8157(6)	84	5	<i>P4/nnc</i>				0.0282
967)									
Ves_gl_vapenna	15.5334(4)	11.7786(5)	11	4	<i>P4/nnc</i>				0.0227
Jesenik									
ves_vezuvium_27844_	15.5720(3)	11.8158(5)	79		<i>P4/nnc</i>				0.0273
new									
ves_vezuvium(51062)	15.5459(3)	11.7988(4)	15	3	<i>P4/nnc</i>	1.34			0.0306
ves_vezuvium(5228)	15.5308(2)	11.7798(3)	21	10	<i>P4/nnc</i>	1.18			0.0208

ves_yak_kov_brown	15.6657(3)	11.9295(4)	352	70	<i>P4/n</i>	1.60	0.466(7)	0.441(7)	0.0351
ves_zi_uenthal(51085)	15.5919(3)	11.8598(4)	400	0	<i>P4/n</i>		0.065(4)	0.846(4)	0.0304
ves_jef(big-lil)	15.5380(2)	11.8175(3)	538	14	<i>P4/n</i>		0.446(11)	0.290(11)	0.0614
ves-jef(lil)(Xcal)	15.5570(3)	11.8215(3)	260	4	<i>P4/n</i>		0.184(8)	0.568(8)	0.0449
ves_an_bazh(cr)(xcal)	15.5301(3)	11.8259(4)	145	4	<i>P4/n</i>		0.276(6)	0.523(6)	0.0438
ves_an_bazh(ves-garnet)(Xcal)	15.5527(2)	11.8452(3)	1538	13	<i>P4/n</i>		0.645(13)	0.253(12)	0.0742
ves-cyprine	15.4889(5)	11.7730(4)	0	0	<i>P4/nnc</i>				0.0394
Ves_kz	15.5698(6)	11.7942(4)	0		<i>P4/nnc</i>				0.0327
ves_nor	15.5674(2)	11.843(2)	0	0	<i>P4/nnc</i>				0.0337
ves_shk	15.547(2)	11.833(2)	52	0	<i>P4/n</i>		0.459(5)	0.411(5)	0.052
ves_guan_sea(58654)	15.5314(3)	11.7624(4)	3		<i>P4/nnc</i>				0.0257
ves_myrsaeter(60211)	15.5945(4)	11.8299(5)	22	12	<i>P4/n</i>		0.458(8)	0.375(8)	0.0555
ves_piilola	15.5004(1)	11.7720(2)	439	80	<i>P4/nnc</i>				0.0268
ves_pk_wes	15.4843(3)	11.7753(4)	201	26	<i>P4/n</i>		0.561(8)	0.503(8)	0.0571
ves_tirol_ziuenthal(51085)	15.5849(8)	11.8748(8)	648	0	<i>P4/n</i>		0.869(4)	0	0.0257
ves_tuydo(59783)New	15.4942(12)	11.809(1)	36	1	<i>P4/n</i>		0.259(12)	0.134(10)	0.0697
ves_zi_uenthal_new(51085)	15.5996(2)	11.8663(2)	547	1	<i>P4/n</i>		0.128(5)	0.799(4)	0.023
will_auto-225-19594	15.7486(5)	11.828(1)	24	2	<i>P4/n</i>	1.80	0.369(8)	0.472(8)	0.0518
Razsheplenie(wil_bereg)	15.6901(6)	11.8413(6)	9		<i>P4/nnc</i>	0.40			0.0638
ves_pk_lp	15.5955(4)	11.8588(3)	167	11	<i>P4/nnc</i>	0.80			0.0365
ves_will_auto_225-19594	15.7059(1)	11.8151(2)	721	66	<i>P4/n</i>	1.88	0.354(7)	0.498(7)	0.0408
ves_white_crust on wil	15.5841(4)	11.7682(6)	1		<i>P4/nnc</i>	1.00			0.0436
ves_monte-somma(27844)	15.5752(12)	11.8208(6)	1		<i>P4/nnc</i>	2.00			0.0292

ves_kedabek(41323)	15.5630(6)	11.8322(8)	119	8	<i>P4/n</i>	2.34	0.334(8)	0.361(8)	0.0559
ves_Jandrik(29112)	15.5618(5)	11.8202(6)	3		<i>P4/nnc</i>	1.60			0.0269
ves_gukun(16908)	15.6246(5)	11.7891(8)	2		<i>P4/nnc</i>	1.81			0.0263
ves_gl_will_auto_zone- yellow	15.6545(3)	11.8007(4)	33	10	<i>P4nc</i>	1.50	0.560(9)	0.217(10)	0.0327
ves_gl_birhin_new	15.5610(2)	11.7871(2)	69	7	<i>P4/n</i>	1.56	0.417(5)	0.397(5)	0.0326
ves_gl_doveren(dark- green)_new	15.6605(3)	11.8552(3)	34	30	<i>P4nc</i>	1.50	0.612(9)	0.190(13)	0.0282
ves_br_ptk	15.552(2)	11.772(2)	17		<i>P4/nnc</i>	1.00			0.035
ves_will_auto_GV-7	15.6449(3)	11.7694(5)	19	16	<i>P4nc</i>	2.23	0.610(10)	0.138(10)	0.0399
ves_templtone_rim	15.5397(4)	11.7825(4)	29		<i>P4/nnc</i>				0.0267

*Содержание бора рассчитано по структурным данным, исходя из суммы заселённости позиций $T1 + T2$ и используя атомные кривые рассеяний бора (т.е. частичная заселённость этих позиций атомами Al^{3+} не учитывалась)

Приложение 3.2.10. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры везувиана с Везувия (обр. № 27844 МФ).

Кристаллографические данные	
Сингония	тетрагональная
Пространственная группа	<i>P4/nnc</i>
Параметры эл. яч. <i>a, c</i> (Å)	15.5720(3), 11.8158(5)
Объем элементарной ячейки (Å ³)	2865.16(16)
<i>Z</i>	2
Вычисленная плотность (г/см ³)	3.40
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	2.839
Размер кристалла (мм)	0.21×0.15×0.14
Параметры сбора данных	
Интервал углов 2θ °	5.23 – 55.00
Интервалы значений <i>h, k, l</i>	–20→19, –15→20, –15→14
Всего рефлексов	14428
Независимых рефл. (<i>R</i> _{int})	1653 (0.044)
Независимых рефл. с $F > 4\sigma F$	1448
Параметры уточнения	
<i>R</i> ₁ [$F > 4\sigma(F)$], <i>wR</i> ₂ [$F > 4\sigma(F)$],	0.0267, 0.0717
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по всем данным	0.0275, 0.0722
<i>S</i>	1.184
ρ_{\max} , ρ_{\min} , <i>e</i> ·Å ⁻³	0.54, -1.05
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²

Приложение 3.2.11. Координаты атомов, заселенности позиций и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для кристаллической структуры везувиана из Везувия (обр. № 27844 МФ).

Позиция	Уточненная заселенность	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Кратность, символ Уайкова
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0060(2)	4 <i>c</i>
X2	Ca	0.68906(3)	0.04449(3)	0.12069(3)	0.0052(1)	16 <i>k</i>
X3	Ca	0.68033(3)	0.89939(3)	-0.11177(4)	0.0126(1)	16 <i>k</i>
X4	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.14474(16)	0.0077(3)	4 <i>e</i>
Z1	Si	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0.0048(2)	4 <i>d</i>
Z2	Si	0.54083(4)	0.18088(4)	0.12847(5)	0.0048(2)	16 <i>k</i>
Z3	Si	0.84929(4)	0.91656(4)	0.13547(5)	0.0056(2)	16 <i>k</i>
Y1	Fe _{0.36} Mg _{0.14}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.0484(2)	0.0187(7)	4 <i>e</i>
Y2	Al	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.0044(2)	8 <i>f</i>
Y3	Al _{0.90} Fe _{0.10}	0.61247(4)	0.12099(4)	0.37386(4)	0.0054(2)	16 <i>k</i>
O1	O	0.7794(1)	0.1726(1)	0.0856(1)	0.0071(3)	16 <i>k</i>
O2	O	0.61756(9)	0.1601(1)	0.2205(1)	0.0070(3)	16 <i>k</i>
O3	O	0.5477(1)	0.2220(1)	0.4247(1)	0.0069(3)	16 <i>k</i>
O4	O	0.6060(1)	0.0614(1)	0.5299(1)	0.0066(3)	16 <i>k</i>
O5	O	0.8294(1)	0.0141(1)	0.1791(1)	0.0086(3)	16 <i>k</i>
O6	O	0.7724(1)	-0.1197(1)	0.0582(1)	0.0110(3)	16 <i>k</i>
O7	O	0.4442(1)	0.1731(1)	0.1789(1)	0.0099(3)	16 <i>k</i>
O8	O	0.59105(9)	0.93943(9)	0.0671(1)	0.0064(3)	16 <i>k</i>
O9	O	0.8548(1)	-0.1452(1)	$\frac{1}{4}$	0.0082(4)	8 <i>h</i>
O10	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	-0.1346(3)	0.0179(8)	4 <i>e</i>
O11	O _{0.75} F _{0.25}	0.5039(1)	0.0616(1)	0.3643(1)	0.0078(3)	16 <i>k</i>
T1	Al _{0.11}	0.4447(4)	0.0553(4)	$\frac{1}{4}$	0.010(3)	8 <i>h</i>
T2	B _{0.25}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.002(5)	2 <i>a</i>

Приложение 3.2.12. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре везувиана из Везувия (обр. № 27844 МФ).

Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)
Z1-O1 4x	1.6387(15)	X2-O6	2.9606(17)	Y1-O6 4x	2.0621(17)
		X2-O2	2.4231(15)	Y1-O10	2.161(5)
Z2-O7	1.6226(16)	X2-O5	2.4300(16)	<Y1-O>	2.082
Z2-O2	1.6471(16)	X2-O4	2.4532(15)		
Z2-O3	1.6411(16)	X2-O1	2.4755(16)	Y2-O8 2x	1.8785(15)
Z2-O4	1.6786(16)	<X2-O>	2.4724	Y2-O11 2x	1.8696(15)
<Z2-O>	1.6473			Y2-O4 2x	1.9401(15)
		X3-O7	2.5155(17)	<Y2-O>	1.8961
Z3-O6	1.6085(17)	X3-O3	2.4368(16)		
Z3-O8	1.6239(15)	X3-O11	2.4791(16)	Y3-O1	1.9310(16)
Z3-O5	1.6333(16)	X3-O6	2.9728(17)	Y3-O11	1.9265(16)
Z3-O9	1.6626(10)	X3-O6	2.4850(17)	Y3-O2	1.9141(16)
<Z3-O>	1.6321	X3-O7	2.5723(17)	Y3-O3	1.9632(16)
		X3-O10	2.5809(6)	Y3-O5	1.9953(17)
X1-O1 4x	2.3319(15)	X3-O7	2.3802(16)	Y3-O4	2.0669(16)
X1-O2 4x	2.5167(15)	X3-O8	2.6055(16)	<Y3-O>	1.9662
<X1-O>	2.424	<X3-O>	2.5586		
				T1-O11 2x	1.637(4)
X2-O8	2.3252(15)	X4-O6 4x	2.2987(18)	T1-O7 2x	2.017(7)
X2-O5	2.3402(16)	X4-O9 4x	2.621(2)	<T1-O>	1.827
X2-O3	2.3719(16)	<X4-O>	2.460		

Приложение 3.2.13. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры везувиана из Ахматовской копи (обр. № 28975 МФ).

Кристаллографические данные	
Сингония	тетрагональная
Пространственная группа	$P4/n$
Параметры эл. яч. a, c (Å)	15.5572(4), 11.8425(4)
Объем элементарной ячейки (Å ³)	2866.22(16)
Z	2
Вычисленная плотность (г/см ³)	3.402
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	2.839
Размер кристалла (мм)	0.24×0.19×0.17
Параметры сбора данных	
Интервал углов 2θ °	5.05 – 55.00
Интервалы значений h, k, l	-9→20, -18→16, -15→7
Всего рефлексов	6787
Независимых рефл. (R_{int})	3201 (0.023)
Независимых рефл. с $F > 4\sigma F$	3110
Параметры уточнения	
$R_1 [F > 4\sigma(F)], wR_2 [F > 4\sigma(F)],$	0.0270, 0.0638
R_1, wR_2 по всем данным	0.0336, 0.0670
S	1.105
$\rho_{max}, \rho_{min}, e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.60, -0.43
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2

Приложение 3.2.14. Координаты атомов, заселенности позиций и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для кристаллической структуры везувиана из Ахматовской копи (обр. № 28975 МФ).

Позиция	Уточненная заселенность	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Кратность, символ Уайкова
Z1A	Si	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0.0060(3)	2a
Z1B	Si	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0061(3)	2b
Z2A	Si	0.67993(5)	0.45841(5)	0.12595(6)	0.0053(2)	8g
Z2B	Si	0.46142(5)	0.68145(5)	0.36912(6)	0.0056(2)	8g
Z3A	Si	0.34948(5)	0.42066(5)	0.13648(6)	0.0059(2)	8g
Z3B	Si	0.41106(5)	0.34853(5)	0.36518(6)	0.0060(2)	8g
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.25007(6)	0.0087(2)	4f
X2A	Ca	0.54235(4)	0.30997(4)	0.12162(4)	0.0073(1)	8g
X2B	Ca	0.31195(4)	0.54596(4)	0.38081(4)	0.0075(1)	8g
X3A	Ca	0.60393(4)	0.68372(4)	0.10432(5)	0.0105(1)	8g
X3B	Ca	0.67673(4)	0.59723(4)	0.37569(4)	0.0098(1)	8g
X4A	Ca _{0.02}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.563(5)	0.001	2c
X4B	Ca _{0.98}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.1464(1)	0.0084(4)	2c
Y2A	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0052(2)	4d
Y2B	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0041(2)	4e
Y3A	Al _{0.873} Fe _{0.127}	0.39023(5)	0.62244(5)	0.12692(5)	0.0060(2)	8g
Y3B	Al _{0.781} Fe _{0.219}	0.61856(4)	0.38768(5)	0.37298(5)	0.0081(2)	8g
Y1A	Fe _{0.85}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.53063(7)	0.0049(3)	2c
Y1B	Fe _{0.02}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.075(3)	0.003(6)	2c
O1A	O	0.2822(1)	0.6736(1)	0.0856(2)	0.0076(4)	8g
O1B	O	0.6719(1)	0.2764(1)	0.4138(1)	0.0094(4)	8g
O2A	O	0.6587(1)	0.3817(1)	0.2167(1)	0.0080(4)	8g
O2B	O	0.3848(1)	0.6619(1)	0.2769(1)	0.0075(4)	8g
O3A	O	0.4509(1)	0.7226(1)	0.0742(1)	0.0073(4)	8g
O3B	O	0.7226(1)	0.4530(1)	0.4238(1)	0.0076(4)	8g
O4A	O	0.6057(1)	0.4373(1)	0.0272(1)	0.0069(4)	8g
O4B	O	0.4401(1)	0.6064(1)	0.4658(2)	0.0086(4)	8g
O5A	O	0.3321(1)	0.5189(1)	0.1801(1)	0.0077(4)	8g
O5B	O	0.5083(1)	0.3259(1)	0.3221(2)	0.0089(4)	8g
O6A	O	0.2715(1)	0.3867(1)	0.0615(2)	0.0105(4)	8g
O6B	O	0.3726(1)	0.2722(1)	0.4423(1)	0.0102(4)	8g
O7A	O	0.6716(1)	0.5551(1)	0.1737(1)	0.0095(4)	8g
O7B	O	0.5573(1)	0.6766(1)	0.3173(1)	0.0103(4)	8g
O8A	O	0.4398(1)	0.4105(1)	0.0700(1)	0.0080(4)	8g
O8B	O	0.4069(1)	0.4383(1)	0.4358(1)	0.0083(4)	8g
O9	O	0.3510(1)	0.3583(1)	0.2498(1)	0.0090(4)	8g
O10A	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3782(3)	0.0127(9)	2c
O10B	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1422(3)	0.0110(9)	2c
O11A	O	0.4965(1)	0.5645(1)	0.1335(2)	0.0084(4)	8g

O11B	O	0.5595(1)	0.4955(1)	0.3636(2)	0.0083(4)	8g
H11A	H	0.529(3)	0.558(4)	0.197(3)	0.11(2)	8g
H11B	H	0.520(3)	0.495(3)	0.305(3)	0.10(2)	8g
H10B	H	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.221(5)	0.015(17)	2c

Приложение 3.2.15. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре везувиана из Ахматовской копи (обр. № 28975 МФ).

Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)
Z1A-O1A 4x	1.6410(18)	X2A-O6A	2.824(2)	X4B-O6A x4	2.3763(19)
		X2A-O8A	2.3154(19)	X4B-O9 x4	2.6104(19)
Z1B-O1B	1.6390(18)	<X2A-O>	2.4650	<X4B-O>	2.4933
Z2A-O2A	1.6393(19)	X2B-O1B	2.4249(19)	Y1A-O6B x4	1.9644(19)
Z2A-O3A	1.640(2)	X2B-O2B	2.4594(19)	Y1A-O10A	1.805(4)
Z2A-O4A	1.6760(19)	X2B-O3B	2.3750(18)	<Y1A-O>	1.9325
Z2A-O7A	1.613(2)	X2B-O4B	2.4238(19)		
<Z2A-O>	1.6421	X2B-O5B	2.3295(19)	Y1B-O6A x4	2.159(3)
		X2B-O5A	2.4343(18)	Y1B-10B	2.571(3)
Z2B-O2B	1.6456(19)	X2B-O6B	3.085(2)	<Y1B-O>	2.2414
Z2B-O3B	1.6329(19)	X2B-O8B	2.3259(19)		
Z2B-O4B	1.6680(19)	<X2B-O>	2.4822	Y2A-O4A x2	1.9395(18)
Z2B-O7B	1.615(2)			Y2A-O8A x2	1.8708(18)
<Z2B-O>	1.6404	X3A-O3A	2.4828(19)	Y2A-O11A	1.8731(2)
				x2	
		X3A-O6A	2.968(2)	<Y2A-O>	1.8946
Z3A-O5A	1.636(2)	X3A-O6A	2.3955(19)		
Z3A-O6A	1.594(2)	X3A-O7A	2.513(2)	Y2B-O4B x2	1.9428(19)
Z3A-O8A	1.6192(19)	X3A-O7A	2.406(2)	Y2B-O8B x2	1.8951(18)
Z3A-O9	1.6564(18)	X3A-O7B	2.6270(19)	Y2B-O11B x2	1.8633(18)
<Z3A-O>	1.6264	X3A-O8A	2.6232(19)	<Y2B-O>	1.9004
		X3A-O10B	2.5355(9)		
Z3B-O5B	1.635(2)	X3A-O11A	2.520(2)	Y3A-O1A	1.922(2)
Z3B-O6B	1.614(2)	<X3A-O>	2.5634	Y3A-O2B	1.8812(18)
Z3B-O8B	1.630(2)			Y3A-O3A	1.925(2)
Z3B-O9	1.6611(19)	X3B-O3B	2.4230(19)	Y3A-O4A	2.0489(19)
<Z3B-O>	1.6350	X3B-O6B	3.060(2)	Y3A-O5A	1.952(2)
		X3B-O6B	2.6587(19)	Y3A-O11A	1.885(2)
X1-O1A x2	2.3359(19)	X3B-O7B	2.464(2)	<Y3A-O>	1.9357
X1-O1B x2	2.3252(19)	X3B-O7B	2.336(2)		
X1-O2A x2	2.5247(19)	X3B-O7A	2.4806(19)	Y3B-O1B	1.980(2)
X1-O2B x2	2.5248(19)	X3B-O8B	2.6432(19)	Y3B-O2A	1.9557(18)
<X1-O>	2.4277	X3B-O10A	2.6360(6)	Y3B-O3B	2.003(2)
		X3B-O11B	2.419(2)	Y3B-O4B	2.1181(19)
X2A-O1A	2.5313(19)	<X3B-O>	2.5689	Y3B-O5B	2.057(2)
X2A-O2A	2.4057(19)			Y3B-O11B	1.916(2)
X2A-O3A	2.3755(18)	X4A-O6B x4	1.939(3)	<Y3B-O>	2.0050
X2A-O4A	2.4785(19)	X4A-O9 x4	3.195(2)		
X2A-O5A	2.3446(19)	<X4A-O>	2.567		
X2A-O5B	2.4449(19)				

Приложение 3.2.16. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры везувиана из Иорданова, Польша (обр. Е.В. Галускина).

Кристаллографические данные	
Сингония	тетрагональная
Пространственная группа	$P4nc$
Параметры эл. яч. a, c (Å)	15.5876(2), 11.8465(2)
Объем элементарной ячейки (Å ³)	2878.38(9)
Z	2
Вычисленная плотность (г/см ³)	3.349
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	2.759
Размер кристалла (мм)	0.19×0.17×0.15
Параметры сбора данных	
Интервал углов 2θ °	5.33 – 55.00
Интервалы значений h, k, l	-15→17, -10→20, -15→9
Всего рефлексов	6959
Независимых рефл. (R_{int})	2524 (0.024)
Независимых рефл. с $F > 4\sigma F$	2414
Параметры уточнения	
$R_1 [F > 4\sigma(F)], wR_2 [F > 4\sigma(F)],$	0.0268, 0.0724
R_1, wR_2 по всем данным	0.0285, 0.0733
S	1.118
$\rho_{max}, \rho_{min}, e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.69, -0.52
Значение параметра Flack	0.11(2)
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2

Приложение 3.2.17. Координаты атомов, заселенности позиций и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для кристаллической структуры везувиана из Иорданова, Польша (обр. Е.В. Галускина).

Позиция	Уточненная заселенность	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Кратность, символ Уайкова
X1	Ca	$\frac{1}{2}$	0	0.7167(2)	0.0079(3)	4b
X2A	Ca	0.56154(8)	0.79364(9)	0.5859(1)	0.0075(3)	8c
X2B	Ca	0.29490(9)	0.93992(9)	0.3450(1)	0.0078(3)	8c
X3A	Ca	0.56580(9)	0.6475(1)	0.3610(1)	0.0146(4)	8c
X3B	Ca	0.42911(9)	0.65121(9)	0.0846(1)	0.0124(3)	8c
X4A	Ca _{0.87}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.6124(3)	0.009(1)	2a
X4B	Ca _{0.13}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.814(2)	0.014(7)	2a
Z1	Si	$\frac{1}{2}$	0	0.4660(3)	0.0065(3)	4b
Z2A	Si	0.4310(1)	0.7912(1)	0.3379(2)	0.0056(4)	8c
Z2B	Si	0.5696(1)	0.7910(1)	0.0947(2)	0.0066(4)	8c
Z3A	Si	0.5991(1)	0.6629(1)	0.8297(2)	0.0065(4)	8c
Z3B	Si	0.6700(1)	0.5993(1)	0.6008(2)	0.0063(4)	8c
Y1A	Fe _{0.08} Al _{0.05}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.514(2)	0.021(8)	2a
Y1B	Fe _{0.75} Al _{0.12}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.9292(2)	0.0099(7)	2a
Y2	Al	0.7518(2)	0.7509(1)	0.4647(2)	0.0062(3)	8c
Y3A	Al _{0.936(7)} Fe _{0.064(7)}	0.6384(1)	0.8697(1)	0.8387(2)	0.0089(6)	8c
Y3B	Al _{0.974(7)} Fe _{0.026(7)}	0.3729(1)	0.8632(1)	0.0910(2)	0.0054(6)	8c
O1A	O	0.4693(3)	0.9226(3)	0.5519(4)	0.0105(10)	8c
O1B	O	0.5292(3)	0.9229(3)	0.8807(4)	0.0070(9)	8c
O2A	O	0.6321(3)	0.9092(3)	0.6849(4)	0.0100(10)	8c
O2B	O	0.4108(3)	0.8665(3)	0.2441(4)	0.0091(10)	8c
O3A	O	0.5279(3)	0.7974(3)	0.3908(4)	0.0079(10)	8c
O3B	O	0.4724(3)	0.7991(3)	0.0420(3)	0.0088(10)	8c
O4A	O	0.3567(3)	0.8143(3)	0.4353(4)	0.0079(9)	8c
O4B	O	0.6446(3)	0.8094(3)	0.9960(4)	0.0086(10)	8c
O5A	O	0.7675(3)	0.5813(3)	0.6441(4)	0.0096(10)	8c
O5B	O	0.5774(3)	0.7608(3)	0.7867(4)	0.0106(10)	8c
O6A	O	0.6339(3)	0.5222(3)	0.5254(4)	0.0122(11)	8c
O6B	O	0.5217(3)	0.6258(3)	0.9056(4)	0.0140(11)	8c
O7A	O	0.3047(3)	0.5752(3)	0.1469(4)	0.0089(9)	8c
O7B	O	0.4200(3)	0.6936(3)	0.2901(4)	0.0123(10)	8c
O8A	O	0.8432(3)	0.8115(3)	0.4002(4)	0.0083(9)	8c
O8B	O	0.6610(3)	0.6899(3)	0.5334(4)	0.0086(10)	8c
O9	O	0.6072(3)	0.6033(3)	0.7144(4)	0.0107(7)	8c
O10A	O	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0917(9)	0.014(2)	2a
O10B	F	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.3239(7)	0.0141(17)	2a
O11A	O	0.3137(3)	0.7546(2)	0.0993(4)	0.0076(9)	8c
O11B	O	0.6918(3)	0.7533(3)	0.3267(4)	0.0118(10)	8c

Приложение 3.2.18. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре везувиана из Иорданова, Польша (обр. Е.В. Галускина).

Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)
Z1-O1A 2x	1.649(5)	X2A-O5B	2.445(5)	<X4A-O>	2.485
Z1-O1B 2x	1.635(5)	X2A-O6A	2.902(5)		
<Z1-O>	1.642	X2A-O8B	2.325(5)	X4B-O6B x4	2.264(13)
		<X2A-O>	2.475	X4B-O9 x4	2.606(12)
Z2A-O2B	1.647(5)			<X4B-O>	2.435
Z2A-O3A	1.638(5)	X2B-O1B	2.469(4)		
Z2A-O4A	1.674(5)	X2B-O2B	2.450(5)	Y1A-O6A x4	2.120(5)
Z2A-O7B	1.632(5)	X2B-O3B	2.389(4)	Y1A-O10B x4	2.25(3)
<Z2A-O>	1.648	X2B-O4A	2.430(4)	<Y1A-O>	2.146
		X2B-O5B	2.313(5)		
Z2B-O2A	1.640(5)	X2B-O5A	2.440(5)	Y1B-O6B x4	2.010(5)
Z2B-O3B	1.644(5)	X2B-O6B	3.014(5)	Y1B-10A	1.925(12)
Z2B-O4B	1.678(5)	X2B-O8A	2.335(5)	<Y1B-O>	1.993
Z2B-O7A	1.616(4)	<X2B-O>	2.480		
<Z2B-O>	1.645			Y2-O4A	1.970(5)
		X3A-O3A	2.436(4)	Y2-O4B	1.924(5)
Z3A-O5A	1.636(2)	X3A-O6A	2.392(5)	Y2-O8A	1.873(5)
Z3A-O6B	1.613(5)	X3A-O6A	2.954(5)	Y2-O8B	1.890(5)
Z3A-O8A	1.628(5)	X3A-O7A	2.648(5)	Y2-O11A	1.866(5)
Z3A-O9	1.656(5)	X3A-O7B	2.528(5)	Y2-O11B	1.884(5)
<Z3A-O>	1.633	X3A-O7B	2.404(4)	<Y2-O>	1.901
		X3A-O8B	2.610(5)		
Z3B-O5A	1.642(5)	X3A-O10B	2.555(2)	Y3A-O1B	1.958(5)
Z3B-O6A	1.628(5)	X3A-O11B	2.598(5)	Y3A-O2A	1.925(5)
Z3B-O8B	1.629(5)	<X3A-O>	2.569	Y3A-O3A	1.983(5)
Z3B-O9	1.666(5)			Y3A-O4B	2.089(5)
<Z3B-O>	1.641	X3B-O3B	2.454(5)	Y3A-O5B	2.041(5)
		X3B-O6B	2.595(4)	Y3A-O11B	1.946(5)
X1-O1A x2	2.344(5)	X3B-O6B	3.051(5)	<Y3A-O>	1.990
X1-O1B x2	2.330(5)	X3B-O7B	2.527(5)		
X1-O2A x2	2.527(5)	X3B-O7A	2.390(4)	Y3B-O1A	1.885(5)
X1-O2B x2	2.523(5)	X3B-O7A	2.491(5)	Y3B-O2B	1.908(5)
<X1-O>	2.431	X3B-O8A	2.628(5)	Y3B-O3B	1.934(5)
		X3B-O10A	2.6046(14)	Y3B-O4A	2.061(5)
X2A-O1A	2.505(5)	X3B-O11A	2.422(4)	Y3B-O5A	1.960(5)
X2A-O2A	2.414(5)	<X3B-O>	2.574	Y3B-O11A	1.931(4)
X2A-O3A	2.372(5)			<Y3B-O>	1.947
X2A-O4B	2.472(4)	X4A-O6A x4	2.353(5)		
X2A-O5A	2.366(5)	X4A-O9 x4	2.616(4)		

Приложение 3.3.1. Химический состав вилюита по основным компонентам в сравнении с голотипным материалом 6 – (Groat et al. 1998).

Образец	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	36.72	36.52	37.07	37.57	35.96	36.11
TiO ₂	1.67	1.50	2.22	0.89	0.92	0.80
Al ₂ O ₃	14.17	12.31	11.93	11.94	13.02	12.03
FeO	2.31	1.86	1.88	2.43	3.42	3.21
MnO	0.07	0.13	0.12	0.06	0.06	
MgO	5.42	4.56	4.57	5.09	6.32	6.48
CaO	36.13	36.02	35.74	36.74	35.44	35.54
B ₂ O ₃	3.11	3.20	3.89	3.07	3.12	3.06
Ce ₂ O ₃	–	–	–	–	–	0.18
H ₂ O*	0.89**	0.89**	0.89**	1.21	1.21	0.61**
F	–	–	–	–	–	0.50
O≡F						0.21
Сумма	100.49	96.99	98.31	99.00	99.47	98.31
Коэффициенты в формуле						
Si	18.02	17.98	18.39	18.13	17.99	17.99
Ti	0.62	0.56	0.83	0.32	0.35	0.30
Al	8.20	7.14	6.98	6.79	7.68	7.06
Fe	0.95	0.77	0.78	0.98	1.43	1.34
Mn	0.03	0.05	0.05	0.03	0.03	
Mg	3.97	3.35	3.38	3.66	4.71	4.81
Ca	19.00	19.00	19.00	19.00	19.00	18.97
Ce						0.03
B	2.64	2.72	3.33	2.56	2.70	2.63
H	2.91	2.92	2.94	3.89	4.03	2.03
F						0.79

1-3 – образец 1, 4-5 – образец 2

*Содержание H₂O рассчитано на основе рентгеноструктурного анализа

**Содержание H₂O измерено с помощью потери массы при прогреве до 1100 °С

Прочерк – содержание ниже предела обнаружения (см. таблицу 9).

Приложение 3.3.2. Данные порошковой рентгенографии для виллюита из Якутии (обр. Г.В. Бархударовой). Восемь наиболее интенсивных линий выделены жирным шрифтом.

$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$
11.01	110	4	2.138	641	10
4.013	222	4	2.113	721	10
3.920	400	4	2.076	712	7
3.502	420	11	2.062	524	14
3.256	402	5	2.028	731	9
3.074	510	9	2.006	633	12
3.058	313	8	1.9821	651	5
3.029	501	9	1.9436	425	2
3.006	422	9	1.9294	713	4
2.978	511	6	1.9041	820	5
2.921	004	27	1.8894	624	5
2.771	440	66	1.8764	821	3
2.764	432	100	1.8625	515	1
2.689	214	6	1.7681	714	14
2.606	600	63	1.7452	644	2
2.583	224	21	1.7356	841	4
2.517	611	7	1.6851	921	13
2.479	620	46	1.6566	107	13
2.443	532	10	1.6360	931	54
2.388	602	6	1.6304	804	9
2.343	404	4	1.6213	814	21
2.316	414	7	1.5943	824	3
2.293	631	8	1.5873	770	13
2.218	710	8	1.5653	664	4
2.203	701	16	1.5564	327	7
2.180	711	10	1.5492	1011	7

Приложение 3.3.3. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры вилюита.

Кристаллографические данные	
Сингония	тетрагональная
Пространственная группа	<i>P4/nnc</i>
Параметры эл. яч. <i>a, c</i> (Å)	15.7027(3), 11.7008(3)
Объем элементарной ячейки (Å ³)	2885.12(12)
<i>Z</i>	2
Вычисленная плотность (г/см ³)	3.412
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	2.730
Размер кристалла (мм)	0.21×0.15×0.11
Параметры сбора данных	
Интервал углов 2θ °	6.77 – 55.00
Интервалы значений <i>h, k, l</i>	–11→20, –20→13, –15→11
Всего рефлексов	8686
Независимых рефл. (<i>R</i> _{int})	1643 (0.044)
Независимых рефл. с $F > 4\sigma F$	1533
Параметры уточнения	
<i>R</i> ₁ [$F > 4\sigma(F)$], <i>wR</i> ₂ [$F > 4\sigma(F)$],	0.0220, 0.0586
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по всем данным	0.0240, 0.0600
<i>S</i>	1.091
ρ_{\max} , ρ_{\min} , $e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.31, -0.58
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2

Приложение 3.3.4. Координаты атомов, заселенности позиций и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для кристаллической структуры вилюита.

Позиция	Уточнённая заселённость	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Кратность, символ Уайкова
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0064(1)	4 <i>c</i>
X2	Ca	0.69058(2)	0.04532(2)	0.12003(3)	0.0072(1)	16 <i>k</i>
X3	Ca	0.67936(3)	-0.10140(3)	-0.10357(4)	0.0140(1)	16 <i>k</i>
X4	Ca _{0.5}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1430(1)	0.0070(3)	4 <i>e</i>
Z1	Si	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0.0062(2)	4 <i>d</i>
Z2	Si	0.54358(4)	0.17851(3)	0.12776(4)	0.0095(1)	16 <i>k</i>
Z3	Si	0.65021(3)	-0.08393(3)	0.36489(4)	0.0066(1)	16 <i>k</i>
Y1	Mg _{0.28} Fe _{0.22}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.0535(2)	0.0127(6)	4 <i>e</i>
Y2	Al	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.0061(2)	8 <i>f</i>
Y3	Al _{0.91} Fe _{0.09}	0.61162(3)	0.12009(3)	0.37214(4)	0.0071(2)	16 <i>k</i>
O1	O	0.78022(8)	0.17262(8)	0.0844(1)	0.0093(3)	16 <i>k</i>
O2	O	0.62126(9)	0.16061(8)	0.2171(1)	0.0111(3)	16 <i>k</i>
O3	O	0.54227(9)	0.22479(9)	0.4217(1)	0.0118(3)	16 <i>k</i>
O4	O	0.60441(8)	0.06182(8)	0.5284(1)	0.0092(3)	16 <i>k</i>
O5	O	0.82837(8)	0.01183(8)	0.1797(1)	0.0098(3)	16 <i>k</i>
O6	O	0.62133(9)	-0.22357(8)	0.0532(1)	0.0116(3)	16 <i>k</i>
O7A	O _{0.50}	0.4450(5)	0.1745(3)	0.1814(6)	0.012(1)	16 <i>k</i>
O7B	O _{0.50}	0.4556(5)	0.1463(3)	0.1924(7)	0.016(1)	16 <i>k</i>
O8	O	0.59229(8)	-0.06024(8)	0.0664(1)	0.0078(3)	16 <i>k</i>
O9	O	0.64627(8)	-0.14627(8)	$\frac{1}{4}$	0.0094(4)	8 <i>h</i>
O10	O _{0.64(1)}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	-0.1301(4)	0.025(2)	4 <i>e</i>
O11	O	0.44210(9)	-0.00206(9)	0.1457(1)	0.0143(3)	16 <i>k</i>
O12	O _{0.19(1)}	0.6770(6)	-0.2265(5)	-0.2045(7)	0.031(3)	16 <i>k</i>
T1	B _{0.51} Al _{0.18}	0.4465(2)	0.0535(2)	$\frac{1}{4}$	0.018(1)	8 <i>h</i>
T2	B	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.015(1)	2 <i>a</i>

Приложение 3.3.5. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре вилюита.

Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)
Z1-O1 4x	1.6364(13)	X2-O5	2.4201(13)	<Y1-O>	2.0797
		X2-O4	2.4697(13)		
Z2-O7(A,B)	1.672(7)	X2-O1	2.4800(13)	Y2-O8 2x	1.8971(12)
Z2-O2	1.6309(14)	<X2-O>	2.4850	Y2-O11 2x	1.9321(14)
Z2-O3	1.6249(15)			Y2-O4 2x	1.9340(13)
Z2-O4	1.6699(14)	X3-O7A	2.441(7)	<Y2-O>	1.9211
<Z2-O>	1.6472	X3-O3	2.3845(14)		
		X3-O11	2.5534(15)	Y3-O1	1.9553(14)
Z3-O6	1.6093(14)	X3-O7A	2.574(5)	Y3-O11	1.9892(15)
Z3-O8	1.6308(13)	X3-O6	2.4056(13)	Y3-O2	1.9283(14)
Z3-O5	1.6268(14)	X3-O7A	2.620(7)	Y3-O3	2.0554(15)
Z3-O9	1.6641(8)	X3-O10	2.6021(7)	Y3-O5	2.0360(14)
<Z3-O>	1.6328	X3-O7B	2.464(8)	Y3-O4	2.0472(13)
		X3-O8	2.4986(13)	<Y3-O>	2.0019
X1-O1 4x	2.3355(13)	X3-O7B	2.601(8)		
X1-O2 4x	2.4910(13)	<X3-O>	2.5144	T1-O11 2x	1.502(2)
<X1-O>	2.4133			T1-O7B 2x	1.612(5)
		X4-O6 4x	2.3145(15)	<T1-O>	1.557
X2-O8	2.3501(13)	X4-O9 4x	2.6218(18)		
X2-O5	2.3336(13)	<X4-O>	2.4685	T2-O10 2x	1.403(5)
X2-O3	2.3829(13)			T1-O12	1.317(9)
X2-O6	3.0457(14)	Y1-O6 4x	2.0626(14)	<T2-O>	1.374
X2-O2	2.3984(14)	Y1-O10	2.148(5)		

Приложение 3.4.1. Химический состав голотипного циприна по основным компонентам

Образец	1	2	3	4	5	6
SiO₂	36.88	37.22	36.99	36.54	36.56	36.44
Al₂O₃	14.82	14.61	15.83	13.64	13.73	13.73
Fe₂O₃	0.44	0.72	0.83	2.84	2.54	2.13
Mn₂O₃	2.62	2.82	1.56	5.85	6.07	6.22
MgO	3.23	3.03	3.21	0.94	1.25	1.13
CaO	36.71	36.81	36.62	36.28	36.18	36.09
CuO	2.76	2.36	1.89	1.87	1.77	1.96
Cr₂O₃	0.16	0.33	0.23	0.02	0.04	0.05
H₂O*	2.79	2.80	2.79	2.76	2.76	2.75
Сумма	97.62	97.9	97.16	97.98	98.14	97.75
Коэффициенты в формуле						
Si	17.82	17.93	17.91	17.86	17.92	17.9
Al	8.44	8.3	9.03	7.86	7.93	7.95
Fe³⁺	0.16	0.26	0.3	1.04	0.94	0.79
Mn	0.96	1.03	0.57	2.18	2.26	2.33
Mg	2.33	2.18	2.32	0.68	0.91	0.83
Ca	19.00	19.00	19.00	19.00	19.00	19.00
Cu	1.01	0.86	0.69	0.69	0.66	0.73
Cr	0.06	0.13	0.09	0.01	0.02	0.02
H	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00

*Содержание H₂O рассчитано на основе рентгеноструктурного анализа.

Приложение 3.4.2. Данные порошковой рентгенографии для циприна. Восемь наиболее интенсивных линий выделены жирным шрифтом.

$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	hkl	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	hkl	$I_{\text{изм}}$
9.40	101	7	2.324	144	10
5.89	002	12	2.275	631	2
5.50	220	2	2.208	533	2
5.192	112	2	2.201	710	5
4.916	310	3	2.186	701	1
4.704	202	5	2.162	711	2
4.497	212	3	2.141	504	3
4.019	222	9	2.122	154	5
3.886	400	3	2.086	623	3
3.777	312	2	2.064	254	3
3.667	330	0.6	2.042	730	7
3.482	240	10	2.026	642	2
3.244	402	7	2.014	731	3
3.073	313	3	1.9976	363	4
3.048	510	8	1.9635	651	4
3.007	431	12	1.9205	713	3
2.950	004	47	1.8885	624	10
2.906	323	5	1.7975	282	2
2.752	432	100	1.7634	714	8
2.666	530	4	1.7184	910	4
2.594	522	76	1.6224	672	28
2.530	314	5	1.5714	770	5
2.498	611	1	1.5593	166	9
2.459	620	35	1.5233	655	2
2.441	503	7	1.4983	844	5
2.376	602	4	1.4753	517	4
2.351	404	7			

Приложение 3.4.3. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры циприна из Весселс, ЮАР.

Кристаллографические данные		
Зона	Магнезиальная (1)	Марганцовистая (2)
Сингония	тетрагональная	
Пространственная группа	<i>P4/n</i>	
Параметры эл. яч. <i>a, c</i> (Å)	15.5173(4), 11.8230(5)	15.5699(2), 11.8042(2)
Объем элементарной ячейки (Å³)	2846.8(2)	2861.6(1)
Z	2	
Вычисленная плотность (г/см³)	3.44	3.49
Коэффициент поглощения (мм⁻¹)	3.125	3.504
Размер кристалла (мм)	0.15×0.14×0.12	0.07×0.07×0.05
Параметры сбора данных		
Интервал углов 2θ °	5.06 – 57.84	5.06 – 53.00
Интервалы значений <i>h, k, l</i>	-20→10, -20→18, -15→15	-18→15, -19→13, -13→ 14
Всего рефлексов	14877	6688
Независимых рефл. (<i>R</i>_{int})	3254 (0.028)	2869 (0.037)
Независимых рефл. с <i>F</i> > 4σ<i>F</i>	2848	2071
Параметры уточнения		
<i>R</i>₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i>₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.034, 0.077	0.035, 0.070
<i>R</i>₁, <i>wR</i>₂ по всем данным	0.042, 0.080	0.051, 0.077
<i>S</i>	1.265	0.917
ρ_{max}, ρ_{min}, e·Å⁻³	0.43, -0.64	1.49, -1.42
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²	

Приложение 3.4.4. Координаты атомов, заселенности позиций и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для кристаллической структуры магниального циприна (зона 1) из Весселс, ЮАР.

Позиция	Уточненная заселенность	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Кратность, символ Уайкова
Z1A	Si _{0.942(11)}	1/4	3/4	0	0.0046(7)	2a
Z1B	Si _{0.969(11)}	3/4	1/4	1/2	0.0067(7)	2b
Z2A	Si	0.68089(6)	0.45926(6)	0.12898(8)	0.0075(2)	8g
Z2B	Si	0.45930(6)	0.68104(6)	0.37077(8)	0.0074(2)	8g
Z3A	Si	0.34872(6)	0.41624(6)	0.13498(8)	0.0083(2)	8g
Z3B	Si	0.41597(6)	0.34874(6)	0.36497(8)	0.0082(2)	8g
X1	Ca	3/4	1/4	0.25008(9)	0.0084(2)	4f
X2A	Ca	0.54365(4)	0.31110(4)	0.12061(6)	0.0083(2)	8g
X2B	Ca	0.31112(4)	0.54380(4)	0.37940(6)	0.0083(2)	8g
X3A	Ca	0.60100(5)	0.68042(5)	0.11168(7)	0.0134(2)	8g
X3B	Ca	0.68009(5)	0.60087(5)	0.38776(7)	0.0134(2)	8g
X4A	Ca _{0.475(3)}	3/4	3/4	0.3479(3)	0.0096(9)	2c
X4B	Ca _{0.525(3)}	1/4	1/4	0.1519(2)	0.0119(8)	2c
Y1A	Cu _{0.525(3)}	3/4	3/4	-0.5551(2)	0.0123(6)	2c
Y1B	Cu _{0.475(3)}	1/4	1/4	0.0555(2)	0.0101(7)	2c
Y2A	Al	1/2	1/2	0	0.0052(3)	4d
Y2B	Al	1/2	1/2	1/2	0.0047(3)	4e
Y3A	Al _{0.825} Mn _{0.175}	0.38891(5)	0.61991(5)	0.12585(7)	0.0072(3)	8g
Y3B	Al _{0.803} Mn _{0.197}	0.61974(5)	0.38891(5)	0.37396(7)	0.0075(3)	8g
O1A	O	0.28064(15)	0.67262(15)	0.0858(2)	0.0083(5)	8g
O1B	O	0.67257(15)	0.28057(15)	0.4145(2)	0.0088(5)	8g
O2A	O	0.65991(15)	0.38220(15)	0.2210(2)	0.0104(5)	8g
O2B	O	0.38234(15)	0.65996(15)	0.2788(2)	0.0096(5)	8g
O3A	O	0.45105(15)	0.72188(15)	0.0754(2)	0.0093(5)	8g
O3B	O	0.72199(15)	0.45100(15)	0.4246(2)	0.0090(5)	8g
O4A	O	0.60683(15)	0.43767(15)	0.0303(2)	0.0099(5)	8g
O4B	O	0.43773(15)	0.60683(15)	0.4696(2)	0.0097(5)	8g
O5A	O	0.32925(15)	0.51429(16)	0.1782(2)	0.0117(5)	8g
O5B	O	0.51397(16)	0.32904(15)	0.3218(2)	0.0112(5)	8g
O6A	O	0.27089(16)	0.38036(17)	0.0591(2)	0.0142(5)	8g
O6B	O	0.37996(17)	0.27087(16)	0.4414(2)	0.0141(5)	8g
O7A	O	0.67360(15)	0.55614(15)	0.1781(2)	0.0118(5)	8g
O7B	O	0.55612(15)	0.67387(16)	0.3218(2)	0.0118(5)	8g
O8A	O	0.43898(15)	0.40857(15)	0.0667(2)	0.0092(5)	8g
O8B	O	0.40845(15)	0.43869(15)	0.4340(2)	0.0095(5)	8g
O9	O	0.35485(15)	0.35480(15)	0.2498(2)	0.0112(5)	8g
O10A	O	3/4	3/4	0.3641(5)	0.0146(11)	2c
O10B	O	3/4	3/4	0.1360(5)	0.0135(11)	2c
O11A	O	0.49504(16)	0.56201(16)	0.1359(2)	0.0099(5)	8g

O11B	O	0.56196(16)	0.49479(16)	0.3641(2)	0.0097(5)	8g
H11A	H	0.508(4)	0.526(4)	0.186(5)	0.07(2)	8g
H11B	H	0.533(4)	0.507(4)	0.305(4)	0.050	8g
H10B	H	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.220(7)	0.01(2)	2c

Приложение 3.4.5. Координаты атомов, заселенности позиций и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для кристаллической структуры марганцовистого циприна (зона 2) из Весселс, ЮАР.

Позиция	Уточненная заселенность	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Кратность, символ Уайкова
Z1A	Si _{0.946(10)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0.0039(9)	2a
Z1B	Si _{0.965(10)}	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0047(9)	2b
Z2A	Si	0.68159(10)	0.45943(10)	0.13062(10)	0.0105(3)	8g
Z2B	Si	0.45848(9)	0.68077(10)	0.37213(10)	0.0086(3)	8g
Z3A	Si	0.34811(9)	0.41400(10)	0.13464(10)	0.0083(3)	8g
Z3B	Si	0.41745(10)	0.34884(10)	0.36434(10)	0.0082(3)	8g
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.25024(10)	0.0072(3)	4f
X2A	Ca	0.54471(7)	0.31183(7)	0.12073(7)	0.0075(2)	8g
X2B	Ca	0.31081(7)	0.54320(7)	0.37878(7)	0.0075(2)	8g
X3A	Ca	0.59908(7)	0.67778(7)	0.11509(8)	0.0130(3)	8g
X3B	Ca	0.68077(7)	0.60093(7)	0.39007(8)	0.0125(3)	8g
X4A	Ca _{0.663(5)}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3528(2)	0.0093(9)	2c
X4B	Ca _{0.337(5)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.1460(5)	0.0081(17)	2c
Y1A	Cu _{0.337(5)}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	-0.5547(3)	0.0062(14)	2c
Y1B	Cu _{0.663(5)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.05286(16)	0.0098(7)	2c
Y2A	Al _{0.736} Mn _{0.264}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0060(5)	4d
Y2B	Al _{0.866} Mn _{0.134}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0069(6)	4e
Y3A	Al _{0.528} Mn _{0.472}	0.38879(7)	0.61802(7)	0.12502(7)	0.0067(3)	8g
Y3B	Al _{0.752} Mn _{0.248}	0.62064(8)	0.38878(8)	0.37464(8)	0.0058(4)	8g
O1A	O	0.2797(2)	0.6725(2)	0.0858(2)	0.0069(8)	8g
O1B	O	0.6731(2)	0.2812(2)	0.4147(2)	0.0073(8)	8g
O2A	O	0.6609(2)	0.3824(2)	0.2230(2)	0.0095(8)	8g
O2B	O	0.3815(2)	0.6599(2)	0.2803(2)	0.0082(8)	8g
O3A	O	0.4516(2)	0.7219(2)	0.0749(2)	0.0077(8)	8g
O3B	O	0.7218(2)	0.4507(2)	0.4251(2)	0.0078(8)	8g
O4A	O	0.6078(2)	0.4372(2)	0.0320(2)	0.0084(8)	8g
O4B	O	0.4371(2)	0.6071(2)	0.4714(2)	0.0085(8)	8g
O5A	O	0.3274(2)	0.5109(2)	0.1783(2)	0.0110(8)	8g
O5B	O	0.5151(2)	0.3294(2)	0.3212(2)	0.0102(8)	8g
O6A	O	0.2717(2)	0.3770(2)	0.0564(2)	0.0120(8)	8g
O6B	O	0.3824(2)	0.2709(2)	0.4406(2)	0.0132(8)	8g
O7A	O	0.6742(2)	0.5560(2)	0.1803(2)	0.0151(9)	8g
O7B	O	0.5552(2)	0.6729(2)	0.3239(2)	0.0119(8)	8g
O8A	O	0.4384(2)	0.4075(2)	0.0654(2)	0.0076(8)	8g
O8B	O	0.4087(2)	0.4392(2)	0.4322(2)	0.0073(8)	8g
O9	O	0.3554(2)	0.3531(2)	0.2504(2)	0.0087(8)	8g
O10A	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3634(5)	0.0147(17)	2c
O10B	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1398(5)	0.0172(17)	2c
O11A	O	0.4939(2)	0.5616(2)	0.1380(2)	0.0084(8)	8g
O11B	O	0.5624(2)	0.4951(2)	0.3630(2)	0.0084(8)	8g

Приложение 3.4.6. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре магнезиального циприна (зона 1) из Весселс, ЮАР.

Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)
Z1A-O1A 4x	1.642(2)	X2A-O6A	2.927(3)	X4B-O6A x4	2.325(3)
Z1B-O1B	1.640(2)	X2A-O8A	2.309(2)	X4B-O9 x4	2.576(3)
		<X2A-O>	2.467	<X4B-O>	2.451
Z2A-O2A	1.649(2)	X2B-O1B	2.488(2)	Y1A-O6B x4	2.043(3)
Z2A-O3A	1.641(2)	X2B-O2B	2.426(2)	Y1A-O10A	2.259(6)
Z2A-O4A	1.672(3)	X2B-O3B	2.374(3)	<Y1A-O>	2.086
Z2A-O7A	1.616(2)	X2B-O4B	2.440(2)		
<Z2A-O>	1.645	X2B-O5B	2.325(2)	Y1B-O6A x4	2.049(3)
		X2B-O5A	2.439(3)	Y1B-10B	2.264(6)
Z2B-O2B	1.648(2)	X2B-O6B	2.936(3)	<Y1B-O>	2.094
Z2B-O3B	1.639(2)	X2B-O8B	2.315(2)		
Z2B-O4B	1.675(3)	<X2B-O>	2.468	Y2A-O4A x2	1.952(2)
Z2B-O7B	1.614(3)			Y2A-O8A x2	1.879(2)
<Z2B-O>	1.644	X3A-O3A	2.452(2)	Y2A-O11A x2	1.875(2)
		X3A-O6A	2.476(3)	<Y2A-O>	1.902
Z3A-O5A	1.633(3)	X3A-O6A	2.987(3)		
Z3A-O6A	1.604(3)	X3A-O7A	2.367(2)	Y2B-O4B x2	1.952(2)
Z3A-O8A	1.621(2)	X3A-O7A	2.496(2)	Y2B-O8B x2	1.879(2)
Z3A-O9	1.661(3)	X3A-O7B	2.582(3)	Y2B-O11B x2	1.875(2)
<Z3A-O>	1.630	X3A-O8A	2.596(3)	<Y2B-O>	1.902
		X3A-O10B	2.567(1)		
Z3B-O5B	1.633(3)	X3A-O11A	2.482(3)	Y3A-O1A	1.928(2)
Z3B-O6B	1.609(3)	<X3A-O>	2.556	Y3A-O2B	1.915(2)
Z3B-O8B	1.621(2)			Y3A-O3A	1.946(2)
Z3B-O9	1.662(3)	X3B-O3B	2.453(2)	Y3A-O4A	2.052(3)
<Z3B-O>	1.631	X3B-O6B	2.480(3)	Y3A-O5A	1.981(3)
		X3B-O6B	2.985(3)	Y3A-O11A	1.880(3)
X1-O1A x2	2.333(3)	X3B-O7B	2.365(3)	<Y3A-O>	1.950
X1-O1B x2	2.334(3)	X3B-O7B	2.495(3)		
X1-O2A x2	2.506(2)	X3B-O7A	2.576(3)	Y3B-O1B	1.931(2)
X1-O2B x2	2.507(2)	X3B-O8B	2.590(3)	Y3B-O2A	1.915(3)
<X1-O>	2.420	X3B-O10A	2.571(1)	Y3B-O3B	1.951(2)
		X3B-O11B	2.480(3)	Y3B-O4B	2.054(3)
X2A-O1A	2.490(2)	<X3B-O>	2.555	Y3B-O5B	1.984(3)
X2A-O2A	2.425(2)			Y3B-O11B	2.054(3)
X2A-O3A	2.375(2)	X4A-O6B x4	2.324(3)	<Y3B-O>	1.952
X2A-O4A	2.441(2)	X4A-O9 x4	2.576(3)		
X2A-O5A	2.327(2)	<X4A-O>	2.450		
X2A-O5B	2.439(3)				

Приложение 3.4.7. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре марганцовистого (зона 2) циприна из Весселс, ЮАР.

Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)
Z1A-O1A 4x	1.642(3)	X2A-O6A	3.010(4)	X4B-O6A x4	2.275(4)
Z1B-O1B	1.640(3)	X2A-O8A	2.319(4)	X4B-O9 x4	2.602(4)
		<X2A-O>	2.474	<X4B-O>	2.439
Z2A-O2A	1.652(3)	X2B-O1B	2.514(3)	Y1A-O6B x4	2.091(4)
Z2A-O3A	1.645(4)	X2B-O2B	2.419(3)	Y1A-O10A	2.260(7)
Z2A-O4A	1.672(3)	X2B-O3B	2.372(3)	<Y1A-O>	2.125
Z2A-O7A	1.619(4)	X2B-O4B	2.459(3)		
<Z2A-O>	1.647	X2B-O5B	2.326(4)	Y1B-O6A x4	2.010(4)
		X2B-O5A	2.434(3)	Y1B-10B	2.274(7)
Z2B-O2B	1.650(3)	X2B-O6B	2.898(4)	<Y1B-O>	2.063
Z2B-O3B	1.643(4)	X2B-O8B	2.312(4)		
Z2B-O4B	1.674(3)	<X2B-O>	2.467	Y2A-O4A x2	1.980(3)
Z2B-O7B	1.615(4)			Y2A-O8A x2	1.896(3)
<Z2B-O>	1.646	X3A-O3A	2.443(4)	Y2A-O11A x2	1.893(3)
		X3A-O6A	2.525(3)	<Y2A-O>	1.923
Z3A-O5A	1.625(4)	X3A-O6A	2.982(3)		
Z3A-O6A	1.611(4)	X3A-O7A	2.356(4)	Y2B-O4B x2	1.964(3)
Z3A-O8A	1.630(4)	X3A-O7A	2.521(4)	Y2B-O8B x2	1.887(3)
Z3A-O9	1.667(3)	X3A-O7B	2.558(3)	Y2B-O11B x2	1.888(3)
<Z3A-O>	1.633	X3A-O8A	2.577(3)	<Y2B-O>	1.913
		X3A-O10B	2.621(1)		
Z3B-O5B	1.632(4)	X3A-O11A	2.454(4)	Y3A-O1A	1.954(3)
Z3B-O6B	1.605(4)	<X3A-O>	2.560	Y3A-O2B	1.948(3)
Z3B-O8B	1.624(4)			Y3A-O3A	1.980(4)
Z3B-O9	1.657(3)	X3B-O3B	2.460(4)	Y3A-O4A	2.044(3)
<Z3B-O>	1.630	X3B-O6B	2.456(3)	Y3A-O5A	2.024(4)
		X3B-O6B	2.456(3)	Y3A-O11A	1.864(4)
X1-O1A x2	2.331(3)	X3B-O7B	2.384(4)	<Y3A-O>	1.969
X1-O1B x2	2.332(3)	X3B-O7B	2.512(4)		
X1-O2A x2	2.506(3)	X3B-O7A	2.574(3)	Y3B-O1B	1.921(4)
X1-O2B x2	2.508(3)	X3B-O8B	2.595(3)	Y3B-O2A	1.900(3)
<X1-O>	2.419	X3B-O10A	2.578(1)	Y3B-O3B	1.943(4)
		X3B-O11B	2.493(4)	Y3B-O4B	2.027(3)
X2A-O1A	2.482(3)	<X3B-O>	2.501	Y3B-O5B	1.990(4)
X2A-O2A	2.435(3)			Y3B-O11B	1.893(4)
X2A-O3A	2.369(3)	X4A-O6B x4	2.336(4)	<Y3B-O>	1.946
X2A-O4A	2.423(3)	X4A-O9 x4	2.592(3)		
X2A-O5A	2.330(4)	<X4A-O>	2.464		
X2A-O5B	2.426(3)				

Приложение 3.5.1. Химический состав голотипного алюмовезувиана из Джефри майн, Канада (1–4) и Джоржтаун, США (5, обр. № 27952 МФ), мас. %.

Образец	1	2	3	4	5
SiO ₂	37.08	37.45	37.10	37.34	37.42
Al ₂ O ₃	18.82	18.90	19.15	18.85	18.34
Fe ₂ O ₃	0.22	0.14	0.20	0.21	0.21
Mn ₂ O ₃	0.67	0.50	0.45	0.39	
MgO	2.48	2.21	1.69	2.30	2.68
CaO	36.57	36.92	36.75	36.85	37.21
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	1.14
H ₂ O*	2.78	2.81	2.80	2.81	2.83
Сумма	98.62	98.93	98.14	98.75	99.83
Коэффициенты в формуле					
Si	17.98	17.99	17.90	17.97	17.83
Al	10.76	10.70	10.89	10.69	10.30
Fe	0.08	0.05	0.07	0.08	0.07
Mn	0.25	0.18	0.17	0.14	
Mg	1.79	1.58	1.21	1.65	1.90
Ca	19.00	19.00	19.00	19.00	19.00
Cr					0.43
H	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00

*Содержание H₂O рассчитано на основе рентгеноструктурного анализа

Прочерк – содержание ниже предела обнаружения (см. таблицу 9).

Приложение 3.5.2. Данные порошковой рентгенографии алюмопезувиана. Восемь наиболее интенсивных линий выделены жирным шрифтом.

$d_{\text{изм}}, \text{\AA}$	110	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}, \text{\AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$
11.07	211	12	2.073	623	5
5.98	220	5	2.065	543	3
5.52	112	3	2.043	712	2
5.23	202	1	2.029	730	5
4.71	231	6	2.015	642	4
4.05	400	10	2.000	731	5
3.903	312	3	1.9632	363	12
3.795	330	1	1.9279	651	6
3.680	322	1	1.9219	372	5
3.488	402	18	1.9062	713	6
3.260	313	4	1.8882	811	15
3.082	510	5	1.8729	652	1
3.058	431	6	1.8001	515	3
3.016	004	16	1.7658	831	20
2.969	323	22	1.7178	714	14
2.912	432	6	1.6813	910	10
2.761	530	100	1.6672	734	20
2.662	224	16	1.6479	436	7
2.612	600	61	1.6247	912	21
2.593	314	25	1.5870	931	7
2.539	620	5	1.5718	725	9
2.459	541	15	1.5573	770	6
2.384	404	5	1.5435	664	1
2.354	523	8	1.5381	754	2
2.334	334	14	1.5251	626	2
2.308	631	4	1.5115	1020	2
2.279	215	3	1.5030	950	4
2.245	170	1	1.4853	1002	4
2.201	701	9	1.4540	914	1
2.186	711	2	1.4460	228	2
2.165	504	7	1.4221	1032	3
2.146	315	3	1.3882	308	4
2.138	433	8	1.3750	774	5
2.090	712	2	1.3443	880	22

Приложение 3.5.3. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры алюмофосфата.

Кристаллографические данные	
Сингония	тетрагональная
Пространственная группа	$P4/n$
Параметры эл. яч. a, c (Å)	15.5103(2), 11.8096(2)
Объем элементарной ячейки (Å ³)	2841.05(9)
Z	2
Вычисленная плотность (г/см ³)	3.370
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	2.563
Размер кристалла (мм)	0.21×0.17×0.14
Параметры сбора данных	
Интервал углов 2θ °	5.30 – 55.00
Интервалы значений h, k, l	-20→20, -15→19, -15→15
Всего рефлексов	12750
Независимых рефл. (R_{int})	3265 (0.025)
Независимых рефл. с $F > 4\sigma F$	3098
Параметры уточнения	
$R_1 [F > 4\sigma(F)], wR_2 [F > 4\sigma(F)],$	0.0363, 0.0809
R_1, wR_2 по всем данным	0.0386, 0.0816
S	1.323
$\rho_{max}, \rho_{min}, e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.66, -1.25
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2

Приложение 3.5.4. Координаты атомов, заселенности позиций и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для кристаллической структуры алюмогезувиана.

Позиция	Уточненная заселенность	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Кратность, символ Уайкова
Z1A	Si	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0.0057(4)	2a
Z1B	Si	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0051(4)	2b
Z2A	Si	0.67964(6)	0.45785(6)	0.12717(8)	0.0041(2)	8g
Z2B	Si	0.46007(6)	0.68203(6)	0.36915(8)	0.0042(2)	8g
Z3A	Si	0.34938(6)	0.42027(6)	0.13655(8)	0.0043(2)	8g
Z3B	Si	0.41117(6)	0.34803(6)	0.36691(8)	0.0050(2)	8g
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.24990(8)	0.0046(2)	4f
X2A	Ca	0.54225(4)	0.30981(4)	0.12159(6)	0.0045(2)	8g
X2B	Ca	0.31188(4)	0.54586(4)	0.38088(6)	0.0048(2)	8g
X3A	Ca	0.60407(5)	0.68557(5)	0.10418(6)	0.0073(2)	8g
X3B	Ca	0.67828(5)	0.59957(5)	0.37759(6)	0.0081(2)	8g
X4A	Ca _{0.07}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3493(17)	0.0062(3)	2c
X4B	Ca _{0.93}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.15023(13)	0.0062(3)	2c
Y2A	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0038(3)	4d
Y2B	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0049(3)	4e
Y3A	Al	0.38897(7)	0.62265(7)	0.12661(9)	0.0045(2)	8g
Y3B	Al	0.61928(7)	0.38642(7)	0.37467(9)	0.0062(2)	8g
Y1A	Al _{0.73} Mn _{0.20}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.52998(17)	0.0061(6)	2c
Y1B	Fe _{0.07}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0392(13)	0.0061(6)	2c
O1A	O	0.28235(16)	0.67278(16)	0.0856(2)	0.0052(5)	8g
O1B	O	0.67189(16)	0.27863(16)	0.4144(2)	0.0060(5)	8g
O2A	O	0.65748(16)	0.38149(16)	0.2194(2)	0.0063(5)	8g
O2B	O	0.38316(16)	0.66151(16)	0.2766(2)	0.0054(5)	8g
O3A	O	0.45044(15)	0.72259(16)	0.0754(2)	0.0046(5)	8g
O3B	O	0.72111(16)	0.45215(16)	0.4236(2)	0.0059(5)	8g
O4A	O	0.60579(15)	0.43623(16)	0.0269(2)	0.0053(5)	8g
O4B	O	0.43894(16)	0.60696(16)	0.4675(2)	0.0066(5)	8g
O5A	O	0.33226(16)	0.51859(16)	0.1800(2)	0.0067(5)	8g
O5B	O	0.50913(17)	0.32674(16)	0.3240(2)	0.0082(5)	8g
O6A	O	0.27047(16)	0.38608(17)	0.0620(2)	0.0079(5)	8g
O6B	O	0.37121(18)	0.27168(16)	0.4436(2)	0.0106(5)	8g
O7A	O	0.67021(16)	0.55562(16)	0.1737(2)	0.0064(5)	8g
O7B	O	0.55609(16)	0.67557(16)	0.3166(2)	0.0078(5)	8g
O8A	O	0.43956(16)	0.41000(16)	0.0687(2)	0.0063(5)	8g
O8B	O	0.40697(16)	0.43836(16)	0.4370(2)	0.0055(5)	8g
O9	O	0.35166(16)	0.35762(16)	0.2507(2)	0.0069(5)	8g
O10A	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3741(4)	0.0101(11)	2c
O10B	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1423(4)	0.0066(10)	2c
O11A	O	0.49569(16)	0.56346(17)	0.1349(2)	0.0063(5)	8g
O11B	O	0.55924(17)	0.49466(16)	0.3629(2)	0.0077(5)	8g
H11A	H	0.549(4)	0.563(6)	0.182(7)	0.11(3)	8g
H11B	H	0.524(5)	0.495(5)	0.293(4)	0.09(3)	8g
H10B	H	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.2275(18)	0.02(3)	2c

Приложение 3.5.5. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре алюмогезувиана.

Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)
Z1A-O1A 4x	1.645(2)	X2A-O6A	2.813(3)	X4B-O6A x4	2.375(3)
		X2A-O8A	2.311(3)	X4B-O9 x4	2.585(3)
Z1B-O1B	1.639(2)	<X2A-O>	2.461	<X4B-O>	2.480
Z2A-O2A	1.645(3)	X2B-O1B	2.439(3)	Y1A-O6B x4	1.935(3)
Z2A-O3A	1.639(3)	X2B-O2B	2.441(3)	Y1A-O10A	1.841(6)
Z2A-O4A	1.677(3)	X2B-O3B	2.366(3)	<Y1A-O>	1.916
Z2A-O7A	1.617(3)	X2B-O4B	2.414(3)		
<Z2A-O>	1.646	X2B-O5B	2.431(3)	Y1B-O6A x4	2.151(4)
		X2B-O5A	2.323(3)	Y1B-10B	2.14(2)
Z2B-O2B	1.649(3)	X2B-O6B	3.093(3)	<Y1B-O>	2.149
Z2B-O3B	1.639(3)	X2B-O8B	2.323 (3)		
Z2B-O4B	1.677(3)	<X2B-O>	2.479	Y2A-O4A x2	1.942(2)
Z2B-O7B	1.616(3)			Y2A-O8A x2	1.867(2)
<Z2B-O>	1.645	X3A-O3A	2.474(2)	Y2A-O11A x2	1.874(2)
		X3A-O6A	2.369(3)	<Y2A-O>	1.894
Z3A-O5A	1.631(3)	X3A-O6A	2.979(3)		
Z3A-O6A	1.598(3)	X3A-O7A	2.406(3)	Y2B-O4B x2	1.948(2)
Z3A-O8A	1.620(3)	X3A-O7A	2.498(3)	Y2B-O8B x2	1.884(2)
Z3A-O9	1.662(3)	X3A-O7B	2.621(3)	Y2B-O11B x2	1.863(2)
<Z3A-O>	1.628	X3A-O8A	2.612(3)	<Y2B-O>	1.898
		X3A-O10B	2.515(1)		
Z3B-O5B	1.635(3)	X3A-O11A	2.558(3)	Y3A-O1A	1.890(3)
Z3B-O6B	1.615(3)	<X3A-O>	2.559	Y3A-O2B	1.873(3)
Z3B-O8B	1.629(3)			Y3A-O3A	1.918(3)
Z3B-O9	1.661(3)	X3B-O3B	2.442(3)	Y3A-O4A	2.032(3)
<Z3B-O>	1.635	X3B-O6B	2.601 (3)	Y3A-O5A	1.943(3)
		X3B-O6B	3.006(3)	Y3A-O11A	1.895(3)
X1-O1A x2	2.335(2)	X3B-O7B	2.472(3)	<Y3A-O>	1.925
X1-O1B x2	2.333(3)	X3B-O7B	2.345(3)		
X1-O2A x2	2.520(2)	X3B-O7A	2.506(3)	Y3B-O1B	1.919(3)
X1-O2B x2	2.500(2)	X3B-O8B	2.624(2)	Y3B-O2A	1.929(3)
<X1-O>	2.422	X3B-O10A	2.585(1)	Y3B-O3B	1.967(3)
		X3B-O11B	2.467(3)	Y3B-O4B	2.073(3)
X2A-O1A	2.515(2)	<X3B-O>	2.561	Y3B-O5B	2.033(3)
X2A-O2A	2.401(3)			Y3B-O11B	1.925(3)
X2A-O3A	2.383(2)	X4A-O6B x4	2.210(10)	<Y3B-O>	1.974
X2A-O4A	2.463(2)	X4A-O9 x4	2.575(9)		
X2A-O5A	2.338(2)	<X4A-O>	2.393		
X2A-O5B	2.460(3)				

Приложение 3.6.1. Химический состав магнезиевезувиана (мас. %).

Образец	1	2	3	4	5	6
SiO₂	36.27	36.50	36.72	36.64	36.45	36.85
Al₂O₃	19.80	19.95	20.01	19.82	20.20	19.55
FeO	–	0.05	0.03	–	0.09	0.05
MnO	0.11	0.15	0.14	0.10	0.15	0.12
MgO	1.64	1.70	1.65	1.88	1.63	1.75
CaO	35.85	36.28	36.52	36.22	36.10	36.52
Na₂O	0.01	0.08	0.05	0.14	0.07	0.02
H₂O*	2.73	2.78	2.79	2.78	2.76	2.78
Сумма	96.41	97.49	97.91	97.58	97.45	97.64
Коэффициенты в формуле						
Si	17.93	17.77	17.79	17.81	17.84	17.88
Al	11.54	11.45	11.42	11.36	11.65	11.18
Fe	0	0.02	0.01	0	0.04	0.02
Mn	0.05	0.06	0.06	0.04	0.06	0.05
Mg	1.21	1.23	1.19	1.36	1.19	1.27
Ca	18.99	18.92	18.95	18.87	18.93	18.98
Na	0.01	0.08	0.05	0.13	0.07	0.02
H	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00

*Содержание H₂O рассчитано на основе рентгеноструктурного анализа

Прочерк – содержание ниже предела обнаружения (см. таблицу 9).

**Приложение 3.6.2. Данные порошковой рентгенографии для магнезиевезувиана.
Восемь наиболее интенсивных линий выделены жирным шрифтом.**

$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	hkl	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}}, \text{Å}$	hkl	$I_{\text{изм}}$
10.96	110	23	2.058	254	2
5.48	220	10	2.036	730	17
4.039	231	2	2.020	642	3
3.872	400	8	2.007	731	5
3.653	330	2	1.9930	363	3
3.464	240	22	1.9581	651	6
3.238	402	2	1.9251	614	3
3.038	510	33	1.9205	713	1
2.997	431	9	1.8840	624	12
2.943	004	9	1.7602	714	4
2.740	432	100	1.7120	910	9
2.658	530	10	1.6751	734	2
2.583	522	21	1.6600	436	4
2.525	314	2	1.6165	672	25
2.491	611	3	1.5670	770	16
2.365	620	94	1.5551	616	3
2.320	144	4	1.5184	655	11
2.265	631	4	1.4930	844	3
2.192	710	19	1.4739	517	2
2.177	701	4	1.3841	774	3
2.156	711	8	1.3711	1004	5
2.117	154	12	1.3500	1052	2
2.080	623	2	1.3409	954	4

Приложение 3.6.3. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры магнезиевезувиана.

Кристаллографические данные	
Сингония	тетрагональная
Пространственная группа	$P4/n$
Параметры эл. яч. a, c (Å)	15.5362(2), 11.7960(3)
Объем элементарной ячейки (Å ³)	2847.26(11)
Z	2
Вычисленная плотность (г/см ³)	3.334
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	2.493
Размер кристалла (мм)	0.22 × 0.04 × 0.03
Параметры сбора данных	
Интервал углов 2θ °	5.07 – 55.00
Интервалы значений h, k, l	-7→20, -19→11, -15→7
Всего рефлексов	6737
Независимых рефл. (R_{int})	3266 (0.014)
Независимых рефл. с $F > 4\sigma F$	3097
Параметры уточнения	
$R_1 [F > 4\sigma(F)], wR_2 [F > 4\sigma(F)],$	0.0270, 0.0702
R_1, wR_2 по всем данным	0.03292, 0.0712
S	1.24
$\rho_{max}, \rho_{min}, e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.50, -0.48
Метод уточнения	Полноматричный МНК по F^2

Приложение 3.6.4. Координаты атомов, заселенности позиций и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для кристаллической структуры магнезиевезувиана.

Позиция	Уточненная заселенность	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Кратность, символ Уайкова
Z1A	Si _{0.95}	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0.0053(8)	2a
Z1B	Si _{0.88}	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0029(8)	2b
Z2A	Si	0.6818(1)	0.4594(1)	0.1297(1)	0.0051(3)	8g
Z2B	Si	0.4583(1)	0.6801(1)	0.3717(1)	0.0045(3)	8g
Z3A	Si	0.34848(9)	0.41410(9)	0.1339(1)	0.0058(3)	8g
Z3B	Si	0.41879(9)	0.34919(9)	0.3642(1)	0.0048(3)	8g
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.2506(1)	0.0053(2)	4f
X2A	Ca	0.54434(7)	0.31139(7)	0.11937(8)	0.0054(2)	8g
X2B	Ca	0.30987(7)	0.54202(7)	0.37878(8)	0.0052(2)	8g
X3A	Ca	0.60084(8)	0.67943(8)	0.11666(8)	0.0126(2)	8g
X3B	Ca	0.68415(7)	0.60320(8)	0.39280(7)	0.0096(2)	8g
X4A	Ca _{0.726(5)}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3487(2)	0.0083(7)	2c
X4B	Ca _{0.274(5)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.1519(6)	0.010(2)	2c
Y1A	Mg _{0.194} Al _{0.08}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	-0.5434(9)	0.0100(9)	2c
Y1B	Mg _{0.406} Al _{0.32}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0326(3)	0.0027(5)	2c
Y2A	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0046(3)	4d
Y2B	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0048(3)	4e
Y3A	Al	0.3877(1)	0.6194(1)	0.1261(1)	0.0058(3)	8g
Y3B	Al	0.6219(1)	0.3882(1)	0.3730(1)	0.0054(3)	8g
O1A	O	0.2797(2)	0.6722(2)	0.0864(2)	0.0072(7)	8g
O1B	O	0.6713(2)	0.2818(2)	0.4137(2)	0.0068(7)	8g
O2A	O	0.6609(2)	0.3825(2)	0.2232(3)	0.0061(7)	8g
O2B	O	0.3824(2)	0.6583(2)	0.2793(3)	0.0058(7)	8g
O3A	O	0.4504(2)	0.7205(2)	0.0765(3)	0.0065(7)	8g
O3B	O	0.7223(2)	0.4505(2)	0.4238(3)	0.0048(7)	8g
O4A	O	0.6067(2)	0.4372(2)	0.0306(2)	0.0061(7)	8g
O4B	O	0.4371(2)	0.6065(2)	0.4722(2)	0.0064(7)	8g
O5A	O	0.3286(2)	0.5123(2)	0.1774(3)	0.0086(7)	8g
O5B	O	0.5172(2)	0.3318(2)	0.3199(3)	0.0068(7)	8g
O6A	O	0.2708(2)	0.3773(3)	0.0573(2)	0.0141(9)	8g
O6B	O	0.3855(2)	0.2702(2)	0.4390(2)	0.0093(7)	8g
O7A	O	0.6738(2)	0.5557(2)	0.1812(3)	0.0092(7)	8g
O7B	O	0.5557(2)	0.6721(2)	0.3243(3)	0.0080(7)	8g
O8A	O	0.4394(2)	0.4075(2)	0.0647(2)	0.0045(7)	8g
O8B	O	0.4102(2)	0.4388(2)	0.4328(2)	0.0067(7)	8g
O9	O	0.3575(3)	0.3523(3)	0.2496(2)	0.0063(4)	8g
O10A	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3612(5)	0.011(1)	2c
O10B	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1293(5)	0.012(2)	2c
O11A	O	0.4944(2)	0.5601(2)	0.1375(3)	0.0094(7)	8g
O11B	O	0.5628(2)	0.4960(2)	0.3639(2)	0.0046(7)	8g

Приложение 3.6.5. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре магнезиовезувиана

Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)
Z1A-O1A 4x	1.647(3)	X2A-O6A	2.984(4)	X4B-O6A x4	2.293(5)
		X2A-O8A	2.303(3)	X4B-O9 x4	2.578(4)
Z1B-O1B	1.666(3)	<X2A-O>	2.468	<X4B-O>	2.436
Z2A-O2A	1.658(4)	X2B-O1B	2.496(4)	Y1A-O6B x4	2.138(4)
Z2A-O3A	1.649(4)	X2B-O2B	2.431(4)	Y1A-O10A	2.149(13)
Z2A-O4A	1.688(4)	X2B-O3B	2.385(3)	<Y1A-O>	2.140
Z2A-O7A	1.619(4)	X2B-O4B	2.474(4)		
<Z2A-O>	1.654	X2B-O5B	2.341(3)	Y1B-O6A x4	2.025(4)
		X2B-O5A	2.437(3)	Y1B-10B	1.910(8)
Z2B-O2B	1.642(4)	X2B-O6B	2.822(4)	<Y1B-O>	2.002
Z2B-O3B	1.640(4)	X2B-O8B	2.326(3)		
Z2B-O4B	1.678(3)	<X2B-O>	2.464	Y2A-O4A x2	1.957(4)
Z2B-O7B	1.620(4)			Y2A-O8A x2	1.880(3)
<Z2B-O>	1.645	X3A-O3A	2.469(4)	Y2A-O11A x2	1.874(3)
		X3A-O6A	2.518(3)	<Y2A-O>	1.904
Z3A-O5A	1.639(4)	X3A-O6A	2.993(3)		
Z3A-O6A	1.612(4)	X3A-O7A	2.358(3)	Y2B-O4B x2	1.950(4)
Z3A-O8A	1.635(4)	X3A-O7A	2.505(4)	Y2B-O8B x2	1.865(3)
Z3A-O9	1.674(4)	X3A-O7B	2.550(3)	Y2B-O11B x2	1.880(3)
<Z3A-O>	1.640	X3A-O8A	2.607(3)	<Y2B-O>	1.898
		X3A-O10B	2.568(1)		
Z3B-O5B	1.639(3)	X3A-O11A	2.496(3)	Y3A-O1A	1.925(4)
Z3B-O6B	1.598(3)	<X3A-O>	2.563	Y3A-O2B	1.908(3)
Z3B-O8B	1.616(3)			Y3A-O3A	1.939(4)
Z3B-O9	1.654(4)	X3B-O3B	2.473(4)	Y3A-O4A	2.048(3)
<Z3B-O>	1.627	X3B-O6B	2.398(3)	Y3A-O5A	1.994(4)
		X3B-O6B	2.996(3)	Y3A-O11A	1.901(4)
X1-O1A x2	2.329(3)	X3B-O7B	2.404(4)	<Y3A-O>	1.953
X1-O1B x2	2.333(3)	X3B-O7B	2.487(4)		
X1-O2A x2	2.502(4)	X3B-O7A	2.608(3)	Y3B-O1B	1.885(4)
X1-O2B x2	2.524(4)	X3B-O8B	2.609(3)	Y3B-O2A	1.870(3)
<X1-O>	2.422	X3B-O10A	2.527(2)	Y3B-O3B	1.930(4)
		X3B-O11B	2.538(4)	Y3B-O4B	2.044(3)
X2A-O1A	2.469(4)	<X3B-O>	2.560	Y3B-O5B	1.951(4)
X2A-O2A	2.449(4)			Y3B-O11B	1.912(4)
X2A-O3A	2.364(3)	X4A-O6B x4	2.380(4)	<Y3B-O>	1.932
X2A-O4A	2.420(3)	X4A-O9 x4	2.585(3)		
X2A-O5A	2.334(3)	<X4A-O>	2.483		
X2A-O5B	2.423(3)				

Приложение 3.7.1. Химический состав F-содержащего везувиана и голотипного фторвезувиана (6), мас. %.

Образец	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	35.65	35.64	35.93	36.02	35.82	36.60
TiO ₂	–	0.72	0.31	1.24	1.30	
Al ₂ O ₃	19.70	19.20	16.52	17.04	16.86	17.90
FeO	2.91	1.00	4.65	4.79	4.85	2.80
MnO	–	2.27	1.92	1.37	1.43	0.10
MgO	1.40	0.57	0.40	0.34	0.44	1.90
CaO	34.81	34.53	35.01	33.50	33.72	36.10
Na ₂ O	–	–	–	0.54	0.49	–
CuO	–	0.82	–	–	–	–
H ₂ O*	1.52	1.55	1.57	1.59	1.62	0.50**
F	3.87	3.68	3.71	3.55	3.47	4.60
2F≡O	1.63	1.55	1.56	1.49	1.46	1.94
Сумма	98.23	98.43	98.46	98.49	98.54	98.56
Коэффициенты в формуле						
Si	18.16	18.30	18.20	18.52	18.35	17.98
Ti		0.28	0.12	0.48	0.50	
Al	11.83	11.62	9.86	10.33	10.18	10.36
Fe ²⁺	1.24	0.43	1.97	2.06	2.08	1.15
Mn		0.25	0.17	0.15	0.19	0.04
Mg	1.06	1.74	1.45	1.05	1.09	1.39
Ca	19.00	19.00	19.00	18.46	18.51	19.00
Na				0.54	0.49	
Cu		0.32				
H	5.13	5.32	5.29	5.45	5.53	1.64
F	4.39	4.21	4.18	4.06	3.96	7.14

1 – Люпикко, типовое месторождение, 2 – Остебо, Норвегия (обр. № 67940 МФ), 3 – Кристансанд (обр. № 13975 МФ), 4 – Кейвы (обр. № 50578 МФ), 5 – Кейвы (обр. № 707 МБ), 6 – Люпикко (Britvin et al. 2003).

*Содержание H₂O рассчитано на основе рентгеноструктурного анализа

**Содержание H₂O измерено с помощью потери массы при прогреве до 1100 °С

Прочерк – содержание ниже предела обнаружения (см. таблицу 9).

Приложение 3.7.2. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры F-содержащего везувиана из типового месторождения.

Кристаллографические данные	
Сингония	тетрагональная
Пространственная группа	<i>P4/nnc</i>
Параметры эл. яч. <i>a, c</i> (Å)	15.5480(4), 11.7939(5)
Объем элементарной ячейки (Å ³)	2851.08(17)
<i>Z</i>	2
Вычисленная плотность (г/см ³)	3.371
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	2.771
Размер кристалла (мм)	0.21 × 0.04 × 0.04
Параметры сбора данных	
Интервал углов 2θ °	6.80 – 55.00
Интервалы значений <i>h, k, l</i>	–17→20, –15→19, –13→15
Всего рефлексов	8548
Независимых рефл. (<i>R</i> _{int})	1641 (0.0258)
Независимых рефл. с <i>F</i> > 4σ <i>F</i>	1567
Параметры уточнения	
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.0287, 0.0804
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по всем данным	0.0302, 0.0812
<i>S</i>	1.222
ρ _{max} , ρ _{min} , e·Å ⁻³	0.60, -0.45
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²

Приложение 3.7.3. Координаты атомов, заселенности позиций и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для кристаллической структуры F-содержащего везувиана из типового месторождения.

Позиция	Уточненная заселенность	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Кратность, символ Уайкова
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0084(2)	4c
X2	Ca	0.68900(4)	0.04335(4)	0.12039(5)	0.0076(2)	16k
X3	Ca	0.67986(4)	-0.1006(1)	-0.1134(1)	0.0121(2)	16k
X4	Ca _{0.50}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1427(2)	0.0102(5)	4e
Z1	Si _{0.874(8)}	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0.0052(6)	4d
Z2	Si	0.54079(5)	0.18123(5)	0.12872(6)	0.0064(2)	16k
Z3	Si	0.58291(5)	-	0.13521(6)	0.0062(2)	16k
			0.15077(5)			
Y1	Fe _{0.44} Mg _{0.06}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.0493(2)	0.0200(8)	4e
Y2	Al	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.0069(3)	8f
Y3	Al _{0.96} Fe _{0.04}	0.61242(5)	0.12059(5)	0.37338(6)	0.0071(3)	16k
O1	O	0.7806(1)	0.1716(1)	0.0872(2)	0.0095(4)	16k
O2	O	0.6172(1)	0.1593(1)	0.2217(1)	0.0085(4)	16k
O3	O	0.5500(1)	0.2211(1)	0.4237(2)	0.0079(4)	16k
O4	O	0.6067(1)	0.0626(1)	0.5290(1)	0.0082(4)	16k
O5	O	0.8303(1)	0.0153(1)	0.1788(2)	0.0096(4)	16k
O6	O	0.6178(1)	-	0.0595(2)	0.0138(5)	16k
			0.22899(1)			
O7	O	0.4439(1)	0.1743(1)	0.1776(2)	0.0104(4)	16k
O8	O	0.5908(1)	-0.0608(1)	0.0663(2)	0.0080(4)	16k
O9	O	0.6446(1)	-0.1446(1)	$\frac{1}{4}$	0.0098(6)	8h
O10	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	-0.1339(4)	0.0153(9)	4e
O11	O _{0.60} F _{0.40}	0.4376(1)	-0.0047(1)	0.13641(16)	0.0052(4)	16k

Приложение 3.7.4. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре F-содержащего везувиана из типового месторождения.

Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)
Z1-O1 4x	1.665(2)	X2-O3	2.375(2)	X4-O9 4x	2.641(3)
		X2-O6	2.902(2)	<X4-O>	2.471
Z2-O7	1.617(2)	X2-O2	2.434(2)		
Z2-O2	1.652(2)	X2-O5	2.344(2)	Y1-O6 4x	2.084(2)
Z2-O3	1.647(2)	X2-O4	2.449(2)	Y1-O10	2.161(5)
Z2-O4	1.685(2)	X2-O1	2.481(2)	<Y1-O>	2.099
<Z2-O>	1.650	<X2-O>	2.4659		
				Y2-O8 2x	1.8701(19)
Z3-O6	1.603(2)	X3-O7	2.488(2)	Y2-O11 2x	1.8801(19)
Z3-O8	1.623(2)	X3-O3	2.466(2)	Y2-O4 2x	1.954(2)
Z3-O5	1.637(2)	X3-O11	2.467(2)	<Y2-O>	1.9014
Z3-O9	1.662(13)	X3-O6	2.498(2)		
<Z3-O>	1.631	X3-O6	3.012(2)	Y3-O1	1.900(2)
		X3-O7	2.562(2)	Y3-O11	1.908(2)
X1-O1 4x	2.324(2)	X3-O10	2.5775(8)	Y3-O2	1.889(2)
X1-O2 4x	2.523(2)	X3-O7	2.364(2)	Y3-O3	1.932(2)
<X1-O>	2.424	X3-O8	2.607(2)	Y3-O5	1.963(2)
		<X3-O>	2.5602	Y3-O4	2.047(2)
X2-O8	2.315(2)			<Y3-O>	1.9398
X2-O5	2.427(2)	X4-O6 4x	2.301(2)		

Приложение 3.8.1. Химический состав Mn-содержащих МГВ в сравнении с голотипным материалом 4 – (Armbruster et al. 2002), мас. %.

Образец	1	2	3	4
SiO ₂	35.48	36.35	36.79	36.15
Al ₂ O ₃	14.02	15.98	15.13	14.73
Fe ₂ O ₃	2.29	1.88	4.60	1.12
Mn ₂ O ₃	8.08	4.04	2.11	6.79
CuO	1.87	1.58		0.02
MgO	0.40	1.63	2.49	2.35
CaO	35.18	35.74	36.13	35.73
SrO				0.11
Na ₂ O		0.07		0.03
H ₂ O*	2.70	2.73	2.75	2.67
F				0.12
O≡F				0.05
Сумма	100.02	100.00	100.00	99.77
Коэффициенты в формуле				
Si	17.88	17.97	18.06	17.91
Al	8.33	9.31	8.75	8.60
Fe ³⁺	0.87	0.70	1.70	0.42
Mn	3.10	1.52	0.79	2.56
Mg	0.30	1.20	1.82	1.74
Ca	19.00	18.93	19.00	18.97
Na		0.07		0.03
Cu	0.71	0.59		0.01
Sr				0.03
H	9.00	9.00	9.00	8.29
F				0.19

1,2 – N'chwaniingIII, 3 – Monte Rosa, 4 – N'chwaniingII – (Armbruster et al. 2002)

*Содержание H₂O рассчитано на основе F+Cl+OH = 9 для образцов без дефицита кремния

Приложение 3.8.2. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры везувиана из N^ochwang III (обр. Е.В. Галускина).

Кристаллографические данные	
Сингония	тетрагональная
Пространственная группа	<i>P4/n</i>
Параметры эл. яч. <i>a, c</i> (Å)	15.5495(6), 11.7788(6)
Объем элементарной ячейки (Å ³)	2848.0(3)
<i>Z</i>	2
Вычисленная плотность (г/см ³)	3.450
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	3.239
Размер кристалла (мм)	0.17×0.15×0.12
Параметры сбора данных	
Интервал углов 2θ °	6.28 – 53.00
Интервалы значений <i>h, k, l</i>	–19→8, –14→15, –13→14
Всего рефлексов	6500
Независимых рефл. (<i>R</i> _{int})	2963 (0.021)
Независимых рефл. с <i>F</i> > 4σ <i>F</i>	2698
Параметры уточнения	
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.0413, 0.0970
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по всем данным	0.0466, 0.0993
<i>S</i>	1.288
ρ _{max} , ρ _{min} , e·Å ⁻³	1.1, -0.88
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²

Приложение 3.8.3. Координаты атомов, заселенности позиций и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для кристаллической структуры везувиана из N'chwaniing III (обр. Е.В. Галускина).

Позиция	Уточненная заселенность	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Кратность, символ Уайкова
Z1A	Si	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0.0039(5)	2a
Z1B	Si	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0051(5)	2b
Z2A	Si	0.6810(1)	0.4592(1)	0.1294(1)	0.0046(3)	8g
Z2B	Si	0.4592(1)	0.6811(1)	0.3708(1)	0.0050(3)	8g
Z3A	Si	0.34874(8)	0.41601(8)	0.13499(10)	0.0054(3)	8g
Z3B	Si	0.41611(8)	0.34877(8)	0.36492(10)	0.0055(3)	8g
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.2501(1)	0.0072(3)	4f
X2A	Ca	0.54416(6)	0.31103(6)	0.12070(8)	0.0050(2)	8g
X2B	Ca	0.31102(6)	0.54419(6)	0.37923(8)	0.0052(2)	8g
X3A	Ca	0.60082(6)	0.68001(6)	0.11170(8)	0.0098(2)	8g
X3B	Ca	0.68007(6)	0.60086(6)	0.38864(8)	0.0100(2)	8g
X4A	Ca _{0.523(4)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.3501(3)	0.0092(9)	2c
X4B	Ca _{0.477(4)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.1500(3)	0.0043(9)	2c
Y1A	Cu _{0.477(4)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.4451(2)	0.0088(7)	2c
Y1B	Cu _{0.523(4)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0546(2)	0.0127(7)	2c
Y2A	Al _{0.89} Mn _{0.11}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0022(3)	4d
Y2B	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0022(3)	4e
Y3A	Al _{0.77} Mn _{0.23}	0.38878(7)	0.61976(7)	0.12567(9)	0.0040(4)	8g
Y3B	Al _{0.78} Mn _{0.22}	0.61983(7)	0.38879(7)	0.37437(9)	0.0039(4)	8g
O1A	O	0.2808(2)	0.6726(2)	0.0849(3)	0.0045(6)	8g
O1B	O	0.6724(2)	0.2811(2)	0.4146(3)	0.0053(6)	8g
O2A	O	0.6597(2)	0.3825(2)	0.2216(3)	0.0065(6)	8g
O2B	O	0.3826(2)	0.6601(2)	0.2783(3)	0.0078(7)	8g
O3A	O	0.4512(2)	0.7218(2)	0.0753(3)	0.0061(6)	8g
O3B	O	0.7218(2)	0.4514(2)	0.4245(3)	0.0057(6)	8g
O4A	O	0.6068(2)	0.4374(2)	0.0301(3)	0.0075(6)	8g
O4B	O	0.4375(2)	0.6071(2)	0.4700(3)	0.0065(6)	8g
O5A	O	0.3290(2)	0.5139(2)	0.1781(3)	0.0080(7)	8g
O5B	O	0.5142(2)	0.3289(2)	0.3219(3)	0.0079(7)	8g
O6A	O	0.2711(2)	0.3800(2)	0.0583(3)	0.0099(7)	8g
O6B	O	0.3801(2)	0.2714(2)	0.4417(3)	0.0106(7)	8g
O7A	O	0.6736(2)	0.5562(2)	0.1788(3)	0.0097(7)	8g
O7B	O	0.5560(2)	0.6732(2)	0.3215(3)	0.0098(7)	8g
O8A	O	0.4387(2)	0.4083(2)	0.0661(3)	0.0056(6)	8g
O8B	O	0.4082(2)	0.4391(2)	0.4335(3)	0.0061(6)	8g
O9	O	0.3546(2)	0.3544(2)	0.2495(3)	0.0081(6)	8g
O10A	O	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.6366(6)	0.009(1)	2c
O10B	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1354(6)	0.010(1)	2c
O11A	O	0.4945(2)	0.5619(2)	0.1369(3)	0.0058(6)	8g
O11B	O	0.5619(2)	0.4946(2)	0.3630(3)	0.0059(6)	8g

Приложение 3.8.4. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре везувиана из N'shwang III (обр. Е.В. Галускина).

Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)
Z1A-O1A 4x	1.637(3)	X2A-O6A	2.947(4)	X4B-O6A x4	2.315(4)
		X2A-O8A	2.322(3)	X4B-O9 x4	2.580(4)
Z1B-O1B	1.643(3)	<X2A-O>	2.468	<X4B-O>	2.448
Z2A-O2A	1.647(3)	X2B-O1B	2.491(3)	Y1A-O6B x4	2.050(3)
Z2A-O3A	1.644(3)	X2B-O2B	2.429(3)	Y1A-O10A	2.256(7)
Z2A-O4A	1.677(3)	X2B-O3B	2.369(3)	<Y1A-O>	2.091
Z2A-O7A	1.621(3)	X2B-O4B	2.443(3)		
<Z2A-O>	1.647	X2B-O5B	2.326(3)	Y1B-O6A x4	2.048(3)
		X2B-O5A	2.432(3)	Y1B-10B	2.238(7)
Z2B-O2B	1.646(3)	X2B-O6B	2.949(4)	<Y1B-O>	2.086
Z2B-O3B	1.643(3)	X2B-O8B	2.316(3)		
Z2B-O4B	1.674(3)	<X2B-O>	2.469	Y2A-O4A x2	1.957(3)
Z2B-O7B	1.618(3)			Y2A-O8A x2	1.883(3)
<Z2B-O>	1.645	X3A-O3A	2.453(3)	Y2A-O11A x2	1.880(3)
		X3A-O6A	2.470(3)	<Y2A-O>	1.907
Z3A-O5A	1.633(3)	X3A-O6A	2.975(3)		
Z3A-O6A	1.609(3)	X3A-O7A	2.507(3)	Y2B-O4B x2	1.960(3)
Z3A-O8A	1.622(3)	X3A-O7A	2.369(3)	Y2B-O8B x2	1.883(3)
Z3A-O9	1.657(4)	X3A-O7B	2.570(3)	Y2B-O11B x2	1.880(3)
<Z3A-O>	1.630	X3A-O8A	2.578(3)	<Y2B-O>	1.908
		X3A-O10B	2.578(1)		
Z3B-O5B	1.636(3)	X3A-O11A	2.489(3)	Y3A-O1A	1.929(3)
Z3B-O6B	1.606(3)	<X3A-O>	2.554	Y3A-O2B	1.906(3)
Z3B-O8B	1.625(3)			Y3A-O3A	1.953(3)
Z3B-O9	1.665(4)	X3B-O3B	2.450(3)	Y3A-O4A	2.040(3)
<Z3B-O>	1.633	X3B-O6B	2.470(3)	Y3A-O5A	1.989(3)
		X3B-O6B	2.969(4)	Y3A-O11A	1.879(3)
X1-O1A x2	2.338(3)	X3B-O7B	2.369(3)	<Y3A-O>	1.949
X1-O1B x2	2.334(3)	X3B-O7B	2.513(3)		
X1-O2A x2	2.516(3)	X3B-O7A	2.570(3)	Y3B-O1B	1.922(3)
X1-O2B x2	2.514(3)	X3B-O8B	2.581(3)	Y3B-O2A	1.906(3)
<X1-O>	2.426	X3B-O10A	2.579(1)	Y3B-O3B	1.951(3)
		X3B-O11B	2.490(3)	Y3B-O4B	2.039(3)
X2A-O1A	2.491(3)	<X3B-O>	2.554	Y3B-O5B	1.987(3)
X2A-O2A	2.423(3)			Y3B-O11B	1.881(3)
X2A-O3A	2.365(3)	X4A-O6B x4	2.316(4)	<Y3B-O>	1.948
X2A-O4A	2.438(3)	X4A-O9 x4	2.586(4)		
X2A-O5A	2.329(3)	<X4A-O>	2.451		
X2A-O5B	2.431(3)				

Приложение 3.9.1. Химический состав хунхеита по данным Xu et al. 2019

Компонент	Содержание	Наибольшее и наименьшее значение	Коэффициент в формуле
SiO₂	35.85	35.24-36.48	18.00
TiO₂	0.01	0.00-0.02	0.00
Al₂O₃	11.00	10.54-11.71	6.51
FeO*	2.14		0.90
Fe₂O₃*	7.92		2.99
CaO	33.57	32.26-34.94	18.06
MnO	0.42	0.37-0.46	0.18
MgO	3.48	3.06-3.83	2.61
Na₂O	0.01	0.00-0.03	0.01
B₂O₃**	2.82		2.44
Cr₂O₃	0.01	0.00-0.07	0.01
F	0.40	0.24-0.63	0.64
Cl	0.14	0.09-0.24	0.12
H₂O***	0.75		2.51
F≡O	-0.17		
Cl≡O	-0.03		
Сумма	98.32		

*В соответствии с данными Мёссбауэровской спектроскопии

** По данным масс-спектропии с индуктивно-связанной плазмой

*** По данным ТГ/ДСК

Приложение 3.9.2. Заселенность ключевых катионных позиций в кристаллической структуре хунхента (Xu et al. 2019)

Позиция	Заселенность
X1-3	18Ca
X4	$\square 1.6 + 0.4\text{Ca}$
Y1	$0.9 \text{Fe}^{2+} + 0.1\text{Mg}$
Y2	4.0Al
Y3	$2.99\text{Fe}^{3+} + 2.51\text{Mg} + 2.31\text{Al} + 0.18\text{Mn} + 0.01\text{Cr}$
Z1-3	18Si
T1	$1.44\text{B} + 0.2\text{Al} + 2.36\square$
T2	1B

Приложение 3.10.1. Химический состав *REE*-содержащего везувиана из Ковдорского массива (мас. %)

Образец	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	26.96	30.62	34.12	28.95	32.10	34.23	33.31
TiO ₂	5.60	0.75	1.06	1.86	0.93	0.49	0.30
Al ₂ O ₃	4.19	5.82	9.64	7.25	9.02	10.46	9.32
Fe ₂ O ₃	5.30**	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.78**	8.58	7.20	7.01	6.95	6.82	6.59
MnO	0.05	0.03	0.04	0.02	0.05	0.08	0.08
MgO	4.42	4.69	4.14	4.30	4.11	4.25	4.47
CaO	18.39	23.54	30.21	24.59	29.05	31.42	29.07
Na ₂ O	0.29	0.64	0.40	0.50	0.16	0.30	0.41
SO ₃	0.13	0.11	0.05	0.08	0.12	0.12	0.19
SrO	0.40	0.47	0.52	0.41	0.44	0.54	0.37
La ₂ O ₃	2.97	3.65	1.62	3.82	2.41	1.97	2.35
Ce ₂ O ₃	10.04	7.06	2.47	5.28	3.15	2.72	3.51
Pr ₂ O ₃	1.52	0.91	0.32	0.76	0.23	0.28	0.32
Nd ₂ O ₃	3.23	1.28	0.45	1.27	0.63	0.30	0.40
Sm ₂ O ₃	0.35	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Gd ₂ O ₃	0.24	0.12	0.06	0.13	0.00	0.00	0.00
PbO	0.72	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ThO ₂	2.86	1.95	0.52	1.58	0.79	0.27	0.41
H ₂ O*	6.11**	3.91	4.34	4.63	4.50	4.74	4.22
F	0.31	0.27	0.28	0.24	0.29	0.27	0.28
Cl	0.08	0.12	0.15	0.12	0.12	0.10	0.11
O≡F	0.13	0.11	0.12	0.10	0.12	0.11	0.12
O≡Cl	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03
Сумма	94.79	95.61	98.30	93.51	97.56	100.47	96.83
Коэффициенты в формуле							
Si	16.43	16.70	16.71	15.99	16.46	16.46	16.73
Ti	2.57	0.31	0.39	0.77	0.36	0.18	0.11
Al	3.01	3.74	5.57	4.72	5.45	5.93	5.52
Fe ³⁺	2.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.40	3.91	2.95	3.24	2.98	2.74	2.77
Mn	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.04
Mg	4.01	3.82	3.03	3.54	3.14	3.04	3.35
Ca	12.01	13.76	15.86	14.56	15.96	16.19	15.65
Na	0.34	0.68	0.38	0.53	0.16	0.28	0.40
S ⁶⁺	0.06	0.04	0.02	0.03	0.05	0.04	0.07
Sr	0.14	0.15	0.15	0.13	0.13	0.15	0.11
La	0.67	0.73	0.29	0.78	0.46	0.35	0.43
Ce	2.24	1.41	0.44	1.07	0.59	0.48	0.65
Pr	0.34	0.18	0.06	0.15	0.04	0.05	0.06
Nd	0.70	0.25	0.08	0.25	0.11	0.05	0.07
Sm	0.07	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Gd	0.05	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00
Pb	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Th	0.40	0.24	0.06	0.20	0.09	0.03	0.05
H	24.83	14.20	14.16	17.04	15.16	15.16	14.08
F	0.60	0.47	0.43	0.42	0.47	0.41	0.44
Cl	0.08	0.11	0.12	0.11	0.10	0.08	0.10

Расчет коэффициентов в формуле производился на 46 катионов (за исключением H) по рентгеноструктурным данным для образца 1.

*Расчет H₂O производился по структурным данным

**Соотношение Fe²⁺/Fe³⁺ определено исходя из данных Мёссбауэровской спектроскопии.

Приложение 3.10.2. Данные порошковой рентгенографии редкоземельного везувиана из Ковдора (обр. М.М. Моисеева). Восемь наиболее интенсивных линий выделены жирным шрифтом.

$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$	$d_{\text{изм}} \text{ \AA}$	hkl	$I_{\text{изм}}$
5.98	002	27	2.414	541	5
4.63	311	30	2.382	404	6
4.124	321	10	2.357	105	6
3.946	400	11	2.259	215	5
3.883	103	7	2.155	315	11
3.534	322	10	2.076	730	11
3.289	402	31	2.032	444	8
3.113	150	11	1.9408	713	4
3.081	313	6	1.9108	216	5
3.046	431	15	1.8686	802	11
2.991	511	100	1.6870	842	8
2.797	204	95	1.6494	217	25
2.718	530	19	1.5805	327	4
2.636	423	81	1.5284	862	7
2.503	620	47	1.4598	835	20
2.437	513	4	1.3655	935	7

Приложение 3.10.3. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры «манаевита-(Ce)».

Кристаллографические данные	
Сингония	тетрагональная
Пространственная группа	<i>P4/nnc</i>
Параметры эл. яч. <i>a, c</i> (Å)	15.9247(13), 11.9661(10)
Объем элементарной ячейки (Å ³)	3034.6(6)
<i>Z</i>	2
Вычисленная плотность (г/см ³)	3.503
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	5.385
Размер кристалла (мм)	0.10×0.10×0.03
Параметры сбора данных	
Интервал углов 2θ °	4.25 – 55.00
Интервалы значений <i>h, k, l</i>	–20→10, –20→11, –11→15
Всего рефлексов	13868
Независимых рефл. (<i>R</i> _{int})	1757 (0.029)
Независимых рефл. с <i>F</i> > 4σ <i>F</i>	1527
Параметры уточнения	
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.0348, 0.1067
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по всем данным	0.0424, 0.1128
<i>S</i>	1.157
ρ _{max} , ρ _{min} , e·Å ⁻³	1.06, -0.93
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²

Приложение 3.10.4. Координаты атомов, заселенности позиций и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для кристаллической структуры «манаевита-(Ce)».

Позиция	Уточненная заселенность	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Кратность, символ Уайкова
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0213(4)	4c
X2	Ca	0.68860(6)	0.04625(6)	0.12282(7)	0.0176(3)	16k
X3	Ca	0.67859(3)	-	-	0.0270(2)	16k
			0.10001(3)	0.10732(5)		
X4	Ca _{0.50}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1471(3)	0.0328(10)	4e
Z1	Si _{0.60}	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0.0112(7)	4d
Z2	Si _{0.75}	0.5421(1)	0.1810(1)	0.1260(1)	0.0170(4)	16k
Z3	Si _{0.75} Al _{0.25}	0.6504(1)	-0.0845(1)	0.3626(1)	0.0207(3)	16k
Y1	Mg _{0.50}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.0425(8)	0.0366(18)	4e
Y2	Al _{0.79} Fe _{0.21}	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.0170(5)	8f
Y3	Mg _{0.68} Fe _{0.32}	0.61175(7)	0.11922(7)	0.37266(9)	0.0169(4)	16k
O1	O	0.7784(2)	0.1700(2)	0.0888(3)	0.0300(8)	16k
O2	O	0.6183(2)	0.1617(2)	0.2200(3)	0.0301(8)	16k
O3	O	0.5465(2)	0.2215(2)	0.4276(3)	0.0247(8)	16k
O4	O	0.6061(2)	0.0627(2)	0.5294(3)	0.0236(7)	16k
O5	O	0.8286(2)	0.0109(2)	0.1804(3)	0.0257(8)	16k
O6	O	0.6207(3)	-0.2232(2)	0.0551(4)	0.0399(10)	16k
O7	O	0.4425(3)	0.1768(3)	0.1794(4)	0.0501(12)	16k
O8	O	0.5939(2)	-0.0615(2)	0.0704(3)	0.0231(8)	16k
O9	O	0.6477(2)	-0.1477(2)	$\frac{1}{4}$	0.0271(11)	8h
O10	O _{0.80}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	-	0.077(4)	4e
				0.1319(12)		
O11	O _{0.75} F _{0.25}	0.4366(2)	0.0000(2)	0.1404(3)	0.0257(8)	16k
Ow	(H ₂ O) _{0.2}	0.6682(19)	-	-0.128(2)	0.010(7)	16k
			0.0903(19)			
T1	Al _{0.08}	0.4352(15)	0.0648(15)	$\frac{1}{4}$	0.034(7)	8h
T2	S _{0.07}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.10(3)	2a

Приложение 3.10.5. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре «манаевита-(Ce)».

Связь (кратность ь)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)
Z1-O1 4x	1.720(4)	X2-O6	3.114(5)	Y1-O6 4x	2.108(4)
		X2-O2	2.447(4)	Y1-O10	2.086(17)
Z2-O7	1.711(6)	X2-O5	2.436(4)	<Y1-O>	2.104
Z2-O2	1.683(4)	X2-O4	2.486(4)		
Z2-O3	1.681(4)	X2-O1	2.469(4)	Y2-O8 2x	1.976(3)
Z2-O4	1.693(4)	<X2-O>	2.514	Y2-O11 2x	1.960(4)
< Z2-O >	1.692			Y2-O4 2x	1.994(3)
		X3-O7	2.550(5)	<Y2-O>	1.974
Z3-O6	1.627(4)	X3-O3	2.468(4)		
Z3-O8	1.635(4)	X3-O11	2.461(4)	Y3-O1	1.981(4)
Z3-O5	1.639(4)	X3-O6	2.911(5)	Y3-O11	1.996(4)
Z3-O9	1.682(2)	X3-O6	2.516(4)	Y3-O2	1.951(4)
< Z3-O >	1.646	X3-O7	2.641(5)	Y3-O3	2.041(4)
		X3-O10	2.662(2)	Y3-O5	2.068(4)
X1-O1 4x	2.356(4)	X3-O7	2.442(5)	Y3-O4	2.082(4)
X1-O2 4x	2.550(4)	X3-O8	2.592(4)	<Y3-O>	2.020
< X1-O >	2.453	<X3-O>	2.583		
				T1-O11 2x	1.669(16)
X2-O8	2.368(3)	X4-O6 4x	2.373(5)	T1-O7 2x	1.98(2)
X2-O5	2.401(4)	X4-O9 4x	2.613(5)	<T1-O>	1.825
X2-O3	2.394(3)	<X4-O>	2.493		

Приложение 3.11.1. Химический состав миланридерита по данным (Chukanov et al. 2019)

Компонент	Содержание	Наибольшее и наименьшее значение	Коэффициент в формуле
Na₂O	0.47	0.42 – 0.57	0.47
MgO	5.49	5.07 – 6.72	4.22
CaO	29.86	28.34 – 31.08	16.48
Mn₂O₃	1.40	1.09 – 1.43	0.55
Al₂O₃	9.75	8.26 – 10.65	5.92
Fe₂O₃*	6.03	5.47 – 7.22	2.34
Y₂O₃	2.44	1.79 – 3.03	0.67
La₂O₃	4.43	3.43 – 5.30	0.84
Ce₂O₃	0.86	0.64 – 1.05	0.16
Pr₂O₃	0.32	0.27 – 0.42	0.06
Nd₂O₃	1.31	0.98 – 1.46	0.24
SiO₂	34.84	34.33 – 35.41	17.95
H₂O**	2.9(3)	0.42 – 0.57	9.96
Сумма	100.10		

*Всё железо рассматривается трёхвалентным, что подтверждается данными Мёссбауэровской спектроскопии.

** Содержание H₂O измерено при помощи метода Пенфилда

Приложение 3.11.2. Данные порошковой рентгенографии миланридерита.

I_{obs}	d_{obs}	I_{calc}^*	d_{calc}^{**}	hkl
1	11.11	0,5	11.072	110
3	9.47	1	9.454	101
3	7.84	3	7.829	200
10	5.934	11	5.930	002
2	5.545	2	5.536	220
4	5.233	3	5.227	112
1	4.963	1	4.951	310
5	4.733	5	4.727	202
2	4.564	1, 1	4.569, 4.525	311, 212
9	4.056	5, 9	4.078, 4.047	321, 222
5	3.922	5	3.914	400
4	3.836	3, 1	3.833, 3.801	103, 312
1	3.698	1	3.691	330
11	3.508	5, 8	3.503, 3.501	322, 420
2	3.367	1	3.358	421
6	3.272	6	3.267	402
5	3.205	5	3.198	412
11	3.080	3, 13	3.089, 3.071	313, 510
11	3.028	8, 6	3.028, 3.015	501, 422
50	2.970	4, 54	2.972, 2.965	511, 004
9	2.929	8	2.923	323
5	2.869	6	2.864	114
100	2.774	1, 100, 29	2.773, 2.769, 2.767	204, 432, 440
2	2.690	3	2.685	530
87	2.617	1, 2, 32, 81	2.621, 2.619, 2.614, 2.611	423, 531, 224, 522
3	2.548	3	2.544	314
30	2.481	47	2.476	620
10	2.459	10	2.455	503
4	2.395	2, 4	2.395, 2.389	541, 602
11	2.368	14, 2	2.363, 2.361	404, 612
10	2.344	2, 3, 8	2.345, 2.342, 2.337	105, 523, 414
4	2.315	4	2.311	334
4	2.296	5	2.290	631
3	2.251	3	2.247	215
8	2.223	6, 7	2.221, 2.214	533, 550
2	2.182	4	2.177	711
5	2.162	2, 1, 3	2.159, 2.157, 2.153	305, 613, 434
19	2.143	15, 10	2.139, 2.136	315, 641
5	2.102	8	2.098	623
7	2.082	4, 3, 4	2.080, 2.076, 2.074	543, 524, 712
6	2.061	11	2.056	730
4	2.033	4, 6	2.039, 2.026	642, 731
9	2.015	1, 0.5, 13	2.022, 2.012, 2.010	722, 415, 633
4	1.982	1, 7, 0.5	1.990, 1.977, 1.977	534, 651, 006
3	1.946	2, 3	1.944, 1.943	614, 732
5	1.920	3, 4	1.917, 1.916	741, 206
9	1.904	2, 4, 1, 7	1.902, 1.900, 1.899, 1.899	216, 624, 652, 820
4	1.882	4, 5	1.891, 1.877	505, 515
2	1.840	1, 2	1.846, 1.836	812, 316
2	1.813	2, 2	1.811, 1.808	831, 822

9	1.779	2, 15	1.778, 1.774	535, 714
1	1.755	1, 0.5	1.752, 1.751	644, 840
3	1.734	1, 5	1.732, 1.729	841, 910
2	1.717	2	1.713	625
9	1.692	16	1.690	734
17	1.676	1, 4, 28	1.681, 1.679, 1.671	921, 842, 436
38	1.638	3, 28, 10, 42	1.635, 1.635, 1.633, 1.633	931, 526, 804, 922
4	1.585	1, 0.5, 10	1.592, 1.590, 1.582	536, 932, 770
12	1.570	1, 9, 14	1.576, 1.568, 1.567	606, 616, 664
4	1.552	2, 3	1.554, 1.551	735, 754
6	1.512	2, 2, 8, 2	1.514, 1.508, 1.507, 1.507	10.0.2, 636, 844, 10.1.2
5	1.486	1, 1, 6	1.488, 1.486, 1.482	10.3.1, 10.2.2, 008
2	1.463	1, 2	1.462, 1.462	871, 646
2	1.456	1, 0.5, 2	1.456, 1.454, 1.450	863, 10.4.0, 10.1.3
1	1.433	3	1.431	10.2.3
6	1.399	1, 15	1.397, 1.396	915, 774
3	1.386	0.5, 0.5, 2, 2	1.386, 1.385, 1.385, 1.384	408, 746, 864, 800
3	1.381	0.5, 4	1.381, 1.380	765, 873
5	1.356	0.5, 2, 16	1.359, 1.355, 1.353	963, 935, 954
3	1.338	2, 1, 4	1.343, 1.336, 1.335	10.6.0, 647, 518

Приложение 3.11.3. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры миланридерита

Кристаллографические данные	
Сингония	тетрагональная
Пространственная группа	<i>P4/nnc</i>
Параметры эл. яч. <i>a, c</i> (Å)	15.6578(4), 11.8597(5)
Объем элементарной ячейки (Å ³)	2907.6(2)
<i>Z</i>	2
Вычисленная плотность (г/см ³)	3.523
Коэффициент поглощения (мм ⁻¹)	3.659
Размер кристалла (мм)	0.17 × 0.15 × 0.12
Параметры сбора данных	
Интервал углов 2θ °	6.76 – 55.00
Интервалы значений <i>h, k, l</i>	–9→20, –17→19, –15→13
Всего рефлексов	6807
Независимых рефл. (<i>R</i> _{int})	1684 (0.023)
Независимых рефл. с <i>F</i> > 4σ <i>F</i>	1603
Параметры уточнения	
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.0268, 0.0644
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ по всем данным	0.0291, 0.0652
<i>S</i>	1.247
ρ _{max} , ρ _{min} , e·Å ⁻³	0.76, -0.50
Метод уточнения	Полноматричный МНК по <i>F</i> ²

Приложение 3.11.4. Координаты атомов, заселенности позиций и изотропные параметры атомных смещений (\AA^2) для кристаллической структуры миланридерита

Позиция	Уточненная заселенность	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Кратность, символ Уайкова
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0082(4)	4c
X2	Ca	0.68883(3)	0.45368(4)	0.37840(5)	0.0066(2)	16k
X3	Ca _{0.78} REE _{0.2}	0.67999(3)	0.60096(3)	0.60991(4)	0.0113(2)	16k
X4	Ca _{0.40} Na _{0.10}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1488(2)	0.0088(4)	4e
Z1	Si	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0057(3)	4d
Z2	Si	0.54011(5)	0.31972(5)	0.37228(6)	0.0056(2)	16k
Z3	Si	0.58469(5)	0.65077(5)	0.36374(6)	0.0067(2)	16k
Y1	Fe ³⁺ _{0.47} Mg _{0.0}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.4571(2)	0.0113(6)	4e
Y2	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0053(2)	8f
Y3	Mg _{0.56} Al _{0.25} Fe ³⁺ _{0.19}	0.61226(4)	0.37875(5)	0.12579(6)	0.0041(3)	16k
O1	O	0.7776(1)	0.3272(1)	0.4147(2)	0.0084(4)	16k
O2	O	0.6172(1)	0.3385(1)	0.28190(1)	0.0094(4)	16k
O3	O	0.7238(1)	0.4551(1)	0.5727(1)	0.0084(4)	16k
O4	O	0.5594(1)	0.3951(1)	0.4686(1)	0.0085(4)	16k
O5	O	0.8277(1)	0.4887(1)	0.3202(1)	0.0108(4)	16k
O6	O	0.6226(1)	0.7249(1)	0.4436(18)	0.0138(5)	16k
O7	O	0.4436(1)	0.3264(1)	0.3205(2)	0.0123(4)	16k
O8	O	0.5920(1)	0.5604(1)	0.4308(1)	0.0085(4)	16k
O9	O	0.6467(1)	0.6467(1)	$\frac{1}{4}$	0.0104(6)	8h
O10	(OH,O)	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.6356(4)	0.023(1)	4e
O11	(OH,O)	0.5608(1)	0.4986(1)	0.6351(1)	0.0090(4)	16k

Приложение 3.11.5. Межатомные расстояния (Å) в кристаллической структуре миланридерита

Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)	Связь (кратность)	Длина связи (Å)
Z1-O1 4x	1.635(2)	X2-O3	2.369(2)	X4-O9 4x	2.582(3)
		X2-O6	3.068(2)	<X4-O>	2.446
Z2-O7	1.634(2)	X2-O2	2.412(2)		
Z2-O2	1.641(2)	X2-O5	2.433(2)	Y1-O6 4x	2.039(2)
Z2-O3	1.638(2)	X2-O4	2.468(2)	Y1-O10	2.117(6)
Z2-O4	1.671(2)	X2-O1	2.458(2)	<Y1-O>	2.055
<Z2-O>	1.646	<X2-O>	2.487		
				Y2-O8 2x	1.909(2)
Z3-O6	1.612(2)	X3-O7	2.391(2)	Y2-O11 2x	1.864(2)
Z3-O8	1.627(2)	X3-O3	2.425(2)	Y2-O4 2x	1.924(2)
Z3-O5	1.623(2)	X3-O11	2.477(2)	<Y2-O>	1.899
Z3-O9	1.663(1)	X3-O6	2.494(2)		
<Z3-O>	1.631	X3-O6	2.910(2)	Y3-O1	1.963(2)
		X3-O7	2.596(2)	Y3-O11	1.981(2)
X1-O1 4x	2.337(2)	X3-O10	2.5962(8)	Y3-O2	1.957(2)
X1-O2 4x	2.527(2)	X3-O7	2.534(2)	Y3-O3	2.022(2)
<X1-O>	2.432	X3-O8	2.610(2)	Y3-O5	2.063(2)
		<X3-O>	2.593	Y3-O4	2.103(2)
X2-O8	2.341(2)			<Y3-O>	2.015
X2-O5	2.347(2)	X4-O6 4x	2.310(2)		

Saint Petersburg State University

manuscript copyright

Panikorovskii Taras Leonidovich

THE CRYSTAL CHEMISTRY OF VESUVIANITE GROUP MINERALS

Specialization 25.00.05 – mineralogy, crystallography

Dissertation submitted for the degree of candidate of geological and mineralogical sciences

Scientific supervisor:
Prof. Doctor of Geological and Mineralogical Sciences,
Corr. Memb of RAS
Krivovichev S.V.

Saint Petersburg
2019

Table of contents

Introduction	293
Chapter 1. Mineralogical, petrological and structural diversity of vesuvianite-group of minerals	298
1.1 Petrological diversity	298
1.1.1. Regional metamorphic rocks (calc-schists, volcanogenic-sedimentary rocks of the trap formation)	299
1.1.2. Contact-metasomatic rocks (skarns, achtarandite rocks, rodingites, altered alkaline rocks)	299
1.2 Physical properties and morphology	303
1.2.1. Crystal habit.....	304
1.2.2. Crystal morphology	304
1.2.3. Color and physical properties	307
1.2.4. Optical properties.....	310
1.3. Crystal chemistry	312
1.3.1. General formulae	312
1.3.2. Chemical variations	313
1.3.3. Chemical substitutions	319
1.3.4. Crystal structure	320
1.3.5. Polyhedral deformations	322
1.3.6. Hydrogen positions and bonding system.....	322
1.3.7. Structural varieties	325
1.3.8. Structural complexity of vesuvianite	327
1.4. Vesuvianite as indicator of crystallizing conditions	328
1.4.1. Symmetry versus temperature formation.....	328
1.4.2. Correlation between chemical composition and temperature of formation.....	330
1.4.3. The relationship of chemical composition and VGM symmetry.....	331
1.4.4. Correlation between unit cell and composition	332
1.5. Valence state of iron in VGM of various origin.....	334
1.6. Nomenclature	335
2. Chapter 2. Experimental methods	337
2.1. Organization work.....	338
2.2. Instrumental methods	339
2.2.1. Powder and single-crystal XRD diffraction.....	339
2.2.2. Electron microprobe analysis.....	340

2.2.3. Differential scanning calorimetry	342
2.2.4. Elemental analysis (CHN)	342
2.2.5. Infrared spectroscopy.....	342
2.2.6. Inductively coupled plasma mass spectrometry	343
2.2.7. Solid-state NMR	343
2.2.8. Optical absorption spectra	343
2.2.9. Optical characteristics.....	344
2.2.10. Mössbauer spectroscopy	344
2.2.11. Photoelectron spectroscopy	344
2.2.12. Goniometry	345
2.3. Data processing and interpretation.....	345
3. Chapter 3. Minerals of vesuvianite group	346
3.1. Vesuvianite.....	346
3.1.1. General information.....	347
3.1.2. Appearance and physical properties	347
3.1.3. Chemical composition	348
3.1.4. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry	351
3.1.5. Infrared spectroscopy.....	353
3.1.6. Solid-state nuclear magnetic resonance	359
3.1.7. Powder diffraction	363
3.1.8. Mössbauer spectroscopy	364
3.1.9. Photoelectron spectroscopy	367
3.1.10. Single-crystal X-ray diffraction analysis	367
3.2. Wiluite and boron bearing vesuvianite.....	380
3.2.1. Occurrence and physical properties.....	381
3.2.2. Chemical composition	382
3.2.3. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry	382
3.2.4. Infrared spectroscopy.....	382
3.2.5. Solid-state nuclear magnetic resonance	384
3.2.6. Powder diffraction	386
3.2.7. Mössbauer spectroscopy	387
3.2.8. Photoelectron spectroscopy	388
3.2.9. Single-crystal X-ray diffraction analysis	390
3.3. Cyprine and Cu-bearing vesuvianite	396

3.3.1. Occurrence and physical properties.....	397
3.3.2. Chemical composition	398
3.3.3. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry	398
3.3.4. Infrared spectroscopy.....	398
3.3.5. Powder diffraction	399
3.3.6. Optical absorption spectroscopy.....	400
3.3.7. Single-crystal X-ray diffraction analysis	401
3.4. Aluminovesuvianite	403
3.4.1. Occurrence and physical properties.....	403
3.4.2. Chemical composition	404
3.4.3. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry	404
3.4.4. Infrared spectroscopy.....	405
3.4.5. Solid-state nuclear magnetic resonance	406
3.4.6. Powder diffraction	407
3.4.7. Single-crystal X-ray diffraction analysis	407
3.5. Magnesiovesuvianite	409
3.5.1. Occurrence and physical properties.....	409
3.5.2. Chemical composition	411
3.5.3. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry	411
3.5.4. Infrared spectroscopy.....	411
3.5.5. Solid-state nuclear magnetic resonance	412
3.5.6. Powder diffraction	413
3.5.7. Single-crystal X-ray diffraction analysis	414
3.6. Fluorvesuvianite and F-bearing vesuvianite	415
3.6.1. Occurrence and physical properties.....	415
3.6.2. Chemical composition	416
3.6.3. Infrared spectroscopy.....	416
3.6.4. Single-crystal X-ray diffraction analysis	418
3.7. Manganvesuvianite	419
3.7.1. Occurrence and physical properties.....	419
3.7.2. Chemical composition	420
3.7.3. Infrared spectroscopy.....	420
3.7.4. Single-crystal X-ray diffraction analysis	421
3.8. Hongheite	423

3.8.1. Occurrence and physical properties.....	423
3.8.2. Chemical composition.	424
3.8.3. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry	424
3.8.4. Infrared spectroscopy.....	424
3.8.5. Mössbauer spectroscopy	425
3.8.6. Single-crystal X-ray diffraction analysis	425
3.9. Manaevite-(Ce) and <i>REE</i> -bearing vesuvianite	426
3.9.1. Occurrence and physical properties.....	426
3.9.2. Chemical composition	426
3.9.3. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry	427
3.9.4. CHN analysis	428
3.9.5. Infrared spectroscopy.....	428
3.9.6. Solid-state nuclear magnetic resonance	429
3.9.7. Powder diffraction.....	430
3.9.8. Mössbauer spectroscopy	430
3.9.9. Single-crystal X-ray diffraction analysis	431
3.10. Milanriederite.....	433
3.10.1. Occurrence and physical properties.....	433
3.10.2. Chemical composition	434
3.10.3. Infrared spectroscopy.....	435
3.10.4. Mössbauer spectroscopy	435
3.10.5. Powder diffraction	436
3.10.6. Single-crystal X-ray diffraction analysis	436
4. Chapter 4. Mechanisms of cooperative crystal-chemical adaptation in the vesuvianite structure o as the basis of its homeostasis.....	438
4.1 Substitution schemes	439
3.11. Incorporation of rare-earth elements into VGM structure	441
4.3. Incorporation of sodium into vesuvianite structure	443
4.4. Incorporation of H ₄ O ₄ cluster into vesuvianite structure	447
4.5. Cooperative adaptation of X ₄ A,B и Y ₃ A,B polyhedra	449
4.6. Mechanism of forming merohedral twins	451
4.7. Changes in the IR spectra of VGM depending on symmetry and composition.....	453
4.8. Structural evolution of vesuvianite from Kovdor massif skarnoids.....	454
Conclusions	457
References.....	461

Introduction

Relevance of the topic. Vesuvianite group of minerals (VGM) attracts attention of petrologists, mineralogists and crystallographers during the last 200 years owing to its diversity in habit, chemical composition, mineral association, formation conditions and high complexity of modular crystal structure (Pallas 1793; Klaproth 1797; Jannasch 1884; Прендель 1887; Wherry, Chapin 1908; Warren, Modell 1931; Kurbatov 1946; Kononova V. A. 1960; Arem, Burnham 1969; Rucklidge et al. 1975; Fitzgerald et al. 1986b; Groat et al. 1992a, 1998; Armbruster et al. 2002; Panikorovskii et al. 2016). Vesuvianite-group minerals are important components of different contact metasomatic and regional-metamorphic rocks associated with skarns, rodingites, metagabbroids (Chatterjee 1962; Batiëva and Bel'kov 1984; Groat et al. 1992a). VGMs widespread in the wide range of geological settings due to the high level stability its crystal structure, which connected with «rod polytypism» phenomenon (Armbruster, Gnos 2000b). This phenomenon is the most important feature its crystal structure and leads to lowering symmetry by schemes: $P4/nnc \rightarrow P4/n$ and $P4/nnc \rightarrow P4nc$, which makes VGMs a sensitive indicators of crystallization conditions (Gnos, Armbruster 2006).

Vesuvianite-group minerals are of interest for U-Pb dating of rocks (Romer 1992) and as a potential components for immobilization of dangerous waste products including radioactive materials due its high isomorphic capacity and structure stability (Li et al. 2009; Elmi et al. 2011; Malczewski and Dziurawicz 2015; Xiaoyan et al. 2015). The synthetic analogues of vesuvianite (Ito, Arem 1970; Olesch 1979; Hochella et al. 1982) consider as adsorbents using as industrial rust removal devices (Wang et al. 2015; Liu 2016; Yang 2016). Acicular crystals and whiskers of vesuvianite show pronounced properties of light conductors (Galuskin et al. 2007a; Panikorovskii et al. 2017c), the non-centrosymmetric $P4nc$ vesuvianite variety has nonlinear optical properties (Ohkawa et al. 1992; Паникоровский и др. 2016c).

In addition to the obvious practical aspects (the using of SCXRD data for 2D or 3D "thermodynamic mapping" of deposits), the study of crystal chemical features of minerals of this group expands the theory of the formation of modular crystal structures, as well as the principles of stress relaxation in complex structures.

Goals. Investigation of chemical and structural diversity of VGM via modern physical and chemical methods including X-ray diffraction analysis, solid-state NMR, differential scanning calorimetry, Mössbauer, photoelectron and IR spectroscopy serves the purpose to develop a

modern classification of VGM and expands the mechanisms of formation, the prospects of synthesis and use of compounds with complex modular structures.

Research goals:

1. Mineralogical and crystal chemical characteristics of rare and unusual VGM varieties, obtaining new information about typomorphic features;
2. Expansion of information about the complex understudied heterovalent substitution schemes in VGM.
3. Studies on the VGM structural stability and schemes compensation of structural stresses resulting from cationic ordering in the low-temperature varieties;
4. Systematization of information on VGM crystal structures and comparison theoretical calculations with experimental data of coordination polyhedra deformations.

Objects and methods of research. The practical basis of the thesis is a systematic collection of the vesuvianite-group minerals (170 samples) from various deposits of Russia and other countries, including samples from the collections of the Mineralogical Museum of St. Petersburg state University (St. Petersburg), mineralogical Museum of A.E. Fersman (Moscow), mineralogical Museum of Silesian University (Katowice) and Museum of Geology and Mineralogy I. V. Bel'kova GI KSC RAS (Apatity), as well as the personal collections of A.A. Agakhanov (Mineralogical Museum of A.E. Fersman Russian Academy of Sciences), A.A. Antonov (Saint Petersburg state University), E.V. Belogub (IM UB RAS), S.N. Britvina (SPSU, Russia), E.V. Galuskin (Silesian University), Yu.V. Erokhin (IgG UB RAS), V.Y. Karpenko, M.M. Moiseev (Mineralogical Museum of A.E. Fersman Russian Academy of Sciences), I.V. Pekov (Moscow State University), N.V. Chukanov (IPCP) and V.N. Yakovenchuk (FIC KSC RAS).

Single crystal X-ray diffraction studies (Agilent Technologies Excalibur Eos, STOE IPDS, Bruker APEX II and Bruker APEX DUO), powder X-ray diffraction analysis (Bruker Phazer D2), Infrared spectroscopy (Bruker Vertex 70), differential scanning calorimetry (NETZSCH STA 449 F3) and investigation of optical properties (polarized microscope LOMO) were supported by the X-Ray Diffraction Research Centre and Department of Crystallography SPSU. The chemical composition and microprobe measurements of VGM performed using facilities of Geo Environmental Centre «Geomodel» SPSU (Hitachi S-3400N), VSEGEI of A.P. Karpinskiy (CamScan MX2500S), Geological Institute of FIC KSC RAS (Cameca MS-46) and Warsaw State University (Cameca SX100). The Mass spectrometry with inductively coupled plasma were carried out in RAC "Mekhanobr Engineering analit» (iCAP 6300). The study of samples by

photoelectron spectroscopy (Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi) was carried out in the RC «Physical methods of surface investigation» of SPBU. Mössbauer spectra (Wessel) were measured on the equipment of the faculty of Physics of MSU. The study of samples by solid-state NMR (Bruker Avance III 400 WB) carried out by Research Centre «Magnetic resonance methods» of SPBU.

Scientific novelty. Such detailed multi-methodical approach studying of 170 samples VGM allowed to discover a new vesuvianite-group members: cyprine (Panikorovskii et al. 2017b), magnesiovesuvianite (Panikorovskii et al. 2017c), alumovesuvianite (Panikorovskii et al. 2017a), milanriederite (Chukanov et al. 2019) and manaevite-(Ce) (Moiseev et al. 2019). For the first time, for VGM described the substitution scheme $\text{Ca}^{2+} + \text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{REE}^{3+} + \text{Al}^{3+}$. The maximal limits of substitution scheme $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4-} \leftrightarrow (\text{SiO}_4)^{4-}$ in sorosilicate sites are established. A mechanisms incorporation of sodium into VGM crystal structure were described. The mechanism of compensation of structural tensions through ordering of tetragonal-pyramidal and octahedral-coordinated cations caused by incorporation rare-earth elements into the vesuvianite structure is considered in detail.

Practical significance. The crystal structures refinement results of VGM (unit cell parameters, atomic coordinates, interatomic distances), as well as the corresponding powder diffractograms, are included in the database of structural and powder data ICSD, AMCSDB and PDF. The resulting complex of information significantly expands the data on the crystal chemistry of VGM and may be used to develop the current nomenclature of this group of minerals. The obtained data on the structural stability and limits of isomorphic substitutions can be useful in modeling the processes of mineral formation and the design of new functional materials based on vesuvianite structure. Materials of the thesis can be used for accurate species identification and temperature of crystallization of particular VGM samples with petrographic and topomineralogical research.

Thesis statements to be defended:

5. The key role in the diversity of the vesuvianite group of minerals plays tetragonal-pyramidal position Y1, which can be occupied by Fe^{3+} (vesuvianite, milanriederite), Fe^{2+} (fluorvesuvianite and hongheite), Mg^{2+} (magnesiovesuvianite, wiluite, manaevite-(Ce)), Mn^{3+} (manganvesuvianite), Al^{3+} (alumovesuvianite) and Cu^{2+} (cyprine).
6. Incorporation of rare earth elements into calcium (X3 и X4) sites in vesuvianite structure compensated by the substitution silicon by aluminum atoms into sorosilicate sites Z1O₄ and Z2O₄ or/and via substitution aluminum by magnesium into octahedral Y2 and Y3B sites by schemes: ${}_{Z1,2}\text{Si}^{4+} + {}_{X3,4}\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow {}_{Z1,2}\text{Al}^{3+} + {}_{X3,4}\text{REE}^{3+}$ and ${}_{Y1,2}\text{Al}^{3+} + {}_{X3,4}\text{Ca}^{2+} \leftrightarrow {}_{Y2,3}\text{Mg}^{2+} + {}_{X3,4}\text{REE}^{3+}$ connected with increasing of unit cell volume.

7. The polyhedral volume of framework octahedral Y3A,B sites connected with polyhedral volume of extraframework X4A,B and Y1A,B sites by cooperative crystal chemical adaptation.
8. Increasing the role of O11-H1...O7 bonds in the structure of low-symmetric VGM in comparison with high-symmetric species leads to an increase the intensity of absorption bands A-C (region 3590-3670 cm⁻¹) in the IR spectra.

Approbation of the study. The main results of the study were reported and discussed at the following scientific meetings: The Fedorov scientific sessions (St. Petersburg, 2012, 2014, 2016); international conference «Minerals as advanced materials III» (Kirovsk, 2013); IIIrd international conference «Crystallogenesi and mineralogy» (Novosibirsk, 2013); conferences of student scientific society of Institute of Earth Sciences, SPSU (St. Petersburg,, 2013, 2014, 2015, 2016); 21st и 22nd congresses of International Mineralogy Association (Johannesburg, 2014; Melbourne, 2018); 8th European conference on Mineralogy and Spectroscopy (Rome, 2015); XIII, XIV, XV, XVI Fersman scientific sessions (Apatity, 2016, 2017, 2018, 2019); VIII and IX National crystal chemistry conferences (Susdal, 2016, 2018); 2nd European conference on Mineralogy (Rimini, 2016), Anniversary Congress of the Russian mineralogical society «200 years RMS» (St. Petersburg, 2017) and 10th Geosymposium of young scientists «Silesia» (Zabrze, 2017).

Publications. On the subject of the thesis 28 works were published, including 13 articles in peer-reviewed scientific journals from the list of Higher Attestation Committee (7 of them are included in the international citation systems Scopus and Web of Science) and 17 abstracts at Russian and international conferences.

Scope and structure of the thesis. The thesis consists of an introduction, 4 chapters, conclusion and references. The work with a total volume of 288 pages includes 135 figures, 20 tables, 63 appendices and a list of references from 226 works of domestic and foreign authors. The introduction contain a general description of the work. Chapter 1 presents a general crystal-chemical characteristic of vesuvianite crystal structure, describes the three structural (symmetrical) varieties of vesuvianite and their features, as well as information about typomorphic features of VGM. Chapter 2 describes the objects and methods of experimental research. Chapter 3 presents data on the crystal chemistry of the studied VGM and discusses the results of spectroscopic studies. Chapter 4 devoted to the analysis of coordination polyhedra deformations in the structures of low-temperature varieties of VGM.

Acknowledgments. The study was carried out at the Department of Crystallography of St. Petersburg State University under supervision by Corresponding member RAS, Prof., Doctor of

Geological and Mineralogical Sciences Sergey Vladimirovich Krivovichev with financial support by state contract № 16.518.11.7096, Russian Science Foundation grant 14-17-0071, Russian President grant for young candidates of Sciences MK-3296.2015.5, internal SPSU grant 3.38.136.2014, as well as scholarships of the Government of the Russian Federation (2015-2016 r.). At the different stages of the work the author was helped by E.Yu. Avdontseva, A.A. Agakhanov, S.M. Aksenov, G.F. Anastasenko, A.A. Antonov, A.V. Bazay, G.V. Barkhudarova, E.V. Belogub, S.N. Britvin, O.G. Bubnova, N.S. Vlasenko, U. Halenius, E.V. Galuskin, I.O. Galuskina, M.E. Generalov, O.S. Grunskiy, V.V. Gurzhy, P. Dzierżanowski, Yu.V. Erokhin, A.A. Zolotarev Jr., G.Yu. Ivanyuk, V.Yu. Karpenko, A.S. Mazur, M.M. Moiseev, D.V. Spiridonova, G.L. Starova, I.V. Pekov, N.V. Platonova, A.P. Chernyateva, N.V. Chukanov, V.V. Shilovskikh and V.N. Yakovenchuk, which support is very appreciated by author. In addition, the author thanks the library of St. Petersburg state University for the opportunity of free access to relevant literature and emphasizes that this work would not have been possible without the understanding and support of all employees of the Department of Crystallography and «X-Ray Diffraction Research Centre » of St. Petersburg state University, as well as Olga, Sergei, Viia, Aglaia and Ostap Panikorovskii.

Chapter 1. Mineralogical, petrological and structural diversity of vesuvianite-group of minerals

Despite the efforts of many researchers, vesuvianite continues to keep its secrets for the past two centuries (Arem 1973). The mineral named after volcano Vesuvius, where it was found brownish-green crystals in the solidified lava for the first time (Werner 1795). The first vesuvianite structure description demonstrated its high complexity and modular character of its structure (Warren, Modell 1931). Petrological significance determined by rock-forming role of VGM (figure 1), which can be found in various geological conditions (Deer et al. 1962). The studies of different structural varieties demonstrates possibility of use VGM as a sensitive indicator of *PT* rock forming conditions (Gnos, Armbruster 2006).

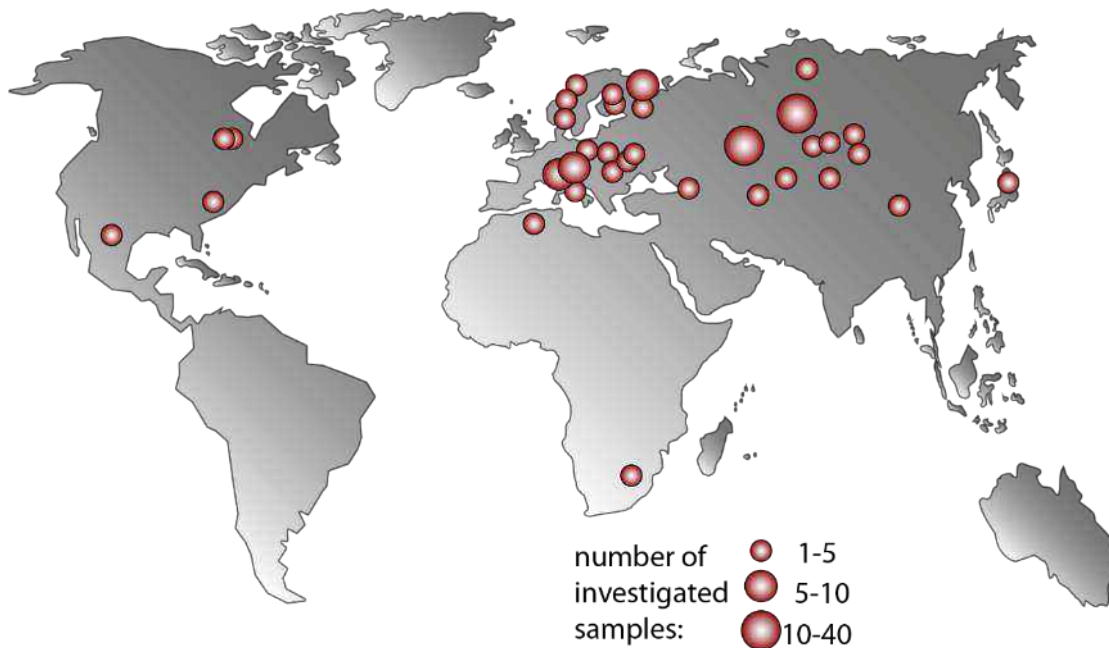


Figure 1. Geography and number of vesuvianite samples studied in this work.

High-temperature crystallization conditions lead to formation of long-range disordered structure (space group $P4/nnc$), low-symmetry vesuvianite (space groups $P4/n$ or $P4nc$) associated with low-temperature mineral assemblage (Allen, Burnham 1992). Studied in this work VGM demonstrate significant variability of geological settings and chemical compositions, allowed not only to expand the information about their typo chemistry and typomorphism, but also to extend this group with five new species: cyprine (Panikorovskii et al. 2017b), magnesiovesuvianite (Panikorovskii et al. 2017c), alumovesuvianite (Panikorovskii et al. 2017a), milanriederite (Chukanov et al. 2019) and manaevite-(Ce) (Moiseev et al. 2019).

1.1. Petrological diversity

VGM occurs in the rocks with different type of genesis (volcanic, hydrothermal, metamorphic) and chemical composition (granitic, intermediate, basic and ultrabasic rocks). Minerals of this group never occurs in primary rocks, always being a product of their metasomatic or hydrothermal alteration.

1.1.1. Regional metamorphic rocks (calc-schists, volcanogenic-sedimentary rocks of the trap formation)

Vesuvianite occurs most commonly in calc-schists formed by regional metamorphism greenschist facies, which is widespread in the West Alps (Chatterjee 1962; Trommsdorff 1968). The temperature of formation of these rocks with vesuvianite, epidote, grossular, prehnite, calcite, chlorite and dolomite estimated in the range 300–500 °C (Gnos, Armbruster 2006). The higher-temperature mineral association (> 500 °C) includes, in addition to the vesuvianite, wollastonite, monticellite, grossular-andradite series, melilite, quartz, calcite, diopside, spinel, plagioclase, and zoisite (Keusen 1972; Stalder, Aufdenblatten 1995; Gnos, Armbruster 2006).

1.1.2. Contact-metasomatic rocks (skarns, achtarandite rocks, rodingites, altered alkaline rocks)

A lot of different chemical varieties of VGM found in the contact-metamorphic achtarandite rocks of Wiluy trap formation (figure 2) formed on the contact Early Palaeozoic marlstones (mergel) with different aged (260–100 Ma) gabbroid intrusions of (Oleynikov 1979; Kravchinsky et al. 2002). In this locality was found Cl-bearing vesuvianite, Si-deficient vesuvianite, wiluite, Si-deficient wiluite, F-bearing vesuvianite in addition to vesuvianite *sensu stricto* (Galuskin et al. 2003b; Panikorovskii et al. 2016). In agreement with E.V. Galuskin (Galuskin 2005) variability of VGM chemical composition connected with multistage achtarandite rock formation. According to E.M. Spiridonov and co-authors model (Spiridonov et al. 2000) a Si-deficient species of vesuvianite formed under the regional metamorphism of prehnite-pumpellyite facies.

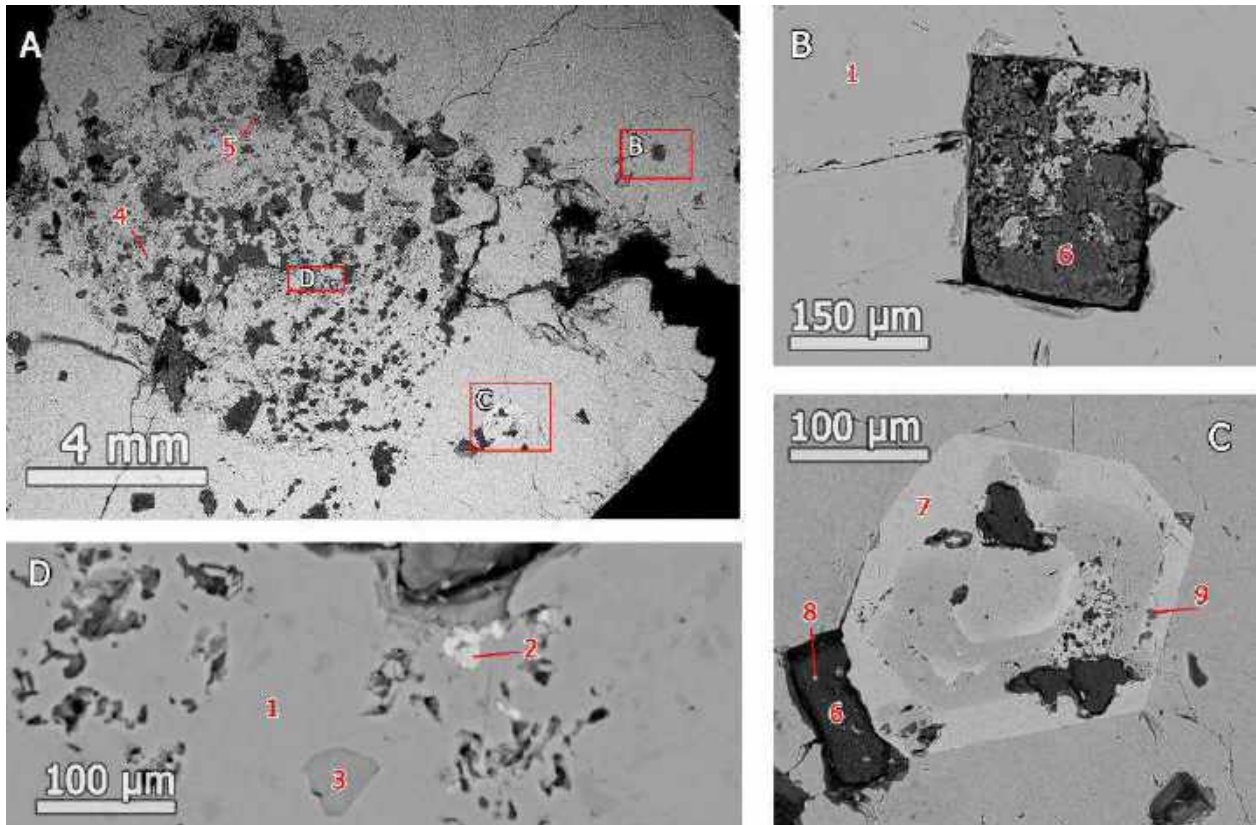


Figure 2. SEM (BSE) images of (001) section of the creviced wiluite crystal: (A) a general view of wiluite crystal with pyrite (5) and diopside (4) inclusions; (B) montmorillonite (6) filling prismatic gaps after gehlenite; (C) Ti-enriched grossular (7) inclusions contain a cancrinite-like (9) phase and apatite (8); (D) goethite (2) and calcite (3) inclusions in wiluite (1). Sample of G.V. Barkhudarova.

Gem-stone quality VGM usually occurs in rodingites – calc-silicate metasomatic rocks, formed at the contact zone with serpentinized intrusions of basic rocks, which usually represented by serpentinized veins adjacent ultrabasic rocks (most abundant diabase). These rocks most commonly found in Urals, Russia (Koksharov 1853; Fedorov 1890; Sjögren 1895; Kashinskii A.A. 1909; Kurbatov 1914, 1922, 1924, 1925a, 1925b; Kurbatov and Solodovnikova 1923; Padalka 1932; Antonov 2003; Erokhin 2009), and it is necessary to mention several foreign deposits: Asbestos in Quebec, Canada (Allen 1985; Fitzgerald et al. 1986b); Georgetown in California, USA (Allen 1985; Valley et al. 1985; Phillips et al. 1987) and Hindubagh in Pakistan (Allen, Burnham 1992). Almost entirely rocks composed by vesuvianite often occurs in the rodingites and has names: vesuvianite, californite, or vesuvianite jad (Kunz 1903; Clarke, Steiger 1905).



Figure 3. A gem-quality multigrain low-temperature vesuvianite crystals from rodingites of Karmankul'skii kordon, South Urals (A, sample № 21155 FM) and vesuvianite from Bazhenovskoe deposit, Middle Urals (B, C, sample № 79478 and A.A. Agakhanov's sample). 1 – calcite, 2 – vesuvianite, 3 – clinocllore, 4 – magnetite.

In the rodingite (primary rodingites is massive, whereas cavernous rodingites with perfect crystals are the result of recrystallization) well-shaped VGM crystals can be found in cavities (figure 3) with characteristic mineral assemblage with chlorite, calcite, prehnite, diopside and grossular (Kurbatov 1914; Kornetova et al. 1986). This type paragenesis with low-symmetry vesuvianite varieties with $P4/n$ and $P4nc$ symmetry has the temperature of crystallization in the range 250–450 °C (Allen and Burnham 1992; Krivovichev et al. 2013). The absence of fluorine, boron, rare earth elements in the chemical composition is the typical feature of rodingite vesuvianite. Thus the chemical formula of these type samples usually well calculated on 147 charges (Groat 1988).

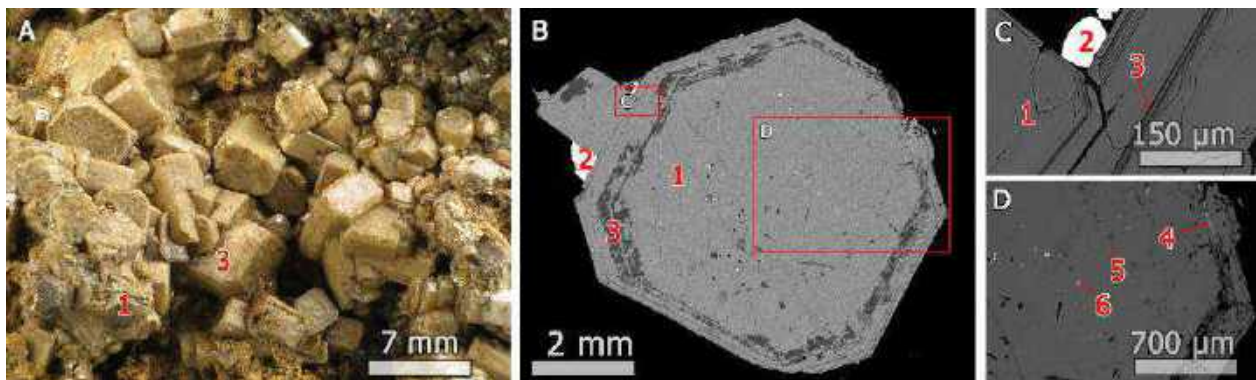


Figure 4. Vesuvianite in «chlorite shirt» from Gukunvara, Finland (sample №16908 FM): common view (A); BSE-image of (001) section (B); oscillated zonal chlorite inclusions (C); inclusions of fluorite, diopside and nigerite-group mineral (D). 1 – vesuvianite, 2 – sphalerite, 3 – clinocllore, 4 – fluorite, 5 – Na-bearing diopside, 6 – nigerite-group mineral.

VGM usually associated with grossular or/and andradite, epidote–(clino)zoisite, calcite, diopside, scapolite and clinohumite in skarn rocks. Sometimes vesuvianite replaced by chlorite

(figure 4). The estimated temperature of vesuvianite crystallization in skarn is in the range 400–800 °C (Allen, Burnham 1992).

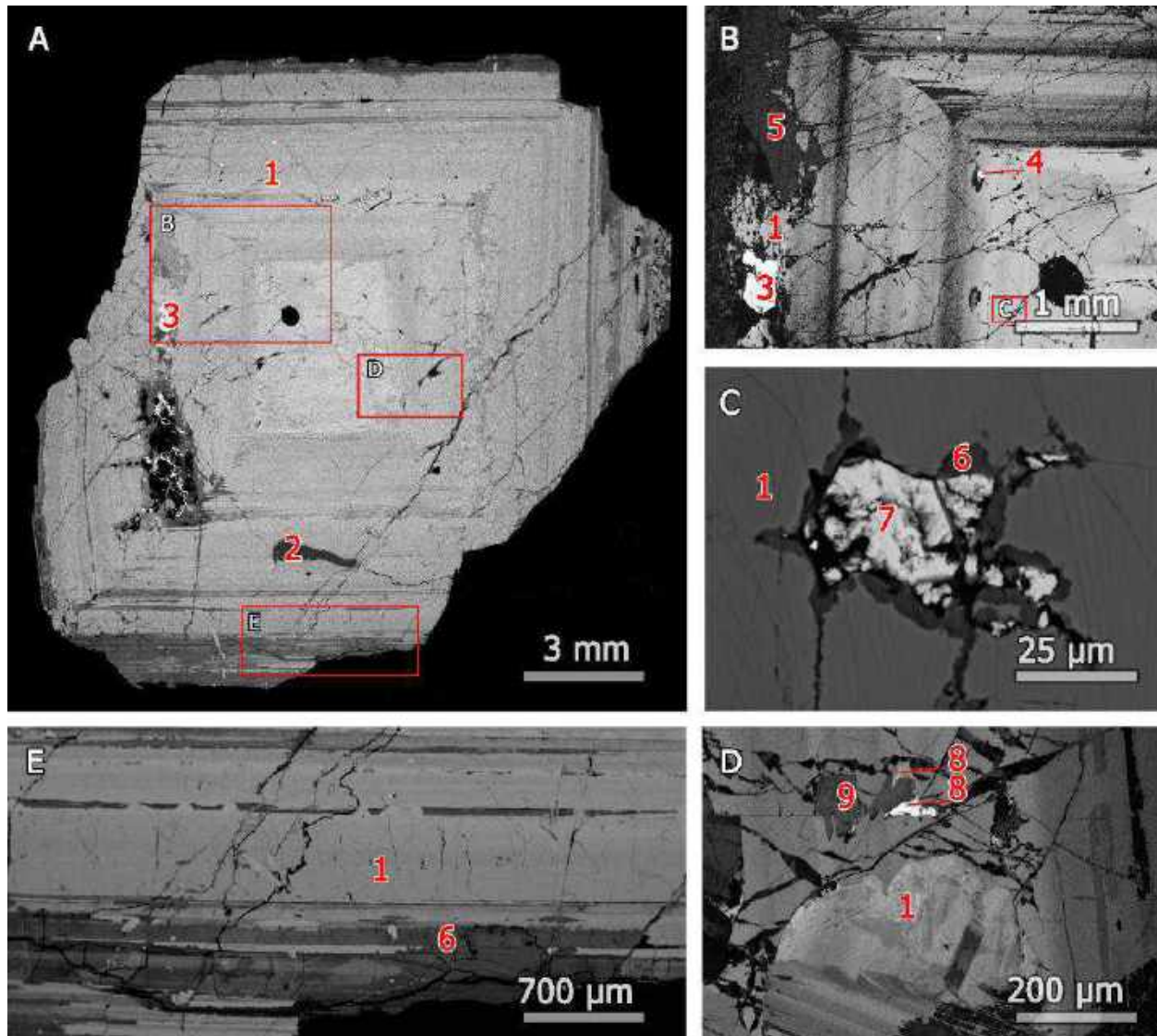


Figure 5. Metamict Th-REE-bearing vesuvianite from alkali massif Dahu-Unur, Tyva, Russia (sample № 62632 FM): BSE-image of (001) section (A); inclusion of vesuvianite with ordinary composition in Th-REE-bearing vesuvianite (B); inclusion of unnamed REE-bearing fluorcarbonate in Th-REE-bearing vesuvianite (C); several vesuvianite generations filling fracture in Th-REE-bearing vesuvianite (D); inclusions of diopside in Th-REE-bearing vesuvianite (E). 1 – Th-REE-bearing vesuvianite, 2 – albite, 3 – goetite, 4 – pyrite, 5 – ordinary vesuvianite, 6 – REE-bearing epidote, 7 – unnamed REE-bearing fluorcarbonate *P3E*, 8 – Ca-deficient, Fe-enriched vesuvianite; 9 – zoisite.

VGM is not widespread in alkali rocks, but all founding's is interesting with respect to its crystal chemical diversity. A metamict Th-bearing vesuvianite variety (up to 2.00 wt. % ThO₂) described from alkaline pegmatite in foidolite massif Dahu-Unur, Tyva, Russia (Kononova 1960). Absolute age of these rocks (402–420 Ma) were performed by a U-Pb isotopic dating via vesuvianite (Zhukov et al. 1961). The Th-bearing vesuvianite crystals has an oscillated zonality

with significant chemical variations of different zones (figure 5): content of REE_2O_3 varies in the range 0 - 17 wt. %, FeO – in the range 0 - 15 wt. %. Vesuvianite with the same REE_2O_3 content (up to 21 wt. %) were described in the Seward Peninsula, Alaska, USA (Himmelberg, Miller 1980) and from San-Benito locality in California, USA (Crook, Oswald 1979; Fitzgerald et al. 1987).

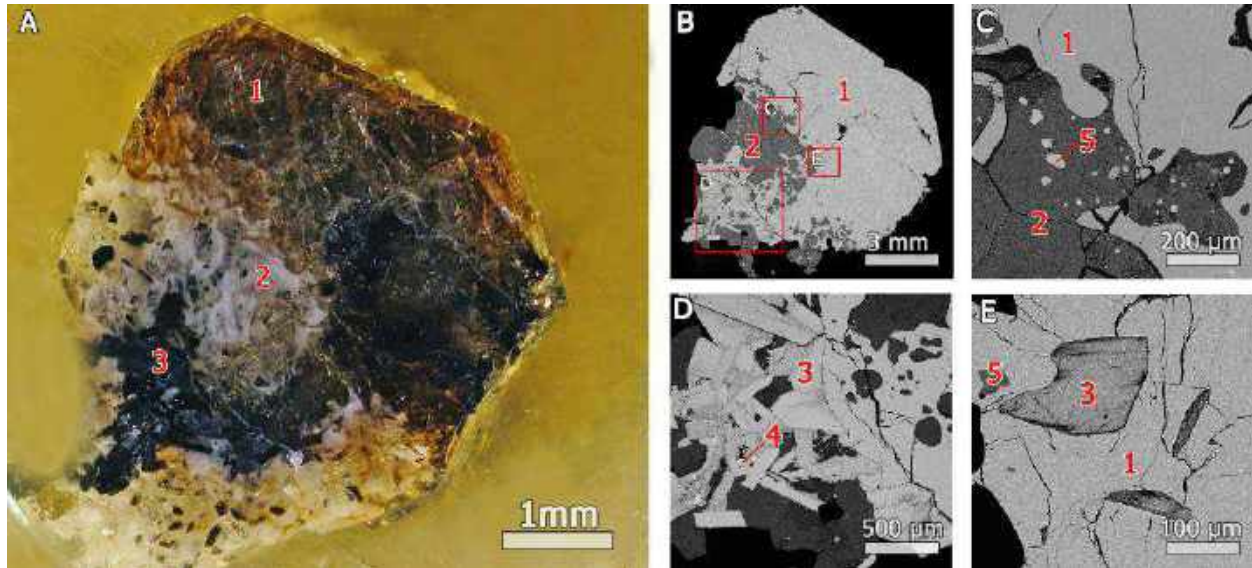


Figure 6. Na-bearing vesuvianite from alkaline gabbroid of Western Keivy, Kola Peninsula, Russia (sample № 50578 FM): sample photo (A); BSE-image of (001) section (B); prehnite inclusions in plagioclase intergrowth in vesuvianite (C); aggregates of biotite with fluorapatite inclusions (D); biotite inclusions in vesuvianite (E). 1 – vesuvianite, 2 – plagioclase (№20-22), 3 – biotite, 4 – fluorapatite, 5 – prehnite.

Vesuvianite enriched by Na were found in the alkaline rocks of Western Keivy, Kola Peninsula (Chumakov et al. 1948; Batieva and Bel'kov 1984; Batieva et al. 1987). In this rocks amphibolized gabbroids altered by extremely Na-enriched alkali fluids derived from alkaline granites and/or nepheline syenite rocks of Sakharyok massif. The final product of its alteration is nepheline-microcline-phlogopite-plagioclase-clinopyroxene metasomatite rock with Na-bearing vesuvianite. Vesuvianite forms short-prismatic poikiloblasts yellowish brown (figure 6), which central part filled by inclusions of NA-Al-bearing diopside, phlogopite, apatite and albite (Panikorovskii et al. 2016c).

1.2. Physical properties and morphology

Morphology and physical properties of vesuvianite regularly changes depending on chemical composition, *PT*-conditions and growth kinetics.

1.2.1. Crystal habit

Vesuvianite has a tetragonal symmetry. Its big columnar (figure 7A) or prismatic crystals (figure 7B) may be found in cavities of limestone skarns or rodingites. In secondary step of mineralization sometimes vesuvianite occurs in microcrystalline (usually with chlorite) aggregates, which replaces primary vesuvianite (figure 7C) and other associated minerals, in particular grossular. Very rare findings of dipyrmidal vesuvianite crystals (figure 7D) which are found in rocks of different genesis (Kurbatov 1946; Eldjarn et al. 2005). A low-temperature acicular VGM crystals (figure 7E) are found for fluorvesuvianite, (Britvin et al. 2003), magnesiovesuvianite (Panikorovskii et al. 2017c) and vesuvianite (Horváth, Gault 1990).



Figure 7. Vesuvianite crystal shape: columnar crystals from Lupikko, Karelia, Russia (A, sample № 189/12409 SM); prismatic vesuvianite crystals from Kristiansand, Norway (B, sample № 14001 FM); chlorite and vesuvianite pseudomorphs after primary vesuvianite from Hirata, Japan (C, I.V. Pekov's sample); dipyrmidal vesuvianite crystals from Lanfall, Norway (D, E.V. Galuskin's sample); acicular crystals of holotype vesuvianite from Tuydo, Macedonia (E, sample № 59783 FM); radial aggregates of vesuvianite from Ak-Chagyl, Kazakhstan (F, sample № 38476 FM); druse of holotype alumovesuvianite on diopside from Jeffrey mine, Canada (G, N.V. Chukanov's sample); splitted Si-deficient vesuvianite crystals from a board of Wiluy River, Russia (H, E.V. Galuskin's sample). 1 – vesuvianite, 2 – calcite, 3 – clinocllore, 4 – quartz, 5 – montmorillonite, 6 – magnesiovesuvianite, 7 – grossular, 8 – malachite, 9 – alumovesuvianite.

Sometimes vesuvianite occurs as massive radiated aggregates (figure 7F). In rodingites quite common druses of vesuvianite (figure 7G). Also described a splitted form of vesuvianite (figure 7H), which end-form is close to spherulite (Galuskin 2005).

1.2.2. Crystal morphology

Crystal morphology of VGM is a good indicator of crystallization conditions without conduct instrumental studies. There are many works dedicated on vesuvianite goniometry and crystal morphology at XIX – beginning XX centuries (Koksharov 1853; Zepharowich 1864; Kurbatov 1914, 1922, 1924, 1925a, 1925b; Kurbatov and Solodovnikova 1923). These authors determined 103 simple forms on vesuvianite (after S.M. Kurbatov mention (Kurbatov 1946), only 53 simple forms reliable). According to our data the most abundant only 6 simple forms determine common habit of vesuvianite crystals: {100}, {001}, {110}, {111}, {131} and {011}.

High-temperature VGM characterize by a short-prismatic or dipyramidal habit (figure 8A,B) sometimes close to isometric (Lyachovich 1954). Distinctive feature of such type vesuvianite is the simple habit of crystals (figure 9A) with prismatic forms {100} and {110}, dipyramid {111} and {101} and base pinacoid {001} (Goldschmidt 1918; Barth 1963; Annenkova and Et.al. 1972), significant amounts of F or B in composition (Borovikova and Kurazhkovskaya 2006), as well as its high symmetry $P4/nnc$ (Galuskin et al. 2003a). Isometric multiface high-temperature vesuvianite crystals from the vicinity of Mount Vesuvius is rare exception (figure 9B).

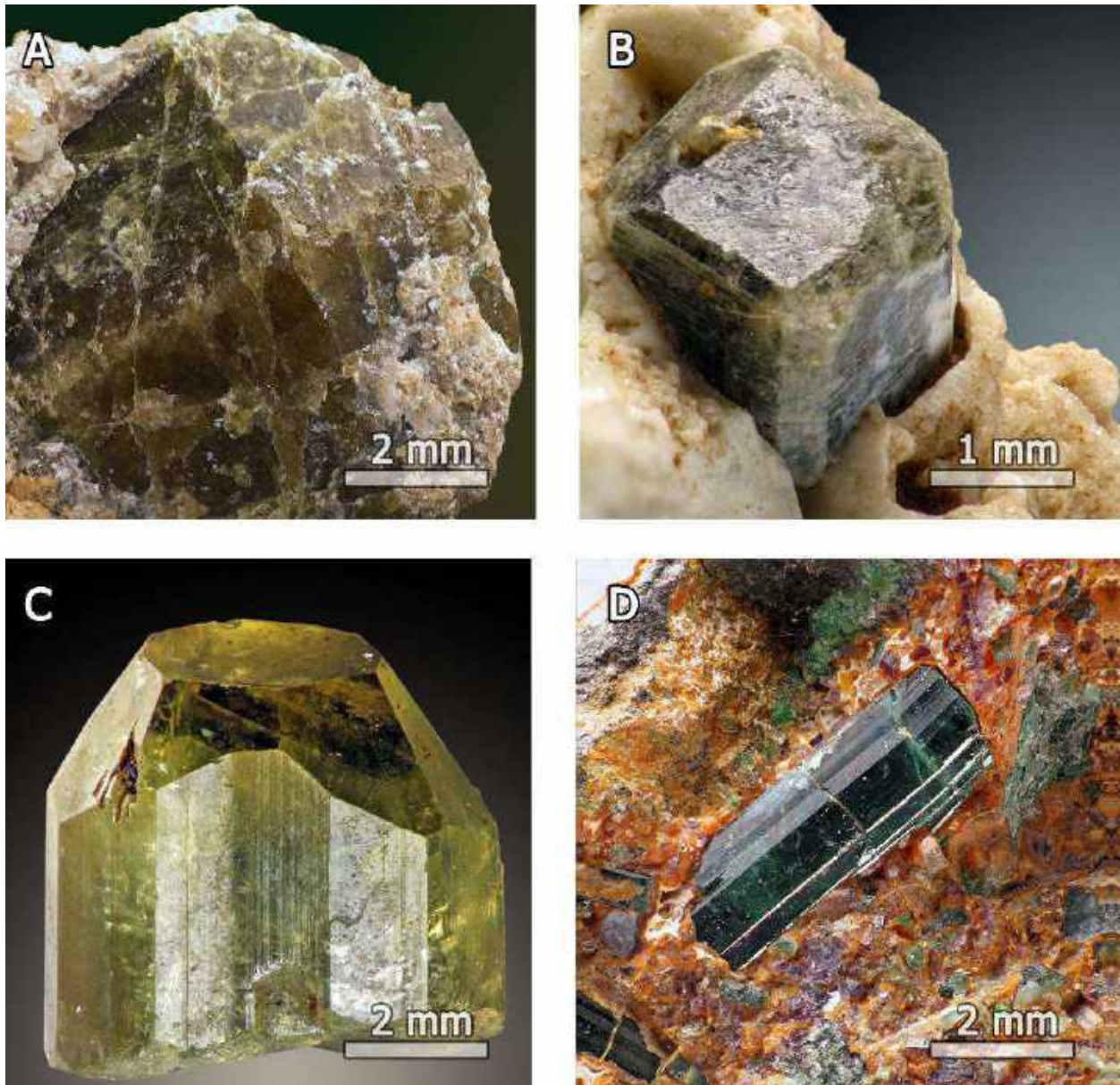


Рисунок 8. Dipyramidal B-bearing vesuvianite crystal from Landfall, Norway (A, E.V. Galuskin's sample); prismatic wiluite crystal from achtarandite rock in Wiluy, Russia (B, E.V. Galuskin's sample); growths striations on prismatic faces of vesuvianite crystal from Polyakovskiy mine, South Urals, Russia (C, sample № 32801 FM); prismatic crystals of Cr-bearing vesuvianite from Kluchevskiy mine, Middle Urals, Russia (D, sample № 55291 FM).

A set of different simple forms, presence of growth striations on main prisms (figure 8C,D) and different types of natural crystal habit is typical for low-temperature VGM (Gnos, Armbruster 2006). Most common simple forms characteristic for low-temperature vesuvianite from Bazhenovskiy deposit, Urals and Wessels mine, RSA are shown at figure 9C,D: prisms $\{110\}$, $\{100\}$, $\{120\}$, dipyramids $\{121\}$, $\{131\}$, $\{122\}$, $\{221\}$ and base pinacoid $\{001\}$. Especially diversity in habit demonstrate samples from Urals described in goniometric works by S.M. Kurbatov. According his data, these samples contain up to 31 various simple forms. It should be

noted a presence of growth striations on the on main prismatic forms $\{110\}$ and $\{100\}$ on the low-temperature, VGM grains (figure 8 and 9).

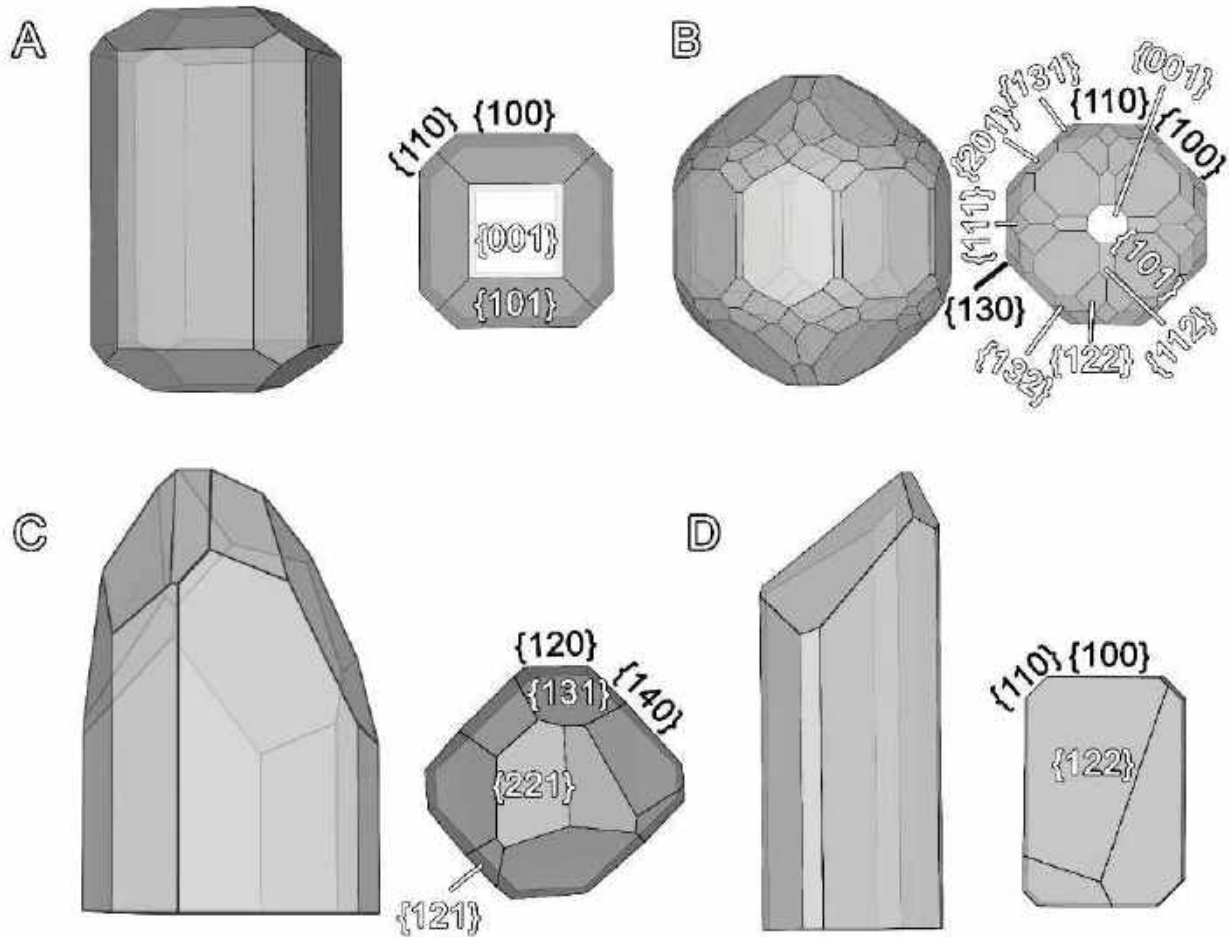


Figure 9. The habit of VGM crystals: from Mt. Shishimskaya, Wiluy River A, after Koksharov (Кокшаров 1853), volcano Vesuvius B after Zepharowich (Zepharowich 1864), Bazhenovskiy deposit (C, our data), cyrprine from Wessels mine, RSA (D, our data). Prismatic forms indicated by black color, white color indicates other forms. Investigation of simple forms vesuvianite crystals from Bazhenovskiy and Wessels deposits performed by goniometer and camera on Xcalibur EOS diffractometer.

1.2.3. Color and physical properties

VGM color depends on impurities varies widely from colorless, yellow, red and green in various shades to dark brown and black (figure 10). The most important chromophore-elements are iron, titanium, chromium, copper, manganese and sulfur (figure 11). The study of the optical absorption spectra of Cr-bearing vesuvianite (Platonov et al. 1993; Hålenius 2000) showed that this chromophore causes emerald green color, which is fully consistent with our data (figures 10A and 11A).

In the papers (Dyrek et al. 1992; Platonov et al. 1995; Hålenius et al. 2016; Panikorovskii et al. 2017b) are considered reasons which caused blue color of Cu-bearing vesuvianite and our conclusions confirmed that blue color of vesuvianite from Sauland, Norway (figure 10B) produced by divalent copper (figure 11B). Manganese produces a vivid purple color (figure 10I), so the cyrpine and Cu-bearing vesuvianite from Wessels and N'chwaning mines, with dominatine Cu at Y1 site has not blue, but lilac color (figure 11B). Samples enriched by divalent iron and titanium has a black or brown color (figures 10F,G,I; 11C,D). Then Fe³⁺-bearing VGM (figure 10E), has a different shades of green color (Manning 1968; Manning and Tricker 1975). Vesuvianite with low iron content (up to 1 wt.%) and without strong chromophores are colorless (figure 10C). Than VGM with significant amount of sulphur has a distinctive yellow color (figure 10D and 11E).



Рисунок 10. Variations VGM color depend on chemical composition: emerald-green Cr-bearing vesuvianite from Gerogetown, USA (A, sample № 51073 FM); blue Cu-bearing vesuvianite from Sauland, Norway (B, sample № 15377 FM); colorless Fe-free alumovesuvianite from Asbestos, Canada (C, sample № 70026 FM); yellow S-bearing vesuvianite from Monzoni, Predazzo, Italy (D, sample №50-3057 SM); greenish yellow vesuvianite from Mirsaeter, Norway (E, sample № 60211 FM); brown Ti-bearing vesuvianite from the Kovdor massif (F, M.M. Moiseev's sample); black vesuvianite from Oyta, Japan (G, sample № 54541 FM); pink Mn-bearing vesuvianite from

Jeffrey mine, Canada (H, И.В. Pekov's sample); yellowish brown vesuvianite from Monte-Rosa, Italy (I, sample № 31407 FM).

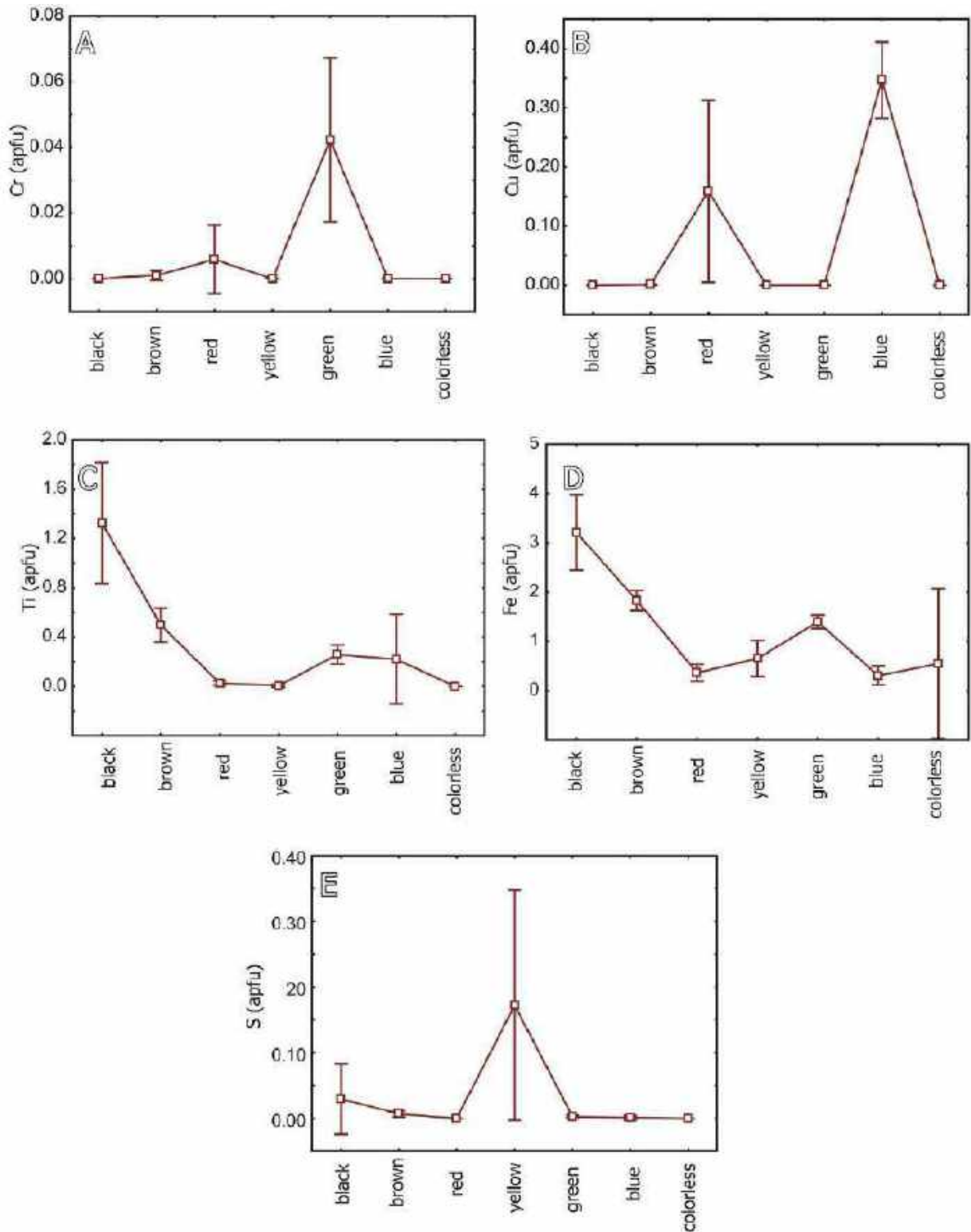


Figure 11. A graph of color vesuvianite depending on the content of Cr (A), Cu (B), Ti (C), Fe (D) and S (E).

The VGM streak varies from white (for light-colored samples) to brown (for dark-colored samples). The most samples have vitreous (in crystals) or silky (in fibres) lustre, which becomes resinous in metamict species. The most common VGM is translucent in thin sections.

The Mohs hardness lies in the range from 5 to 6.5. Brittleness increases with the porosity and depends on the number hydrogarnet-like defects in the VGM structure (Galuskin et al. 2003b, 2007b, Panikorovskii et al. 2016, 2017e). Density increases linearly with increasing content *REE*, Ti and Fe from 3.30 to 4.05 g/cm³. The fracture is uneven to the conchoidal. No cleavage, but sometimes-observed jointing on (100) direction. Merohedral twins are typical for manganvesuvianite (Armbruster et al. 2002) and magnesiovesuvianite (Panikorovskii et al. 2017c), sometimes observed for vesuvianite (Паникоровский et al. 2016c). Vesuvianite dissolves slowly in concentrated hydrofluoric acid. With rapid heating above, 1000 ° C turns into glass.

1.2.4. Optical properties

Optical properties of VGM are shown in table 1. In thin sections, these minerals are easily diagnosed due to high relief and very weak birefringence (pale gray tones of interference are common). Pleochroism usually weak, although VGM with a high content of Mn, Fe, and / or Ti is characterized by strong pleochroism from yellow to brown.

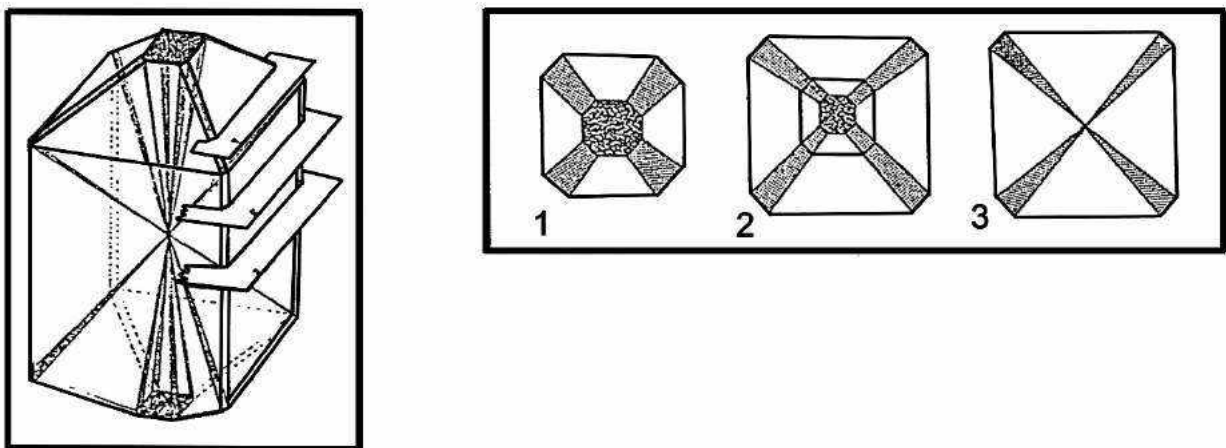


Figure 12. Different sections of sectorial-zonal wiluite crystal after D.E. Arem (Arem 1970).

Despite tetragonal symmetry, VGM often have anomalous biaxiality, which is especially characteristic of high-temperature phases. L.A. Groat (Groat 1988), R.O. Prendel (Prendel 1887) and V.V. Lyahovich (Lyachovich 1955) pay attention to the zonal structure of viliuite crystals, in which the outer zones exhibit a thin oscillatory zonality and with $2V$ angle of 30-35 °, regardless of the edge growths sector.

Table 1. Optical properties of selected VGM after (Deer et al. 1982; Groat et al. 1998; Armbruster et al. 2002; Britvin et al. 2003; Panikorovskii et al. 2017b, 2017a, 2017c).

Mineral	n_o	n_e	δ	Dispersion	Optical character
vesuvianite	1.700- 1.746	1.703- 1.752	0.001- 0.009	strong	(-)
wiluite	1.721	1.725	0.004	strong	(+)
fluorvesuvianite	1.702	1.699	0.003	strong	(-)
manganvesuvianite	1.735- 1.727	1.724- 1.716	0.012	strong	(-)
magnesianvesuvianite	1.725	1.721	0.04	strong	(-)
cyprine	1.744	1.732	0.012	strong	(-)
alumovesuvianite	1.725	1.722	0.003	strong	(-)

D.E. Arem consider (Arem 1970) sectorial zonation of optical properties of wiluite and vesuvianite (figure 12). In such crystals there is different sectors demonstrate various birefringence along [001] with $2V$ angle in the range 0–65°. Abnormal biaxiality is also found in samples of F-rich vesuvianite from Pitkäranta, Karelia, Russia (Britvin et al. 2003) and Belle Combe, Italy (Tanaka et al. 2002), whereas found anomalous optical sectors with $2V$ angle of 10-45°.

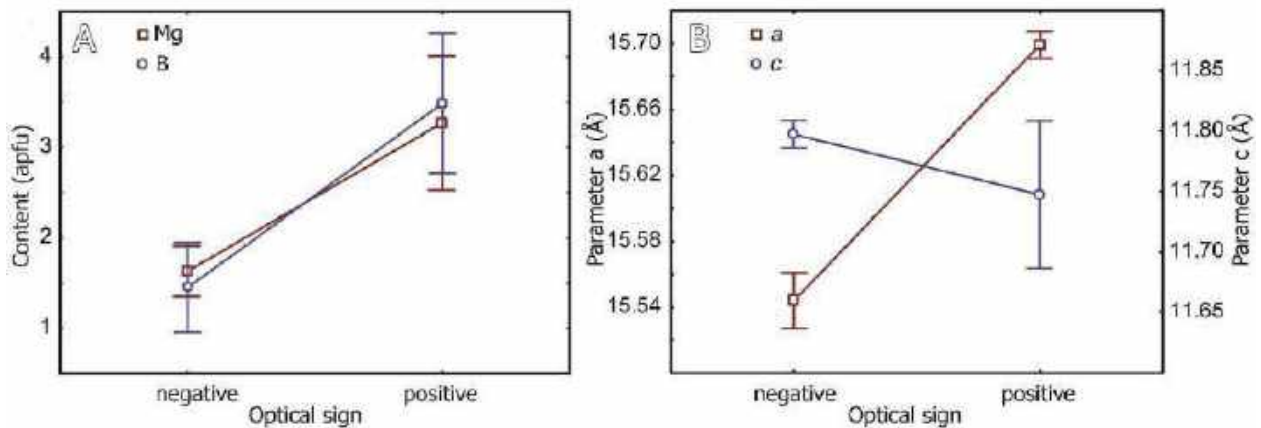


Figure 13. Graphs of the dependence of the optical sign on the composition (A) and the parameters from VGM unite cell parameters (B).

All VGM with the exception of Wiluite are characterized by a negative optical character until boron content B_2O_3 ~2.60 wt. % and then optical character changes to positive (Куражковская et al. 2005). The fact is that the boron filling of additional $T1$ and $T2$ sites, usually occupied by hydrogen atoms, in the vesuvianite structure simultaneously with an increase in the magnesium content (Figure 13A) leads to a change in the ratio of the unit cell parameters (Figure 13B), which ultimately leads to a change in the optical character (in more detail the structural mechanism for changing the optical sign in a vesuvianite-wiluite series is considered in [chapter 3](#)).

1.3. Crystal chemistry

1.3.1. General formulae

According current mineralogical classification (Strunz, Nickel 2001) vesuvianite-group of minerals related to nesosilicates SiO_4 and Si_2O_7 with mixed group of cations with coordination 6 and more: 9.BG.35. The general formulae of VGM takes into account different coordination of sites into the crystal structure can be written as ($Z = 2$): $X_{16}X_{12}X_4Y_1Y_2Y_3T_{0-5}(Z_2O_7)_4[(ZO_4)_{10-x}(H_4O_4)_x](W)_9O_{1-3}$, where $x < 3$; $X_{2,3}$ sites are big cations with coordination numbers 7-9 (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , REE^{3+} , Bi^{3+}); square antiprism sites X_4 , X_1 occupied by Ca^{2+} , REE^{3+} and Na^+ ; tetragonal pyramid Y_1 occupied by (in order of occurrence) Fe^{3+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} and Cu^{2+} ; Y_2 and Y_3 sites with octahedral coordination can be occupied by Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ti^{4+} , Fe^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} и Zn^{2+} ; additional sites $T_{1,2}$ with triangular and tetrahedral coordination can be occupied by B and Al, respectively; sorosilicate ZO_4 and nesosilicate Z_2O_7 sites occupied by Si^{4+} , Al^{3+} , $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4-}$ (hydrogarnet defects occurred only in sorosilicate sites); anionic sites $W - (\text{OH})^-$, F^- , Cl^- and O^{2-} (Machatschki 1932; Coda et al. 1970; Dyrek et al. 1992; Groat et al. 1992a, 1992b; Galuskin et al. 2003b; Galuskin 2005; Aksenov et al. 2016; Panikorovskii et al. 2016, 2017e, 2017b, 2017c, 2017a, 2017d).

The problem of the correct writing VGM formula remains actual, since the wide variations in the chemical composition do not always allow to reliably determine not only the specific type of the VGM, but also the belonging of the mineral to this group, having only the chemical composition data available (see [section 1.3.2](#)). Table 2 shows the main historical stages of the refinement of the crystal-chemical formula of the vesuvianite-group minerals.

Table 2. Evolution of vesuvianite formula

Formulae	Reference
$\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$	(Clarke 1895)
$\text{Ca}_5(\text{Mg,Fe,Mn,Na}_2,\text{K}_2,\text{H}_2)\text{Al}_2[\text{Al,Fe,Ti,B(OH,F)}]\text{Si}_5\text{O}_{20}$	(Weibull 1896)
$4[\text{Ca}_{10}\text{Al}_4(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_9\text{O}_{34}\text{OH}_4]$	(Warren, Modell 1931)
$2[X_{19}Y_{13}Z_{18}(\text{O,OH,F})_{76}$; $X = \text{Ca (Na, K, Mn)}$; $Y = (\text{Al, Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg, Ti, Zn, Mn})$, $Z = \text{Si}$	(Machatschki 1932)
$4[X_{10-u}Y_{6+u}Z_9(\text{O,OH,F})_{38}$ $u \leq 1$; $X = \text{Ca (Na, K, Mn)}$; $Y = (\text{Al, Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg, Ti, Zn, Mn})$, $Z = \text{Si}$	(Barth 1963)
$\text{Ca}_{16}(\text{Ca}_{2-x}\text{Mg}_x)\text{Mg}_2(\text{Mg}_{2-y}\text{Al}_y)\text{Al}_6(\text{Al}_y\text{Si}_{2-y})\text{Si}_{16}\text{O}_{68}(\text{OH})_8$; $0 \leq x \leq 1.5$ $0 \leq y \leq 1.5$	(Ito, Arem 1970)

$2[\text{Ca}_{19}(\text{Mg,Fe,Al,Ti,Mn})_5\text{Al}_8(\text{O,OH})_{10}(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4]$	(Coda et al. 1970)
$2[\text{Ca}_{19}\text{Al}_{11}\text{Mg}_2\text{Si}_{18}\text{O}_{69}(\text{OH})_9]$	(Hoisch 1985)
$2[\text{X}_{19}\text{Y}_{13}\text{Z}_{18}\text{T}_{0.5}\text{O}_{68}\text{W}_{10}]; \text{X} = \text{Ca, Na, REE}^{3+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sb}^{3+};$ $\text{Y} = \text{Al, Mg, Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ti}^{4+}, \text{Mn, Cu, Zn}; \text{Z} = \text{Si}; \text{W} = (\text{OH, F, O})$	(Groat et al. 1992a)
$2[\text{X}_{18}\text{X}'\text{Y}'\text{Y}_{12}\text{Z}_{18}\text{O}_{69}(\text{OH,F})_9; {}^{7-9}\text{X}, {}^{7-9}\text{X}', {}^5\text{Y}'; {}^4\text{Z}$	(Armbruster, Gnos 2000b)
$\text{Ca}_{19}(\text{Al,Mg,Fe,Mn})_{13}\text{B}_{<2.5}[(\text{SiO}_4)_{10-x}(\text{OH})_{4x}](\text{Si}_2\text{O}_7)_4(\text{OH,O,F,Cl})_{10};$ $x < 3$	(Galuskin et al. 2007b)
$2[\text{X}_{16}\text{X}_1\text{X}_2\text{X}_4\text{Y}_1\text{Y}_2\text{Y}_3\text{T}_{0.5}(\text{Z}_2\text{O}_7)_4[(\text{ZO}_4)_{10-x}(\text{H}_4\text{O}_4)_x](\text{W})_9\text{O}_{1-3}]; x < 3;$ ${}^{7-9}\text{X} = \text{Ca, Na, K, Fe}^{2+}, \text{REE, Bi}; {}^8\text{X}_1, {}^4 = \text{Ca, Na}; {}^5\text{Y}_1 = \text{Fe}^{3+}, \text{Mg, Al, Fe}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Cu}^{2+};$ ${}^6\text{Y}_{2,3} = \text{Al, Mg, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Ti, Cr, Zn};$ $\text{T} = \text{B, Al}; \text{ZO}_4 = (\text{SiO}_4, \text{H}_4\text{O}_4); \text{Z}_2\text{O}_7 = (\text{SiO}_4) \text{W} = \text{OH, F, O, Cl}$	(Panikorovskii et al. 2017e)

The authors of the first structural description (Warren, Modell 1931) gives the formulae $\text{Ca}_{10}\text{Al}_4(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_4$, which did not take into account the half-occupied positions X4 and Y1, the associated channel position O10, as well as some other oxygen positions. After 50 years, a new version of the vesuvianite formulae was proposed (Hoisch 1985; Valley et al. 1985): $\text{Ca}_{19}\text{Mg}_2\text{Al}_{11}\text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{O})(\text{OH,F})$, which with minor changes existed until recent studies (Groat et al. 1992a; Armbruster, Gnos 2000b; Galuskin et al. 2007b; Panikorovskii et al. 2017d). However, the discovery of new members of the VGM necessitates the development of a full-fledged nomenclature for this group (Aksenov et al. 2016), since the vesuvianite formula in its current form corresponds to several VGM species.

1.3.2. Chemical variations

The wide variability of the chemical composition of VGM often observed even for major components, which is often an obstacle to their identification by chemical composition. According to S.M. Kurbatov (Kurbatov 1948), this is also the difficulty to express the composition of the vesuvianite with a single general formula. In a review on vesuvianite chemistry (Groat et al. 1992a), it was noted that deviations from the 19Ca / 18Si ratio are most characteristic of samples with a significant boron content. Therefore, (Groat et al. 1994b) proposed a calculation of a boron-containing vesuvianite (wiluite) formula with rationing for 19 calcium atoms and affinity elements for it, whereas for the rest of the group it is assumed that there are 50 cations in the formula.

The presence of Si-deficient vesuvianite variety (Galuskin et al. 2003b, 2007b; Galuskin 2005; Ohkawa et al. 2009; Panikorovskii et al. 2016) and its relatively widespread occurrence in nature preclude the possibility of calculating the VGM chemical formula based on 18 Si atoms. A possible way of calculating the formula ration for 13 Y atoms (Al, Mg, Fe, Ti, Mn, Cr, Cu, etc.) is

not always satisfactory due to presence of Al (up to 0.6 coefficients in the formula) in the *T1* position of many high-temperature samples. VGM (Groat et al. 1994b, 1994a; Gnos, Armbruster 2006; Panikorovskii et al. 2017e). The calculation for 147 charges also gives an unsatisfactory result, since the total charge of cations in wiluite and VGM close to it varies within $152^+–157^+$ (Panikorovskii et al. 2017e). Since in some cases the total content of Na, Sr, Bi, Pb, Sb, K, and *REE* is quite significant (Figure 14), the most optimal was the calculation of the formula normalized to the 19 atoms in *X* sites used in this work.

Vesuvianite-group minerals include more than 30 elements of the periodic table into the composition. Information on their contents, is given below in accordance with their distribution in the structure of VGM by groups of positions *X*, *Y*, *Z*, *T* and *W*. According to their occurrence, the components are conventionally divided on the *major* and *minor*.

X-sites

The main *major* component at *X* sites is calcium (Groat et al. 1992a). The minimal CaO content observed in the *REE*-enriched VGM from the skarnoids of the Kovdor massif (see Figure 10F): 19.9 wt. % or 14.2 *apfu*, which is slightly less than in the *REE*-containing vesuvianite from San Benito (USA) with 17 wt. % REE_2O_3 (Fitzgerald et al. 1987). The highest CaO content noted in the work (Курбаров 1946) is 37.30 wt. % or 19.3 *apfu*, which corresponds to the normal content of 19 *apfu*, taking into account the possible error of analytical measurements.

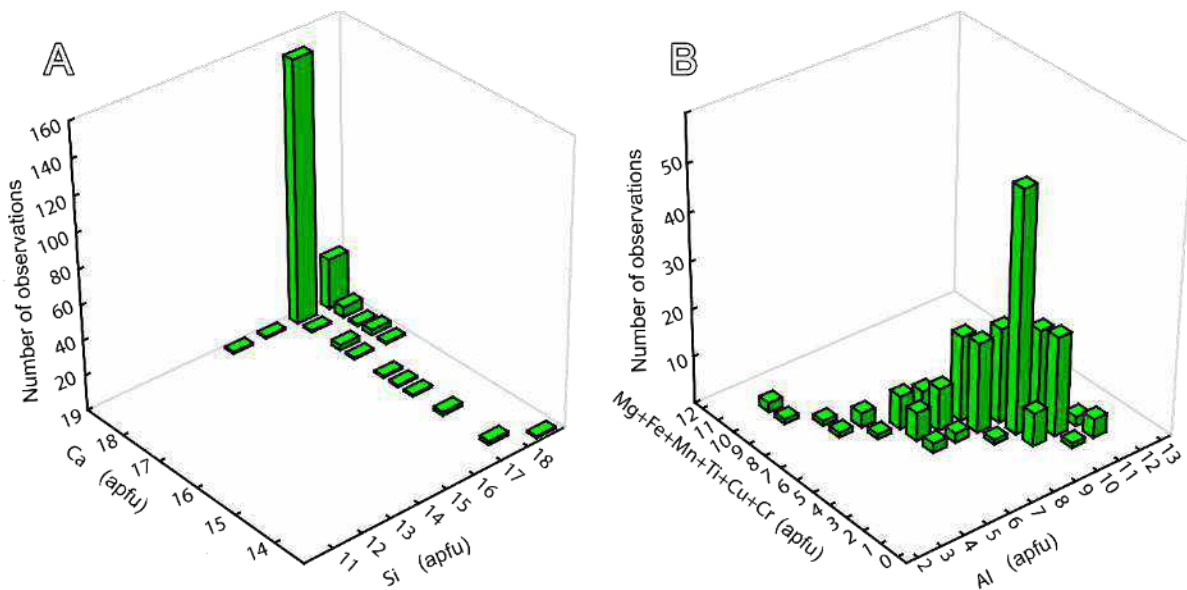


Figure 14. Distribution of Si and Ca content (A) and sum of major *Y*-components and Al (B) in VGM.

In terms of total content not exceeding the amount of Ca considered *minor* components: there are large cations with an effective ionic radius $R_{\text{ef}} > 1.06 \text{ \AA}$: REE^{3+} , Sr^{2+} , Na^+ , K^+ , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+} , U^{4+} , Th^{4+} . The most significant values reach the content: $REE_2O_3 - 20.57 \text{ wt. \%}$ (Crook, Oswald 1979), $Sb_2O_3 - 21.21 \text{ wt. \%}$ (Pan & Fleet, 1992) and $Bi_2O_3 - 20.42 \text{ wt. \%}$ (Hålenius et al. 2013). The maximum content of Na_2O in VGM is relatively small - 1.49 wt. \% (Nyunt et al. 2009), which corresponds to 1.41 apfu . Taking into account the selective incorporation of Na into the VGM structure, in the case where Na content exceeding 1.50 apfu , the compound will correspond to the “natrovesuvianite” (Panikorovskii et al. 2016c).

Y-sites

The *major* components in the Y sites with coordination of 5-6 are Al, Mg, Fe, and Ti (Figure 15). The content of Al_2O_3 varies from 4.33 wt. \% , or 3.11 apfu Al, for REE -bearing vesuvianite from the Kovdor massif, up to 21.62 wt. \% (Panikorovskii et al. 2017a) or 12.02 apfu Al, for an alumovesuvianite from Asbestos, Canada (Fitzgerald et al. 1986b). Apparently, this is the limiting content of this element in the VGM, as evidenced by the Q-normal nature of its distribution (Figure 15A). The average value of the aluminum content, according to our data, is 9.6 apfu and coincides with that given in the work (Groat et al. 1992a).

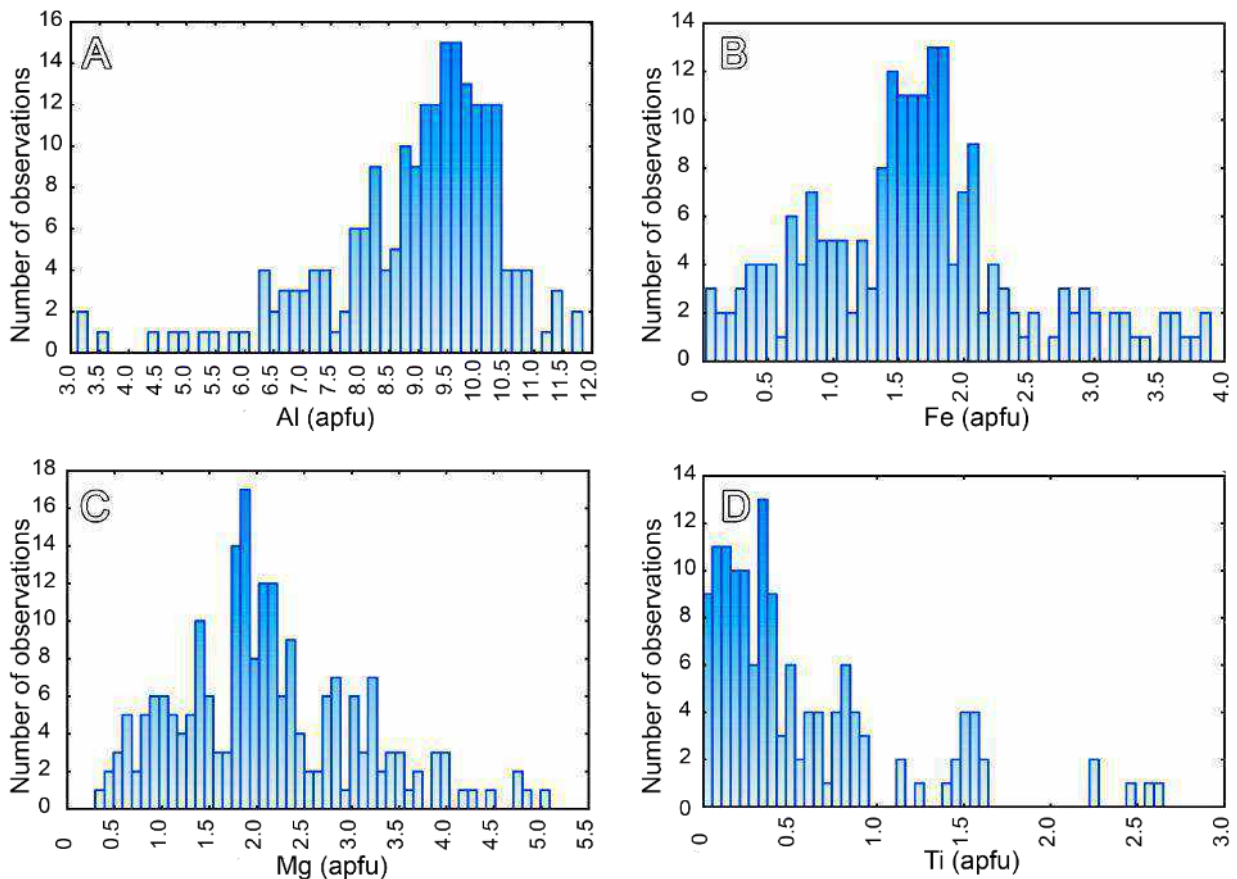


Figure 15. Histograms of Al (A), Fe (B), Mg (C) and Ti (D) content in VGM.

The most significant content of iron (up to 10.85 wt.% FeO or 4.66 *apfu* Fe) is noted for As-containing vesuvianite from skarn Nedvedice, Czech Republic (Groat et al. 2013). The minimal values (0.04–0.40 wt.% FeO) were recorded for low-temperature VGM, in particular, for alumovesuvianite and magnesiovesuvianite (Panikorovskii et al. 2017a, 2017c). The average Fe content in VGM is 1.80 *apfu* and distributed according to the normal law (Figure 15B). The ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ varies in wide range inversely proportional to the magnesium content (Rusakov et al. 2006): divalent iron cations predominate in the reducing medium and crystallize Fe-enriched VGM, ferric cations predominate in an oxidizing environment and Mg-enriched vesuvianite are formed with a high content of Fe^{3+} . The possibility of entering a small part of Fe^{2+} in the X position of the VGM is assumed (Manning, Tricker 1975; Karwowski et al. 1996; Groat et al. 2013).

Magnesium is always present in the vesuvianite composition, in contrast to the similar grossular-andradite-uvarovite series, which usually allows to confidently distinguishing them. The distribution of magnesium corresponds to a lognormal law with a minimum of 0.91 wt. % MgO or 0.68 *apfu* Mg in vesuvianite from the Franklin, USA (Groat et al. 1992a), maximum 6.65 wt. % MgO or 5.05 *apfu* Mg in Wiluite from the bank of Wiluy River (Galuskin 2005) and an average content of 2.0 *apfu* (Figure 15C).

The amount of titanium in vesuvianite composition depends on the type of host rocks: the associated with granitic rocks VGM practically do not contain titanium, and its maximum content is 5.85 wt. % TiO_2 or 2.2 *apfu* Ti was recorded in vesuvianite from an Alpine type core in Alchuri, Pakistan. Unlike other *major* Y-group cations, titanium cannot occupy the Y1 tetragonal pyramid site (Aksenov et al. 2016).

The most common *minor* cations of the Y-group of sites are Cu^{2+} , Cr^{3+} and $\text{Mn}^{3+/2+}$, which content reaches the highest values 2.72 wt. % of CuO, 2.31 wt. % of Cr_2O_3 and 14.34 wt. % of MnO in cyprine from Wessels, RSA (Panikorovskii et al. 2017b), vesuvianite from a hydrothermal vein in the chromites of the Monetnaya Dacha, Urals (Kurbatov 1946) and manganvesuvianite from the manganese deposit N'chwaning II, RSA (Armbruster, Gnos 2000c). Vesuvianite from Franklin skarns, USA contains up to 2.35 wt. % ZnO (Groat et al. 1992a).

Z-sites

For the long time only Si considered as a *major* component in tetrahedral Z positions (Hoisch 1985; Allen, Burnham 1992; Groat et al. 1992a). Its content usually varies within narrow limits from 36.5 to 37.5 wt. %, and the maximum value is 37.97 wt. % (Weibull 1896). Recent works (Armbruster, Gnos 2000c; Galuskin et al. 2003b, 2007b; Ohkawa et al. 2009; Panikorovskii et al.

2016) described samples with a significant Si deficiency (up to 32.02 wt.% SiO₂ or 15.4 *apfu* Si), the charge disbalance compensated by (H₄O₄)⁴⁻ cluster (a *minor* component). According to the data (Groat et al. 2013), As³⁺ can also be incorporated into the Z sites (up to 1.78 wt.% As₂O₃), and Al may also incorporated according to our observations (this issue is discussed in more detail in [chapter 4](#)).

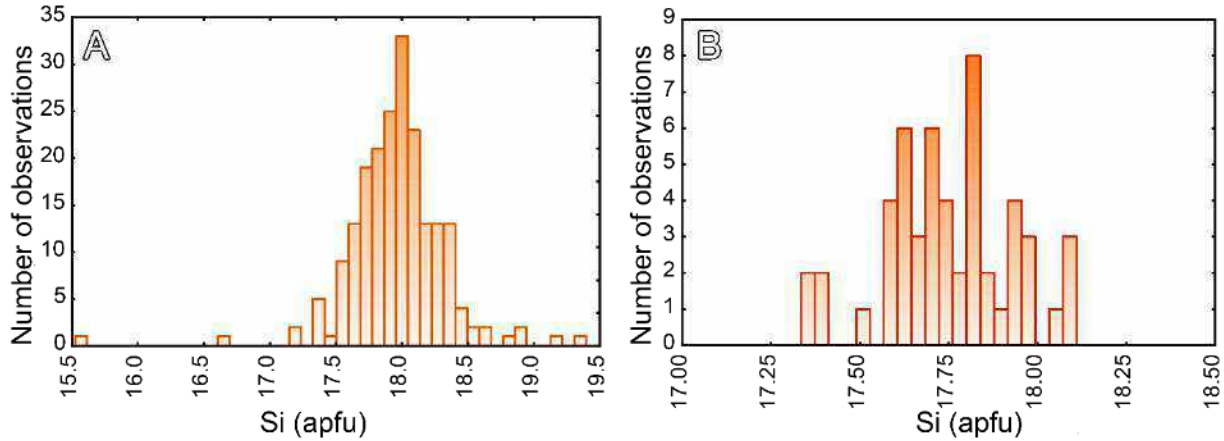


Figure 16. Histogram of Si content in all VGM studied samples (A); only boron-containing VGM (B).

The histogram of silicon content in the VGM corresponds to the Cauchy distribution (Figure 16A) with a sharp narrow maximum at 18 *apfu* on a fairly broad basis. In boron-containing VGM, the average Si content is equal to 17.80 *apfu* (Figure 16B), which is probably due to partial compensation of the excess positive charge resulting from the introduction of boron by replacing the corresponding part of Si⁴⁺ with Al³⁺ in tetrahedra (Groat et al. 1992a; Our data). The amount of silicon in some analyzes differs greatly from 18 *apfu* in the lower direction, correspond to altered (metamict or hydrated) samples.

T-sites

The *major* components in the additional T sites (T1 - tetrahedral and T2 - triangular) are B or Al, which replaces the protons of the hydroxyl group, or remain vacant. In Wiluite (Galuskin 2005), the total boron content can reach 5.00 wt. % B₂O₃ or B 4.2 *apfu*. Chemical analysis of boron-containing VGM (Figure 17A) usually captures significantly less boron than single-crystal X-ray analysis (Figure 17B) due to the partial incorporation of aluminum in T1 position (Groat et al. 1994a, 1996; Panikorovskii et al. 2017e). Sulfur and carbonate are *minor* elements in the triangular T2 positions (the latter found by us in a REE-Ti-enriched vesuvianite from the skarnoids of the Kovdor massif).

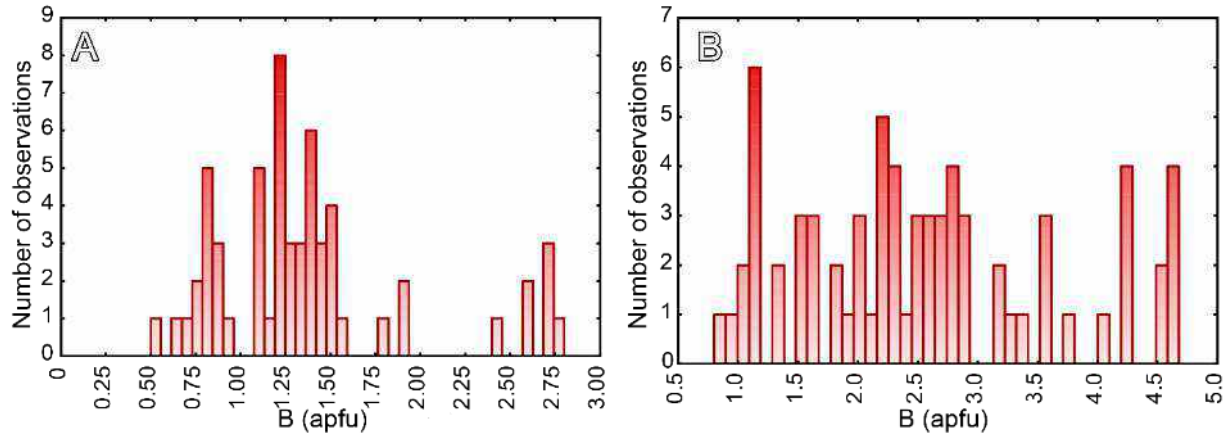


Figure 17. Histograms of B content in VGM according to chemical (A) and single-crystal XRD (B) data.

W-sites

In most VGM samples *W*-sites occupied exclusively by hydroxyl ions (Figure 18A). The maximum content of (OH)-groups in the vesuvianite-group minerals is 5.69 wt. % of H₂O or 18.2 *apfu* (OH) - achieved by filling additional positions of the H atoms, which replaces silicon according to the substitution Si⁴⁺ ↔ 4H⁺ scheme (Galuskin et al. 2003b). Besides the (OH) - groups, another *major* component is fluorine, the occurrence of which in the structure of the fluorvesuvianite from the Pitkäranta skarns, Karelia, Russia up to 4.60 wt. % or 7.2 *apfu* causes a decrease in the water content to 0.5 wt. % or 1.7 *apfu* (OH) (Britvin et al. 2003).

In addition, the low H₂O content in the chemical composition of the VGM (less than 1 wt.%) can be associated with a significant boron content (Groat 1988; Panikorovskii et al. 2017e). The *minor* component at *W*-sites is the chlorine anion. The maximum chlorine content of 1.20 wt. % or 1.0 *apfu* recorded in the crusts of the late vesuvianite on wiluite crystals (Galuskin 2005). The average total amount of OH, F, and Cl in the VGM, with the exception of their silica-deficient and boron-containing varieties, is 9.0 *apfu* (Figure 18B)

The problems with VGM formula calculating arises from chemical composition variations (Table 3), which in turn are the result of complex substitution schemes that plays a significant role in the crystal chemistry of this group of minerals. The role of beryllium and sulfur in the structure of VGM remains unstudied at this point (Groat et al. 1992a); also, the deficiency of silicon in its *REE*-variety is not explained. These issues discussed in more detail in [chapter 4](#).

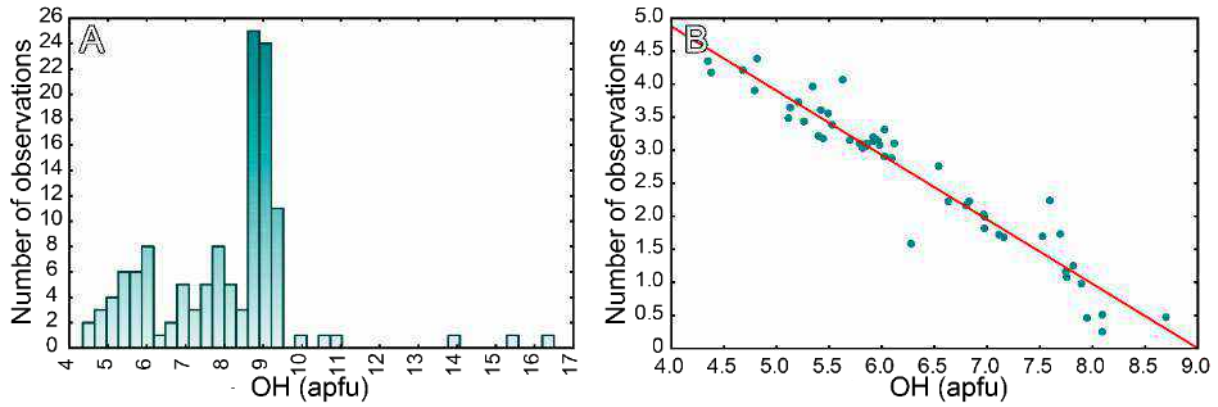


Figure 18. Histogram of the OH content (A) and dependence of the total content F and Cl from OH content in VGM without boron and silicon deficiency (B).

Table 3. Content different elements in VGM in oxides.

Component	Wt. %	Reference
SiO ₂	32.02–37.97	(Weibull 1896; Galuskin et al. 2003b)
Al ₂ O ₃	4.33–21.62	(Our data; Fitzgerald et al. 1986)
TiO ₂	up to 5.85	(Aksenov et al. 2016)
MgO	0.91–6.65	(Groat et al. 1992a; Galuskin 2005)
MnO	up to 14.34	(Armbruster, Gnos 2000c)
FeO	0.04–10.85	(Groat et al. 2013; Panikorovskii et al. 2017c)
Cr ₂ O ₃	up to 2.31	(Kurbatov 1946)
CaO	19.90–37.30	(Our data, Kurbatov, 1946)
Na ₂ O	up to 1.49	(Nyunt et al. 2009)
BeO	up to 9.20	(Palache, Bauer 1931)
H ₂ O	0.50–5.69	(Britvin et al. 2003; Galuskin et al. 2003b)
Bi ₂ O ₃	up to 20.42	(Hålenius et al. 2013)
PbO	up to 2.06	(Groat et al. 1992a)
As ₂ O ₅	up to 1.78	(Groat et al. 2013)
Sb ₂ O ₃	up to 21.21	(Pan, Fleet 1992)
CuO	up to 2.72	(Panikorovskii et al. 2017b)
ZnO	up to 2.35	(Groat et al. 1992a)
F	up to 4.60	(Britvin et al. 2003)
Cl	up to 2.40	(Galuskin et al. 2005)
K ₂ O	up to 0.66	(Vogel 1887)
REE	up to 20.57	(Crook, Oswald 1979)
UO ₂	up to 0.84	(Himmelberg, Miller 1980)
B ₂ O ₃	up to 5.00	(Galuskin 2005)
ThO ₂	up to 2.90	(Our data)
CO ₂	up to 0.50	(Groat et al. 1992a)
SO ₃	up to 0.35	(Groat et al. 1992a)

1.3.3. Chemical substitutions

In addition to the common schemes of iso- and heterovalent substitutions, there are found some complex structural schemes of substitution in the VGM. A striking example of complex

substitution is the introduction of boron into the wiluite structure. According to V.B. Belinskiy (Belinskiy 1985), boron replaces silicon according to the scheme $[\text{BO}_4] \leftrightarrow [\text{SiO}_4]$. As it was later shown (Groat et al. 1994b, 1996, 1998) amount of boron in chemical analyzes does not depend on the amount of silicon, and boron atoms incorporates into the structure according to the following schemes: $T^{\text{T1}}\text{B} + {}^{\text{Y}}\text{Mg}^2 + 2^{\text{W}}\text{O} \leftrightarrow T^{\text{T1}}\square + {}^{\text{Y}}\text{Al} + 2^{\text{W}}(\text{OH})$ и $T^{\text{T2}}\text{B} + 2^{\text{W}}\text{O} \leftrightarrow T^{\text{T2}}\square + {}^{\text{W}}(\text{OH})$. Thus, the boron atoms occupy additional sites *T1* and *T2* (vacant sites in B-free VGM) in the triangular and tetrahedral coordination, respectively. These studies made possible to distinguish wiluite as a separate mineral species (Groat et al. 1998).

Special attention to the occupancy of positions located in the channels of the structure and cation-ordering schemes is given in the works (Ohkawa et al. 1992; Ohkawa 1994; Armbruster, Gnos 2000a; Armbruster et al. 2002). Mainly, they showed a variety of cations included in the square-pyramidal position, approved manganvesuvianite (Armbruster et al. 2002). A comprehensive study of iron-free vesuvianite (Panikorovskii et al. 2017a, 2017c) allowed us to describe alumovesuvianite and magnesiovesuvianite. A high-copper vesuvianite study led to the description of cyprine (Panikorovskii et al. 2017b).

Results presented in the works (Henmi et al. 1994; Armbruster, Gnos 2000a; Galuskin et al. 2003b, 2007b; Ohkawa et al. 2009), confirmed the possibility of substitution $\text{SiO}_4^{4-} \leftrightarrow \text{H}_4\text{O}_4^{4-}$ scheme common in garnets and vesuvianite, first considered in the work (Allen, Burnham 1992).

The role of F and Cl in the vesuvianite formula was discussed in detail in (Groat et al. 1992b; Britvin et al. 2003; Galuskin et al. 2005), which lead to a description of fluorvesuvianite. In addition to those listed above, other significant substitution schemes, described in detail in [section 4.1](#).

1.3.4. Crystal structure

The first hypothesis about vesuvianite crystal structure was proposed forward before the advent of single-crystal XRD analysis (Clarke 1895), in this model vesuvianite was referred to the general type of sorosilicates with aluminum. Attempts to determine the structural formula of the vesuvianite continued in the works (Sjögren 1895; Jannasch, Weingarten 1896; Weibull 1896), until the first successful description of the vesuvianite structure (Warren, Modell 1931) and even some time after it (Machatschki 1932; Kurbatov 1946). In this context, it should be noted that the mineralogist F. Machatschki calculate a more accurate formula of this mineral than the crystallographers B. Warren and D. Modell based on their of structural data. The merits of the latter are not only the structural model of the vesuvianite (Figure 19A), but also the selection of one-dimensional modules fragments of the structure of grossular in it. These authors paid special

attention to the role of Si_2O_7 -groups in the structure of the vesuvianite, which was previously considered as soroosilicate (Jannasch, Weingarten 1896; Weibull 1896).

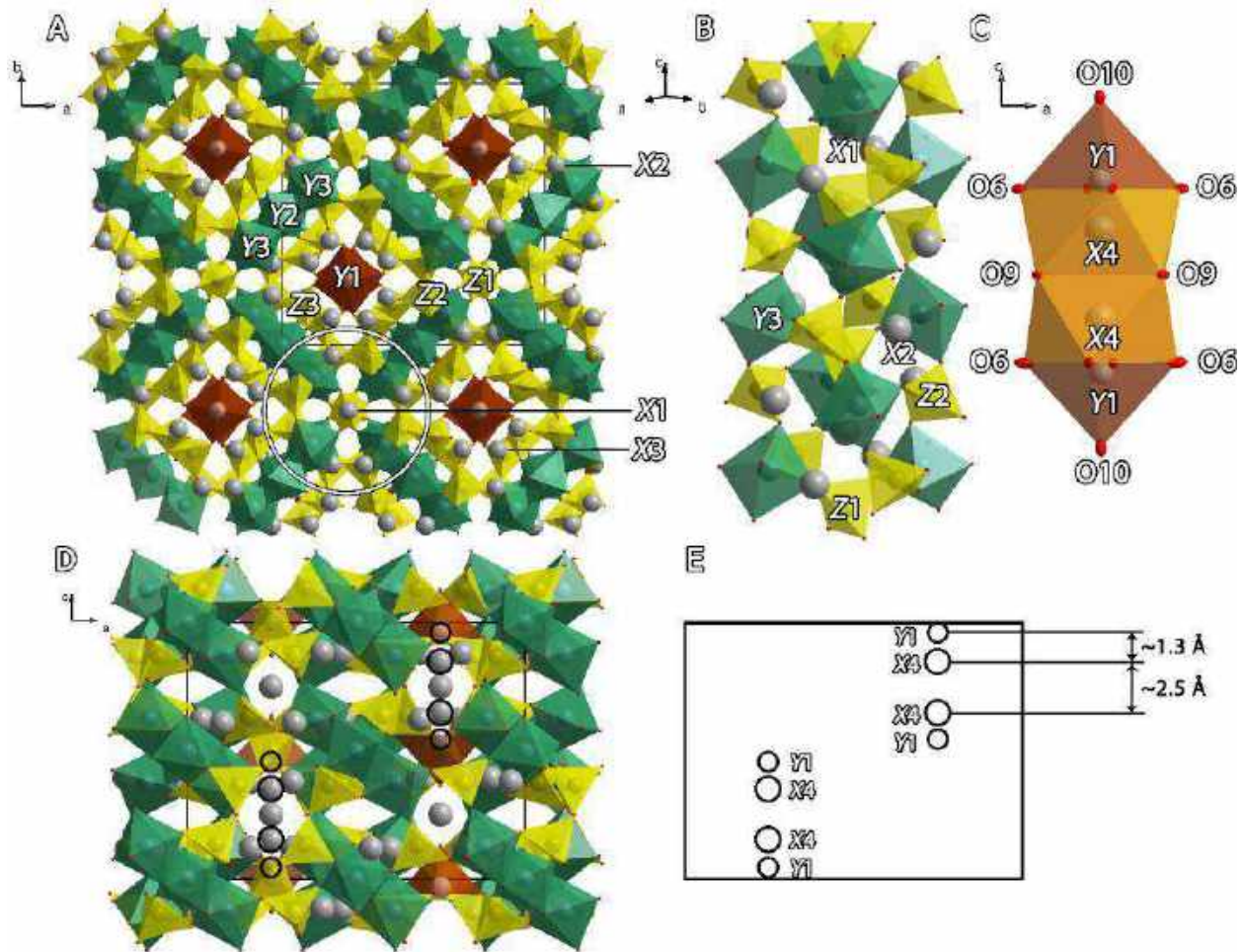


Figure 19. The crystal structure of vesuvianite: a common projection along the c axis (A); the grossular module marked by a circle in fig. 17A (B); sequence of positions with incomplete population $Y1-X4-X4-Y1$ (C); the projection along the a axis with half-populated $Y1$ and $X4$ sites(D); arrangement of sites with incomplete occupancy in the unit cell (E).

According to modern concepts, the crystal structure of the VGM consists of the modules of the grossular structure (Figure 19B), situated along $[001]$ (the vesuvianite parameter c coincides with the edge cell parameter of the grossular $\sim 11.80 \text{ \AA}$) and the combined Si_2O_7 nesosilicate groups in the heteropolyhedral framework, in which channels situated half-populated (in the structural model for the space group $P4/nnc$) $Y1$ and $X4$ psites (Figure 19C). The cationic positions located in the channels of the structure are in the $Y1-X4-X4-Y1$ sequence so that the interatomic distances $Y1-X4$, $Y1-X4$ and $X4-X4$ are less than 1.3, 1.3 and 2.5 Å , respectively (Figure 19D) .

Modular character of the vesuvianite structure largely determines its properties, for example, in the work (Panikorovskii et al. 2014) given information on regular intergrowths of grossular and wiluite associated with the location of garnet modules in the vesuvianite structure. Incorporation of Na^+ and (H_4O_4) -groups into the vesuvianite structure (Panikorovskii et al. 2016d, 2016c),

respectively, into the $X1$, $X4$ and $Z1$, $Z2$ sites also due to the modular character of the VGM structure.

1.3.5. Polyhedral deformations

The most significant variability of cation substitutions in the vesuvianite structure observed for $Y1$ -square-pyramidal site and $Y2,3$ octahedra. In these sites, polyhedral distortion occur due both lowering overall symmetry, and owing chemical substitutions. Structural distortions of the vesuvianite with $P4nc$ from Bela Ophiolite, Pakistan described by T. Armbruster and E. Gnos (Armbruster, Gnos 2000b). For the octahedral positions of $Y3A$ and $Y3B$ (for $Al2a$ and $Al2b$), characterized by similar scattering factors, there is a significant difference in bond lengths ($\langle Y3A-O \rangle = 1.942 \text{ \AA}$; $\langle Y3B-O \rangle = 1.995 \text{ \AA}$) associated with different populations of magnesium (refined populations are $(Al_{0.906}Fe_{0.094})$ for $Y3A$ and $(Al_{0.63}Mg_{0.25}Fe_{0.12})$ for $Y3B$, respectively). In the structure of the manganvesuvianite (space group $P4/n$), a similar redistribution of Mg^{2+} and Mn^{2+} in the positions of $Y3$ octahedra is observed (Armbruster et al. 2002).

The distortion of the base of the tetragonal pyramid $Y1$ can occur under the Jahn-Teller effect due to the incorporation of Mn^{3+} and Cu^{2+} atoms into the structure of manganvesuvianite and cyprine, respectively (Dyrek et al. 1992; Armbruster et al. 2002; Panikorovskii et al. 2017b). The observed bond lengths in the squares $\langle Mn^{3+}-O \rangle$ and $\langle Cu^{2+}-O \rangle$ were $1.975 (4) \text{ \AA}$ and $2.043 (3) \text{ \AA}$, respectively.

The high degree of ordering cations at the $Y1$ and $X4$ sites leads to appearance of stresses in the structure, compensated by nonequivalent cation redistribution (discussed in detail in [section 4.5](#)) of the divalent cations in the $Y3$ octahedra (Panikorovskii et al. 2017b).

According to (Hålenius et al. 2013) data, incorporation of Bi^{3+} into the largest $X3$ polyhedra (by volume) in the structure is accompanied by splitting this site into two sub-sites that occupied by calcium ($X3$) and bismuth ($X3'$). Also vesuvianite structure may contain splitted $Y1$ five-coordinated site, which can be associated (regardless of symmetry) with the separation of Fe^{2+} and Fe^{3+} (Groat et al. 1992b, 1994b; Rusakov et al. 2006; Aksenov et al. 2016).

1.3.6. Hydrogen positions and bonding system

The presence of two different hydrogen positions in the vesuvianite structure was proposed on the local bond-valence data (Yoshiasa и Matsumoto 1986; Groat et al. 1992a), as well as structural data demonstrate that the hydrogen atoms in the vesuvianite structure are associated with

the O10 and O11 oxygen sites (Coda et al. 1970; Rucklidge et al. 1975). The study of polarized infrared spectra of various vesuvianite samples (Groat et al. 1995b) confirmed the presence of a hydrogen position on the 4-fold axis in the structure channels and another hydrogen position in the general position. The exact coordinates of hydrogen sites in the structure of low-symmetry (space group $P4/n$) and high-symmetry (space group $P4/nnc$) vesuvianite and its boron-containing species were determined using neutron diffraction in works (Groat et al. 1996; Pavese et al. 1998; Lager et al. 1999).

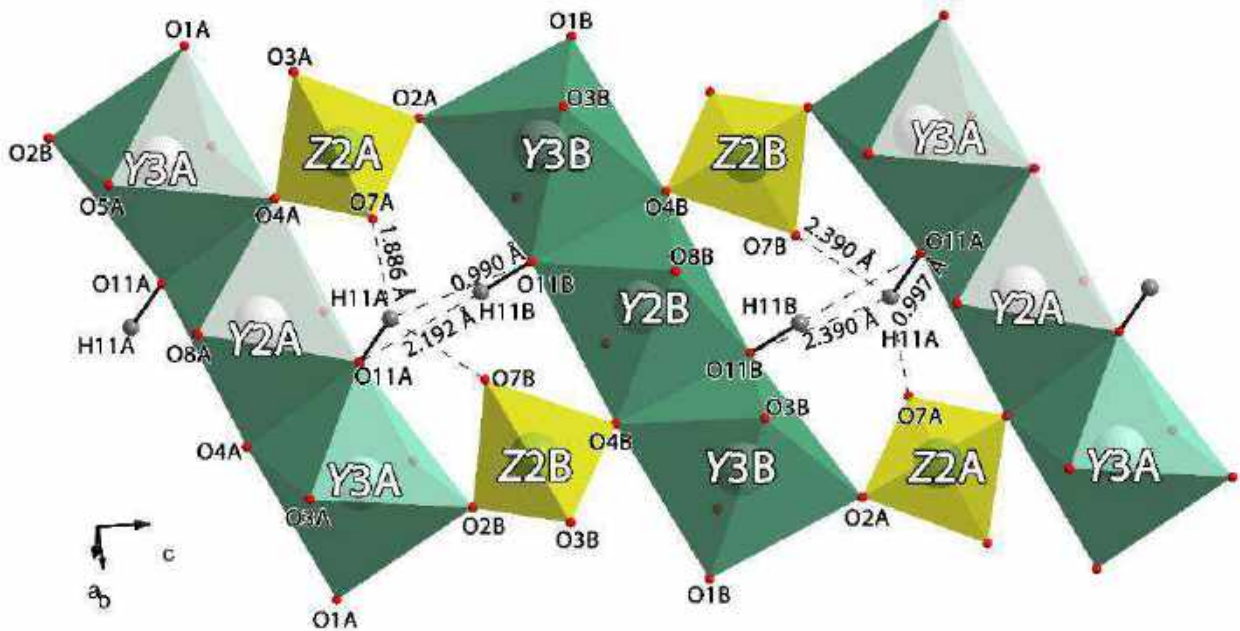


Figure 20. Local arrangement of H1 atoms (H11A, B) and the scheme of hydrogen contacts and bonds in the crystal structure of aluminovesuvianite.

The H1 (H11) site located with the distance of 1.02 Å from the O11 oxygen atom, which associated with the $Y2$ and $Y3$ octahedral sites, and at the distance of 2.42 and 2.62 Å from the O7 and O11 atoms, respectively (Lager et al. 1999). This arrangement leads to a hydrogen bond bifurcation in the structure of a highly symmetric vesuvianite and non-equivalence of the $H1a$ (H11A) and $H1b$ (H11B) positions in the $P4/n$ (Figure 20) and $P4nc$ structural models (Ohkawa et al. 1992, 2009; Pavese et al. 1998; Armbruster, Gnos 2000c; Galuskin 2005; Кривовичев и др. 2013; Паникоровский и др. 2016c; Чуканов и др. 2018). The geometrical parameters of hydrogen bonds in the structure of aluminovesuvianite ($P4/n$) and vesuvianite from the Karmankul'skii cordon ($P4nc$) are given in table 4.

The hydrogen atom H2 (H10) site located on the 4-fold axes in the structural channels and coordinates oxygen (O10), forming the hydrogen bond $O10-H2 \cdots O10$ (Figure 21). In the structure of a high-symmetry vesuvianite, the position of the proton is located at the distance of 0.99 Å from oxygen O10 and is half populated. In the interpretation of different authors, the position of H2 in

the structure of low-symmetry VGM differently located. For example, in the work (Pavese et al. 1998), three proton positions for H2a,b,c, are given for $P4/n$ vesuvianite, while in works (Armbruster, Gnos 2000a; Armbruster et al. 2002; Panikorovskii et al. 2017a, 2017b) only one proton position H2 is given for VGM with symmetry $P4nc$ and $P4/n$.

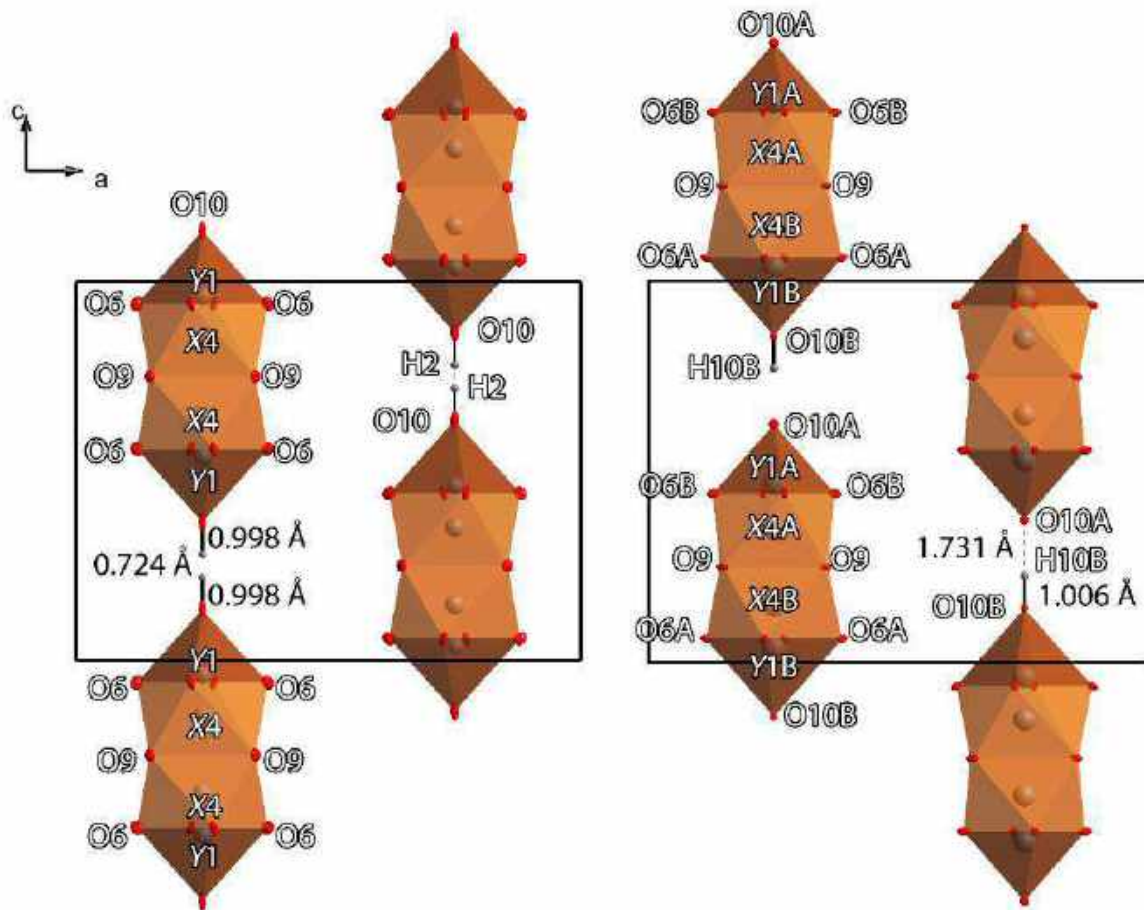


Figure 21. The position of hydrogen atoms H2 (H10A, B) on the 4-fold axis and the geometry of hydrogen bonds in the $P4/nnc$ crystal structure of the vesuvianite with 50% occupancy of the H2 position, left on (Lager et al. 1999) and $P4/n$ alumovesuvianite, on the right (Panikorovskii et al. 2017a).

Table 4. Geometric parameters of hydrogen-bonding system in the structure of alumovesuvianite ($P4/n$) and vesuvianite from the Karmankul'skii cordon ($P4nc$) according to (Паникоровский и др. 2016c; Panikorovskii et al. 2017a).

D–H(Å)	H···A(Å)	D···A(Å)	∠(DHA)	Bond	Mineral
1.18(10)	1.55(10)	2.739(7)	180.00	O10B–H10B...O10A	alumovesuvianite
0.99(2)	1.90(6)	2.747(3)	142(7)	O11A–H11A...O7A	alumovesuvianite
0.99(2)	2.18(5)	3.059(3)	147(7)	O11B–H11B...O11A	alumovesuvianite
1.04(5)	1.74(8)	2.784(7)	180.00	O10B–H10B...O10A	vesuvianite
0.87(2)	2.25(4)	3.059(4)	153(6)	O11A–H11A...O11B	vesuvianite
1.00(2)	1.83(5)	2.731(3)	148(6)	O11B–H11B...O7B	vesuvianite
1.00(2)	2.37(5)	2.981(4)	118(6)	O11B–H11B...O7A	vesuvianite

Until recently, it was believed that in vesuvianite structure there are only two hydrogen sites: H1 (11) in the general position and H2 (10) in the channels of the structure. In the works (Galuskin et al. 2003b, 2007b; Galuskin 2005) were studied Si-deficient varieties of vesuvianite, in which the substitution according to the scheme $\text{SiO}_4^{4-} \leftrightarrow \text{H}_4\text{O}_4^{4-}$ accompanied by an increase bond lengths $\langle \text{Zl-O} \rangle$ up to 1.70 Å. Further studies using solid-state NMR on ^1H protons, as well as differential scanning calorimetry (DSC), confirmed the presence of an additional hydrogen position in the structure of Si-deficient vesuvianite (Panikorovskii et al. 2016).

1.3.7. Structural varieties

Since the 19th century, the anomalous optical properties of vesuvianite (Brauns 1883, 1891) have been known, which are associated with local deviations from tetragonal symmetry. D.E. Arem and C.V. Burnham (Arem, Burnham 1969) showed the presence of reflexes that violate the extinction conditions for the space group $P4/nnc$ on the example of several vesuvianite samples from various deposits. The cation ordering in the structure channels of X4 and Y1 sites (Coda et al. 1970) leads to a change the overall symmetry of the mineral according to the following schemes: $P4/nnc \rightarrow P4/n$ (Giuseppetti, Mazzi 1983) or $P4/nnc \rightarrow P4nc$ (Ohkawa et al. 1992). The noncentrosymmetric vesuvianite variety of the ($P4nc$) is extremely rare, and reliable refinements of the structure in this space group are given in only a few papers (Ohkawa et al. 1992; Ohkawa 1994; Armbruster and Gnos 2000a, 2000b; Panikorovskii et al. 2016b).

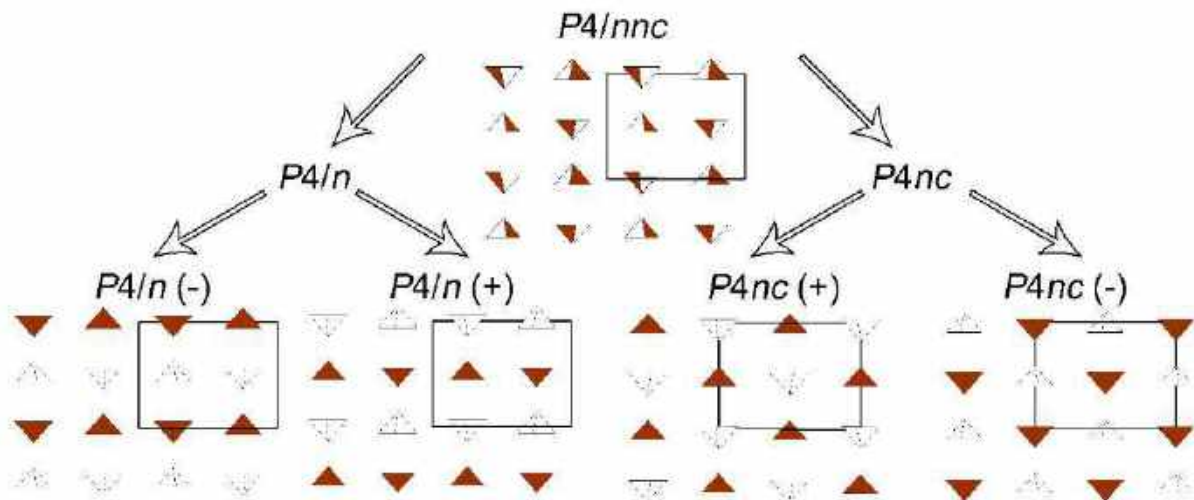


Figure 22. Cation-ordering scheme of Y1(A,B) sites in the space groups $P4/nnc$, $P4/n$ and $P4nc$.

According to the data of American researchers (Allen, Burnham 1992), vesuvianite symmetry determined by its domain structure. A single domain is a group of unit cells with the same symmetry $P4/n(+)$, $P4/n(-)$, $P4nc(+)$ and $P4nc(-)$ (Figure 22). The overall symmetry of the

crystal determined by the size of the individual domains and their quantitative ratio. Table 5 shows possible cases of domain size combinations and their symmetries in nature according to data (Giuseppetti and Mazzi 1983; Allen and Burnham 1992; Ohkawa et al. 1992; Armbruster and Gnos 2000b).

Table 5. General vesuvianite symmetry depending on the size and symmetry of domains encountered in nature.

Domain size	symmetry	ratio	Space group
Большой	$P4/n(+)$, $P4/n(-)$,	each	$P4/n$
Большой	$P4nc(+)$, $P4nc(-)$	each	$P4nc$
Большой	$P4/n(+)$, $P4/n(-)$, $P4nc(+)$, $P4nc(-)$	$P4/n = P4nc$	$P4/nnc^*$
Большой	$P4/n(+)$, $P4/n(-)$, $P4nc(+)$, $P4nc(-)$	$P4/n < P4nc$	$P4nc$
Большой	$P4/n(+)$, $P4/n(-)$, $P4nc(+)$, $P4nc(-)$	$P4nc < P4/n$	$P4/n$
Малый	$P4/n(+)$, $P4/n(-)$, $P4nc(+)$, $P4nc(-)$	$P4/n \approx P4nc$	$P4/nnc$

*The overall $P4/nnc$ symmetry observed instead expected $P\bar{4}$ (Allen 1985; Ohkawa 1994), because $P\bar{4}$ model don't realize at the unite cell level (Galuskin 2005).

If a crystal consists of small-sized domains that randomly located relative to each other (a crystal with a low degree of order), it has the space group $P4/nnc$, and there are no additional glide plane violating reflections (Figure 23A). Crystals with a high degree of ordering can be described by the $P4/n$ or $P4nc$ space groups, which contain additional violating diffraction reflections (Figure 23B,C).

Additional reflections that violating $P4/nnc$ space group are of three types: 1) $hk0$ -type diffraction maxima, where $h + k \neq 2n$; 2a) diffraction maxima of the $0kl$ -type, where $k + l \neq 2n$; 2b) diffraction maxima of the hhl -type, where $l \neq 2n$. The first type of reflexes refers to the n plane, perpendicular to the 4-fold axis, type (2a) refers to the n plane lying in (100), and type (2b) correspond to the c plane lying in (110). The presence of reflections of the first type excludes the space groups $P4/nnc$ and $P4/n$. The presence of reflexes of the second type (2a,b) excludes the space groups $P4/nnc$ and $P4nc$ (Armbruster, Gnos 2000b).

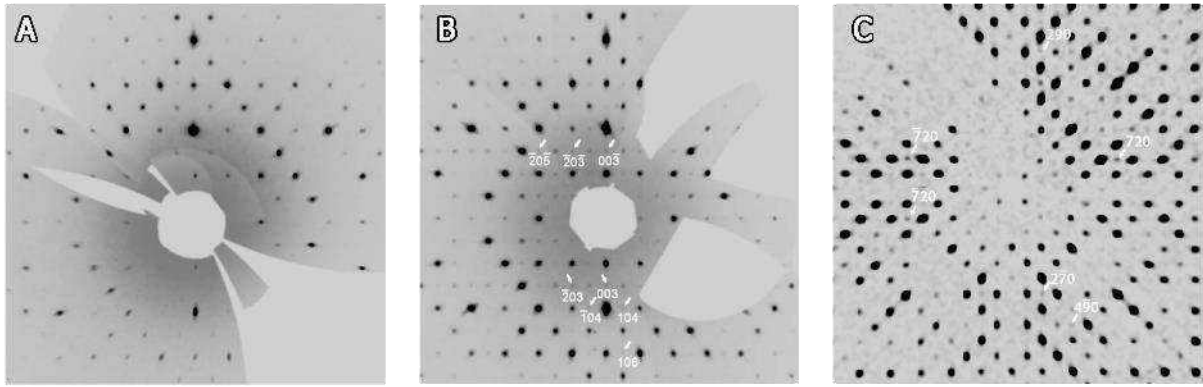


Figure 23. Reconstruction of the reciprocal space sections of VGM with different symmetry: A – section ($h0l$) for wiluite (space group $P4/nnc$, no additional reflexes); B – section ($h0l$) of a low-symmetric boron-containing vesuvianite (space group $P4/n$, reflections $h + l \neq 2n$ are present); C – section ($hk0$) of a vesuvianite from the Karmankul'skii cordon (space group $P4nc$, present reflections $h + k \neq 2n$). Violating reflections for the space group $4/nnc$ indicated by white font.

In the case when large-sized domains with $P4/n$ and $P4nc$ symmetry are present in equal parts (see table 5), reflections of the first and second types will be observed. There domains bigger in size, then the stronger violating reflections. In the case when the domains are described by a non-centrosymmetric group (for example, $P4nc$), vesuvianite crystals have nonlinear optical and piezoelectric properties (Allen, Burnham 1992; Паникоровский и др. 2016с).

The transmission electron microscopy studies of optically anomalous (biaxial) zones in a vesuvianite allowed to assume that the common tetragonal symmetry of the mineral is the result of pseudomerohedral twinning of $P2/n$ symmetry domains (Veblen, Wiechmann 1991; Groat et al. 1995a). Japanese mineralogists (Tanaka et al. 2002) indicate the presence of triclinic growth sectors in a vesuvianite and provide a refinement of the structure of the vesuvianite in the $P2/n$ space group. The presence of reflections that violate tetragonal symmetry on precision single-crystal XRD analysis, combined with the anomalous optical properties of the vesuvianite, allows to conclude that the real symmetry of the mineral corresponds to the space group $P2/n$ or Pn (Groat et al. 1993).

1.3.8. Structural complexity of vesuvianite

A new approach to quantifying the structural complexity of a crystalline substance, as well as the availability of a function to calculate the required parameters in the *TOPOS* software package (Blatov et al. 2000), made it possible to widely use this parameter as a tool for studying the evolution of mineral formation in various systems (Krivovichev 2013; Avdontceva et al. 2015; Grew et al. 2016; Gurzhiy et al. 2016). The presence of various structural modifications of the vesuvianite-group minerals ($P4/nnc$, $P4/n$, $P4nc$), often two or three in one deposit (for example,

in Wiluy, Templeton skarns, and the Kovdor massif), is of considerable interest for practical application of the complexity parameter.

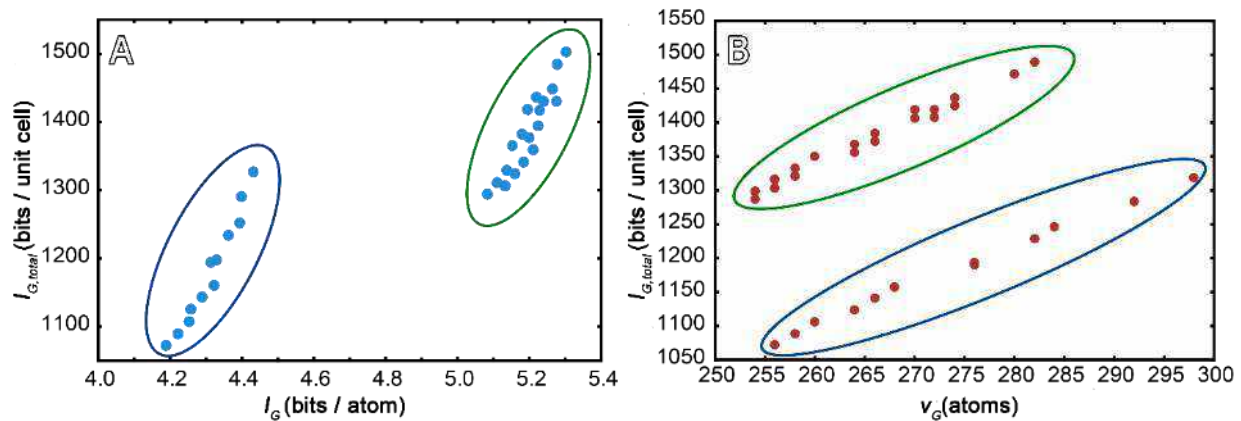


Figure 24. Graphs of the ratio information per unit cell, $I_{G, total}$, to information per atom, I_G (A), and from the number of atoms in the unit cell (B). The points corresponding to samples with $P4/nnc$ symmetry enclosed in a blue oval, with $P4/n$ symmetry and $P4nc$ – in green.

The figurative points of structural complexity for various modifications of VGM ([Appendix 1](#)) fall into two areas (Figure 24), which correspond to the high-symmetry $P4/nnc$ and the low-symmetry $P4/n$ and $P4nc$ mineral species. All high-temperature $P4/nnc$ modifications of the VGM turned out to be structurally simpler than the low-temperature $P4/n$ and $P4nc$ forms. The similarity of the structural complexity for $P4/n$ and $P4nc$ with modifications of the vesuvianite emphasizes their structural proximity, which observed in nature: in samples with a general $P4/n$ symmetry, the $P4nc$ domains are often present, and vice versa (see [section 1.3.5](#)). As a rule, the structural evolution of a vesuvianite at one field occurs in the sequence $P4/nnc \rightarrow P4/n \rightarrow P4n$ (Galuskin 2005; Наши данные), which corresponds to an increase in the structural complexity of the mineral structure with time (decreasing crystallization temperature). Such observations are consistent with the general trend for inorganic crystalline compounds (Krivovichev 2013).

1.4. Vesuvianite as indicator of crystallizing conditions

The relationship of crystal chemistry of various vesuvianite paragenesis with the stability of its structural modifications predetermines the possibility of practical use of the VGM as a geothermometer. The effectiveness of this approach can be demonstrated by the example of multi-stage (re)crystallization of the VGM in the rocks of the Kovdor massif and Wiluy deposits.

1.4.1. Symmetry versus temperature formation

In the work (Allen, Burnham 1992), vesuvianite with $P4/n$ symmetry was maintained at a temperature of $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 50 days, after which its symmetry did not undergo any changes. This fact led to the assumption that the symmetry of the vesuvianite is associated only with crystallization conditions. In this regard, the Swiss mineralogists (Gnos, Armbruster 2006) carried out work to identify patterns between paragenesis and the space group in which vesuvianite crystallizes, on a series of samples from the Swiss and Italian Alps. It turned out that in the zone of granulite metamorphism, the vesuvianite replaced by melilite; $P4/nnc$ modification of the mineral is associated with the amphibolite facies; in the rocks of the greenschist facies, the vesuvianite with $P4/n$ symmetry is widespread, and in the region of least metamorphism, its $P4nc$ modification.

The graph of the dependence VGM symmetry on the conditions of their crystallization (Figure 25) clearly shows a linear trend of a decrease in the symmetry of the mineral with a decrease in the formation temperature of the rock. For high-symmetry VGM samples ($P4/nnc$) the formation temperature is $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P4/n$ modification is formed in the range of $300\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$, and for rocks formed at $<300\text{ }^{\circ}\text{C}$, VGM with space group $P4nc$ are typical.

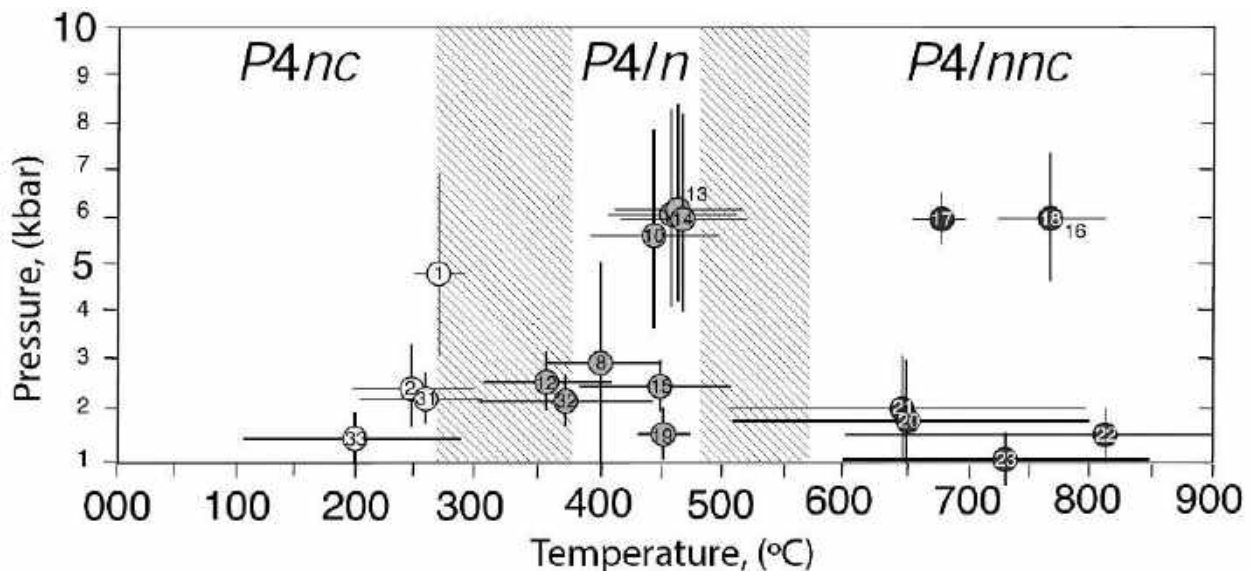


Figure 25. The dependence of the vesuvianite space group on the P – T conditions of rock formation according to (Frey et al. 1999; Gnos, Armbruster 2006).

The correlation between the symmetry and the temperature of the VGM formation fully confirmed by the statistical data on the number of glide plane violating reflections for the space group $P4/nnc$. In low-temperature VGM, the number of violating reflections is higher in order than that of high-temperature samples (Figure 26A). Explanations of the connection between the symmetry of the mineral and the number of glide plane violating reflections (and their types) given in [section 1.3.5](#).

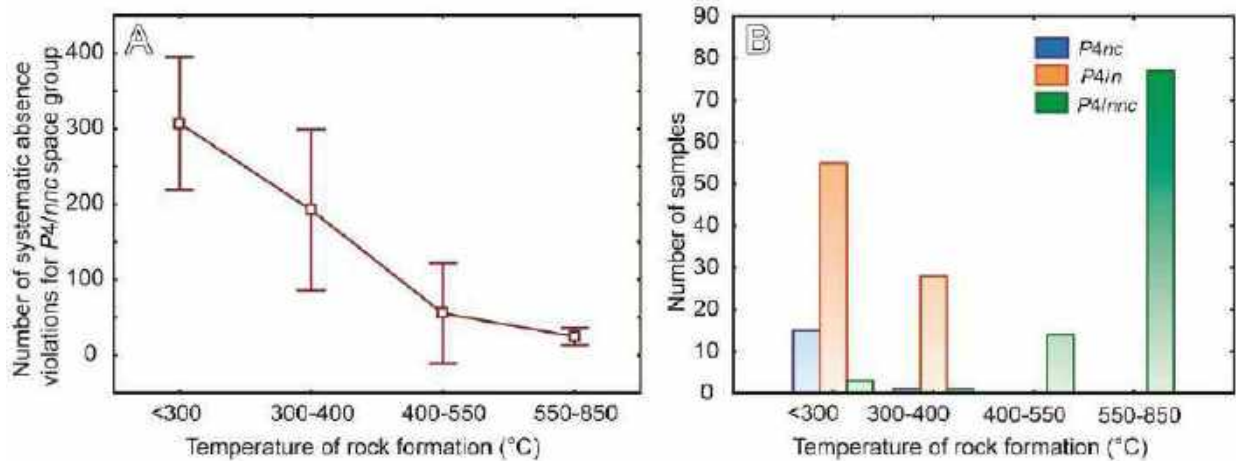


Figure 26. The dependence of the number glide plane violating reflections for the space group $P4/nnc$, on the temperature of formation of the rock (A) and the distribution of samples in space groups depending on the temperature of formation of the rock (B).

Hence the correlation of the VGM space group e from the temperature of its formation (Figure 26B), confirming the correctness of the separation of the VGM into “high” ($P4/nnc$), with the temperature of formation above $400^{\circ}C$, and “low” ($P4/n$ и $P4nc$), crystallization temperature $< 400^{\circ}C$ (Allen, Burnham 1992). The fact of the presence of the VGM with $P4/n$ symmetry only in the rocks formed at temperatures below $300^{\circ}C$ is noteworthy, which allows distinguishing this structural variety as the lowest-temperature VGM modification.

1.4.2. Correlation between chemical composition and temperature of formation

The most important typomorphic VGM feature is the amount of fluorine and/or boron in their composition. According to our data, the content of both components consistently increases with the temperature of formation of the corresponding rock (Figure 27), which confirms the assumptions put forward earlier in the works (Groat et al. 1992b; Borovikova and Kurazhkovskaya 2006).

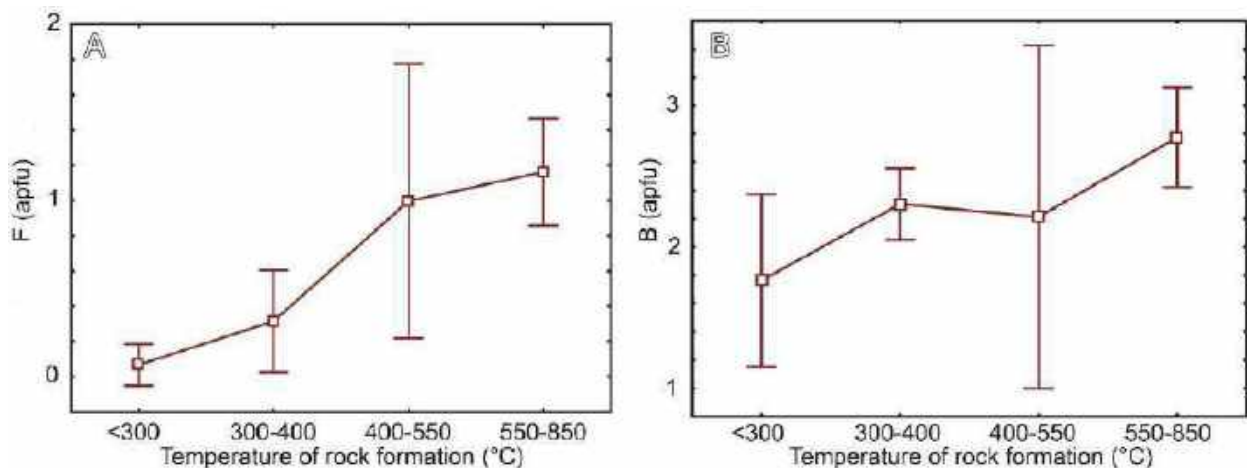


Figure 27. The correlation between the temperature of rock formation and the content of fluorine (A) and boron (B) in the VGM composition.

Indeed, the incorporation of these elements into the mineral structure is accompanied by the replacement of hydrogens in hydroxyl positions (Groat et al. 1992b, 1994b), which is consistent with the general idea of a decrease in the amount of constitutional water with an increase in the crystallization temperature or the degree of metamorphism of the rock.

1.4.3. The relationship of chemical composition and VGM symmetry

In addition to the *major* components (Ca, Si, Al, Mg and Fe), invariably included in the most of VGM, Ti, B, Na and Cr are good indicators of the formation conditions (Figure 28). In particular, relatively high-temperature (550–850 ° C) wiluite and vesuvianite with a significant content of boron (see Figure 28B) from skarns from the Titovskoe borate deposit, Wiluy, Russia, Ariccia, Italy and Templeton in Canada are characterized by the space group $P4/nnc$ (Groat et al. 1992a; Bellatreccia et al. 2005b). Later VGM with a smaller amount of boron often have $P4/n$ and $P4nc$ symmetry (Galuskin 2005).

VGM with significant chromium content, most often associated with low-temperature hydrothermal veins inside chrome ores (Jeffrey mine in Canada, Bazhenovskoe, Klyuchevskoy mine and Monetnaya Dacha in Urals), always have low symmetry $P4/n$ and $P4nc$ (Krivovichev et al. 2013).

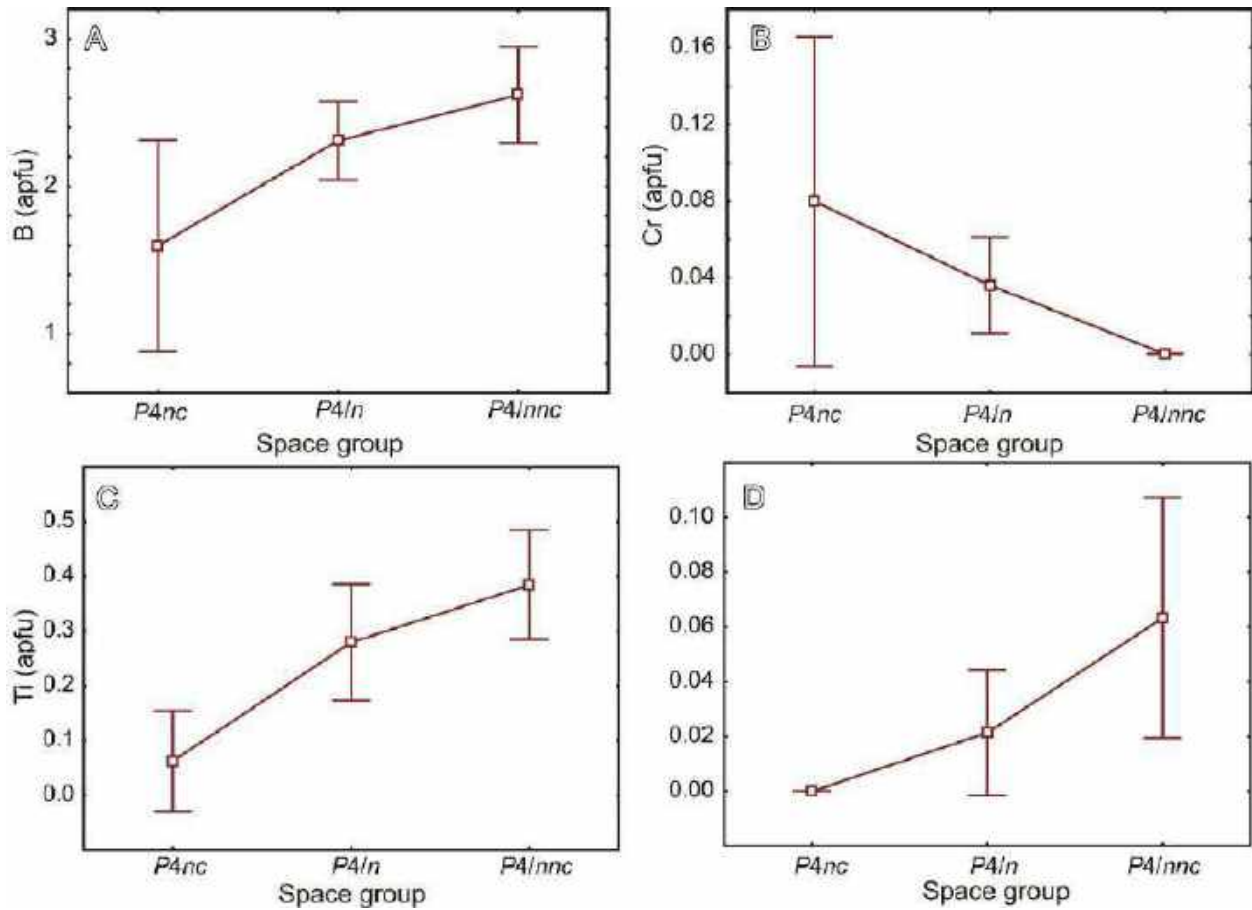


Figure 28. The correlation between the space group and the content of boron of the VGM (A), chromium (B), titanium (C) and sodium (D) in them.

Titanium and sodium are characteristic *minor* components of high-temperature/high-symmetry VGM (Figure 28C,D), and when the temperature decreases, accompanied by the ordering of the structure and composition of the VGM, the latter are self-cleaning from *minor* components, characteristic of most rock-forming minerals of various genesis (Иванюк et al. 2009).

1.4.4. Correlation between unit cell and composition

The first attempt to compare change of chemical composition to a change unit cell parameters (UCP) for vesuvianite-group minerals was made by Lee Groat (Groat et al. 1992a). Two trends are noted in the diagram of UCP values, the first of which corresponds to boron-containing samples (the larger values of parameter a correspond to smaller values of parameter c), the second to samples with no boron in the composition. The increase in the parameter a for all samples coincides with an increase in the Mg content in the VGM and is linearly dependent on the Mg/(Mg+Al) ratio.

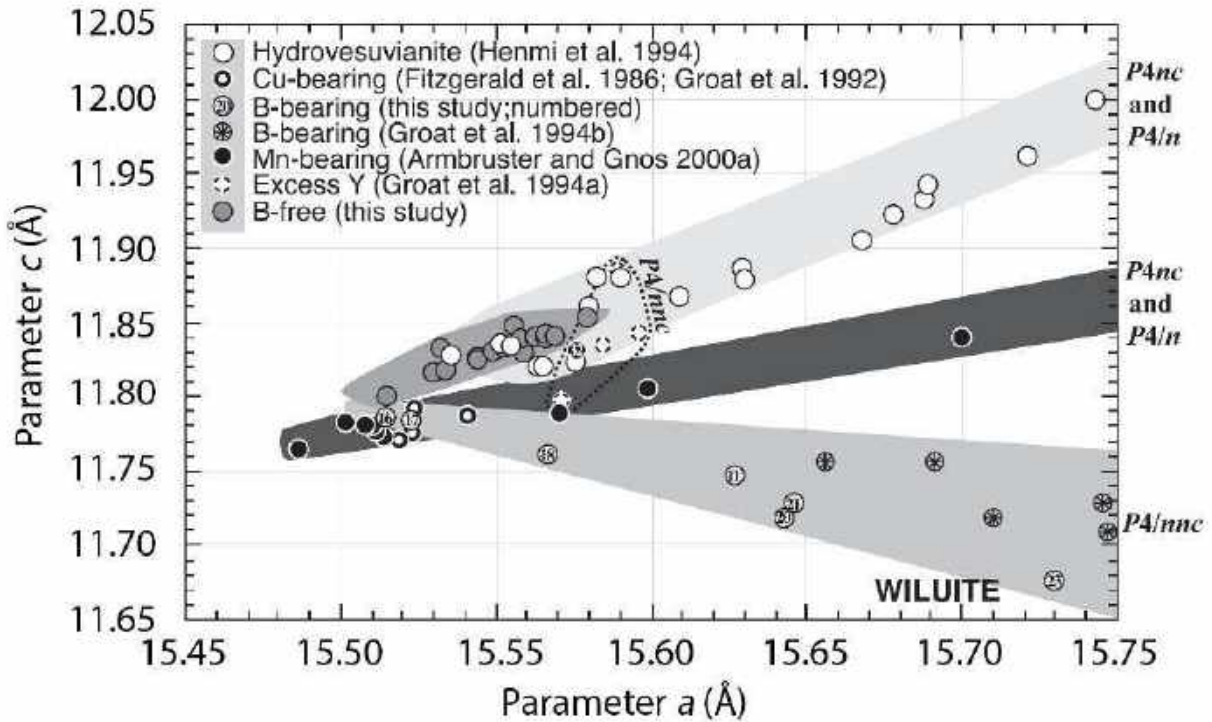


Figure 29. Diagram of dependence unit cell parameters on the chemical composition of the vesuvianite according to (Gnos, Armbruster 2006).

Examining the ratio UCP samples of Wiluite and boron-containing vesuvianite, V.S. Kurazhkovskaya and co-authors (Kurazhkovskaya et al. 2005) have linked the change of their optical sign, and the relationship of parameters a/c with the degree of occupancy the $T1$ site by boron.

E. Gnos and T. Armbruster (Gnos, Armbruster 2006) on the UCP diagram (Figure 29) identified several different trends with partial overlap. Incorporation into vesuvianite structure of titanium according to the ${}^Y\text{Ti}^{4+} + {}^Y\text{M}^{2+} \leftrightarrow 2{}^Y\text{M}^{3+}$ scheme affects to the UCP in the same way as the “hydrogarnet” type substitution $(\text{SiO}_4)^{4-} \leftrightarrow (\text{H}_4\text{O}_4)^{4-}$. To the previously noted trend associated with filling $T1$ and $T2$ positions (Groat et al. 1992a), a “hydro-manganese” trend is added, due to the incorporation of manganese into the vesuvianite structure with simultaneous substitution according to the scheme ${}^{Z1,2}(\text{SiO}_4)^{4-} \leftrightarrow {}^{Z1,2}(\text{H}_4\text{O}_4)^{4-}$.

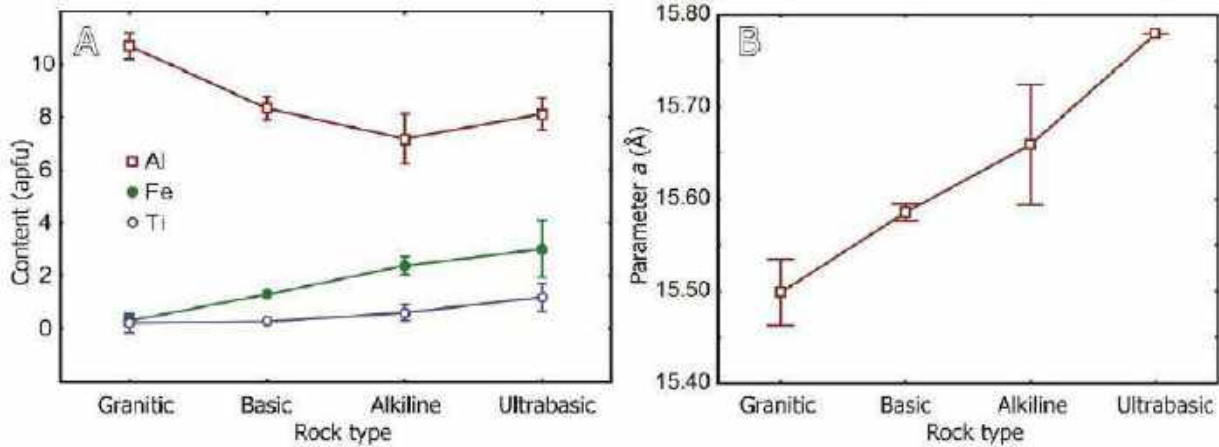


Figure 30. Dependence of Al, Fe, Ti contents (A) and the parameter a (B) in VGM v.s. the type of rock.

If consider the relationship between VGM chemical composition and the type of rocks that include them (Figure 30A), there is a trend towards an increase iron content and titanium in the VGM composition with an increase in the basicity of the rock, as well as the general trend of reducing the aluminum content from acid to the base rocks. A significant increase of UCP in the row from acidic to ultrabasic rocks (Figure 30B) explained by the increase in the share of iron and titanium, the ionic radii of which exceed that of aluminum (Shannon 1976): ${}^{\text{VI}}\text{Al}^{3+}(0.54) < {}^{\text{VI}}\text{Ti}^{4+}(0.61) < {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{3+}(0.65) < {}^{\text{VI}}\text{Fe}^{2+}(0.78) \text{ \AA}$.

1.5. Valence state of iron in VGM of various origin

Iron plays a significant role in VGM crystal chemistry and according to various sources (Manning, Tricker 1975; Tricker, Manning 1979; Tricker et al. 1981; Karwowski et al. 1996; Kraczk, Żabiński 2003; Groat, Evans 2012), can occupy $X3$, $Y1$, $Y2$, $Y3$ and even the tetrahedral positions of Z . Among the works listed above, it is worth mentioning the review by V.S. Rusakov et al. (Rusakov et al. 2006), which investigated 17 Mössbauer spectra of the VGM. The main result of which, in our opinion, is the possibility of the entry of Fe ions exclusively in positions 5 and 6 coordinated. We reanalyze these data; it was found that among VGM with a magnesium content of more than 2 *apfu*, the main part of iron is trivalent (Figure 31). A significant predominance of Fe^{2+} ions over Fe^{3+} is observed only at Mg contents < 1 *apfu*. This confirms the general trend of an increase amount of trivalent iron, together with an increase in the magnesium content of silicates.

The obtained observation may be useful for calculating the VGM formulas. When the content of magnesium is more than 2 *apfu*, all iron can be considered divalent, and at lower magnesium the ratio $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ can be calculated using the empirical formula (Figure 32):

$$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 5.1816 \times \exp(-1.0156 \times \text{Mg}(\text{apfu}))$$

It should be noted that the resulting formula is convenient to use for B-free (<1 *apfu* B) VGM, the chemical formula of which is calculated on 147 charges; the total charge of Y-cations is 37 charges or $(M^{3+})_{11}(M^{2+})_2$, i.e. 2 atoms of M^{2+} per formula.

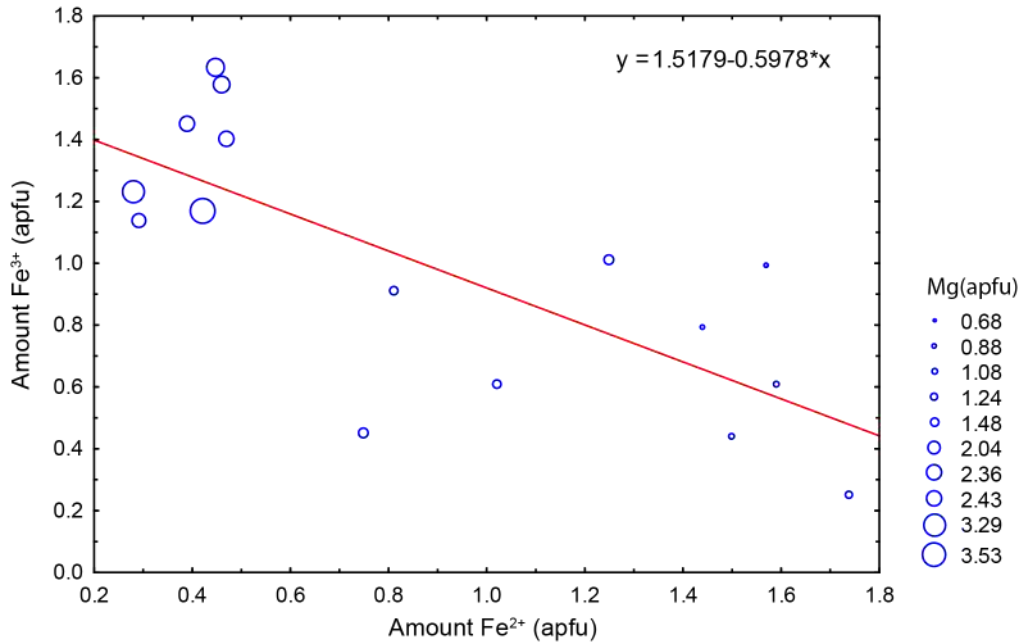


Figure 31. The dependence of the Fe^{3+} from Fe^{2+} content (*apfu*) in the VGM according to the work (Rusakov et al. 2006). Magnesium content shown by various circle sizes.

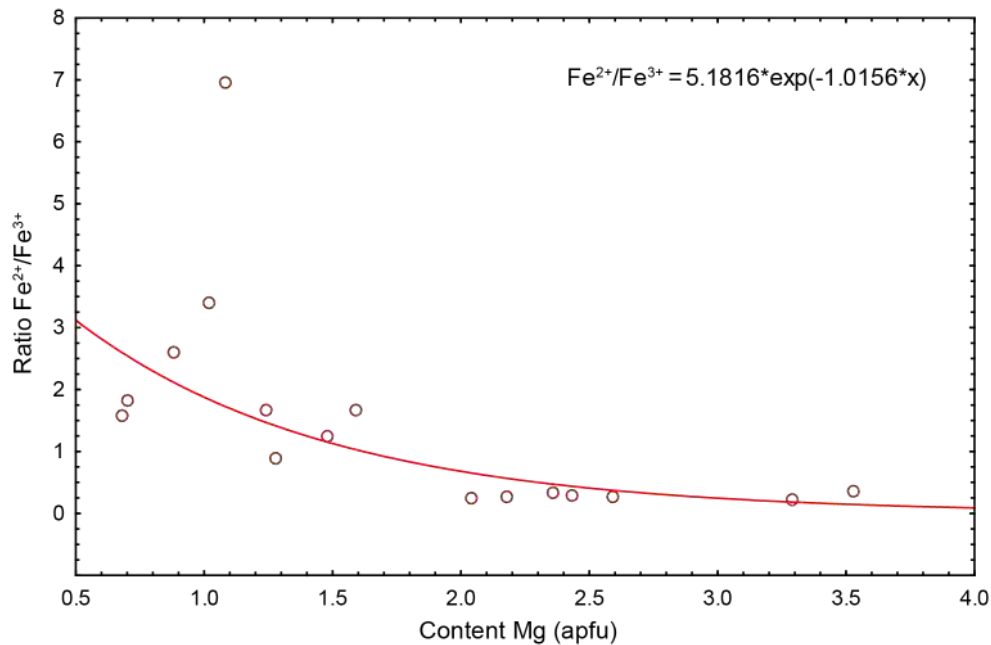


Figure 32. Dependence of Mg content (*apfu*) on the ratio of Fe^{2+}/Fe^{3+} in VGM according to the work (Rusakov et al. 2006).

1.6. Nomenclature

At the time of this writing, the vesuvianite group has 10 mineral species (Table 6). Between themselves, the minerals differs by the population of cationic X3, Y1, Y3 T1,2 and anionic W sites. Such cations as Fe³⁺, Al³⁺, Mn³⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ can dominate in the five-coordinated Y1 site. In the octahedral Y3 site can be dominant Mg, Fe³⁺, Al. The T1 and T2 sites in wiluite should be jointly more than half-occupied by boron atoms. Fluorvesuvianite is F-dominant at W sites vesuvianite analogue.

Table 6. Dominant components in cationic and anionic sites in vesuvianite-group minerals *

Mineral	Z	X	Y1	Y2	Y3	T1	T2	O10	O11	O12	Reference
vesuvianite	Si	Ca	Fe ³⁺	Al	Al	□,Al	□	OH	OH	□	(Giuseppetti, Mazzi 1983)
fluorvesuvianite	Si	Ca	Fe ²⁺	Al	Al	□	□	F	F	□	(Britvin et al. 2003)
manganvesuvianite	Si	Ca	Mn ³⁺	Al	Al	□	□	OH	OH	□	(Armbruster et al. 2002)
cyprine	Si	Ca	Cu	Al	Al	□	□	OH	OH	□	(Panikorovskii et al. 2017b)
magnesiovesuvianite	Si	Ca	Mg	Al	Al	□	□	OH	OH	□	(Panikorovskii et al. 2017c)
alumovesuvianite	Si	Ca	Al	Al	Al	□	□	OH	OH	□	(Panikorovskii et al. 2017a)
wiluite	Si	Ca	Fe ²⁺	Al	Al	B,Al	B	O	O	O	(Groat et al. 1996, 1998)
hongheite	Si	Ca	Fe ²⁺	Al	Fe ³⁺	□	B	O	OH	O	(Xu et al. 2017)
milanriederite	Si	Ca	Fe ³⁺	Al	Mg	□	□	O	OH	□	(Chukanov et al. 2019)
manaevite-(Ce)	Si	Ca, Ln	Fe ²⁺	Al	Mg	B	□	O	O	□	(This work)

*VGM may be characterized by different symmetry such tetragonal (*P4/nnc*, *P4/n*, *P4nc*) or monoclinic (*P2/n*, *Pn*) space groups (Coda et al. 1970; Veblen, Wiechmann 1991; Allen, Burnham 1992; Ohkawa et al. 1992; Groat et al. 1993, 1995a; Ohkawa 1994).

Since the current classification of VGM has not yet been developed, the status for group members with dominance of e²⁺ and Mn²⁺ at five-coordinated Y1 site remains unclear (Manning, Tricker 1975; Groat, Evans 2012). Also, according to our latest data, there are several varieties of wiluite with different populations of the Y1 site, which are described in the literature (Groat et al. 1998; Panikorovskii et al. 2017e) and meet modern criteria for distinguishing them as independent mineral species. The described mechanisms of incorporation into the structure of rare-earth elements and sodium indicate the existence of mineral species differing in filling positions X, described in more detail together with the other minerals of the group in [section 3.11](#).

2. Chapter 2. Experimental methods

This chapter provides information on the methods of studying vesuvianite-group minerals, the structure of the work, as well as information on the processing and interpretation of the data obtained. The analysis of the crystal chemical characteristics of the VGM was carried out according to the results of a comprehensive crystal chemical study (Table 7) of an extensive collection of samples from most of the known manifestations throughout the world ([Appendix 2](#)).

Table 7. Instrumental investigation methods.

Method	Goal	Equipment / software
X-ray microanalysis / microprobe	Precise determination of the chemical composition of VGM and associated minerals	Scanning electron microscope (BSE) LEO-1450, EDX-analyzer Quantax; microprobe CAMECA MS46 (GI FIC KSC RAS, Apatity); BSE Hitachi S-3400N, EDX-analyzer OXFORD, WDS-analyzer INCA (RC «Geomodel» SPSU, St. Petersburg); microprobe CAMECA SX100 (Warsaw university); BSE Philips XL30 ESEM, EDX-analyzer EDAX (Silesian university, Katowice), BSE CamScan MX2500S, EDX-analyzer OXFORD (VSEGEI. A.P. Karpinsky, St. Petersburg).
Scanning electron microscopy	Investigation of morphological features, grain homogeneity, genetic relations, determination of the qualitative chemical composition of VGM and associated minerals	
Inductively coupled plasma mass spectrometry	Determination of boron content	Mass spectrometer iCAP 6300 duo (Mekhanobr engineering, St. Petersburg)
Differential scanning calorimetry / thermogravimetry	Determination of phase stability temperatures, stages of weight loss, total weight loss.	Differential scanning calorimetry spectrometer NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (RC X-ray diffraction methods of investigation SPSU, St. Petersburg)
Solid state MAS NMR	Determination of coordination ^{5}B , ^{19}F , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si , ^{139}La atoms in VGM, their proportion.	Spectrometer Bruker Avance III 400 WB (RC «Magnetic resonance research methods» SPSU, St. Petersburg)
Infrared spectroscopy	Qualitative determination of SO_3 , BO_3 , BO_4 , H_2O , OH groups in VGM, as well as the calculation of the parameters O – H...H bonds	IR Fourier spectrometers Bruker Vertex 70 (RC X-ray diffraction methods of investigation SPSU, St. Petersburg), ALPHA FTIR (Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka)

Photoelectron spectroscopy	Determination of local coordination and chemical state of Ca, Si, S, Al, Mg, B, Fe	Spectrometer Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi (RC Physical methods for surface investigation SPSU, St. Petersburg)
Elemental analysis	Determination of contents C, H, N	CNH-analyzer Carlo Erba 1106 (Fersman Museum, Moscow)
Single-crystal XRD analysis	Determination and refinement of crystal structure	Single-crystal XRD diffractometers STOE IPDS II, Agilent Technologies ExcaliburEos, Agilent Technologies SuperNova, BrukerAPEXII и BrukerAPEXDUO (RC X-ray diffraction methods of investigation SPSU, St. Petersburg)
Powder diffraction	Determination of UCP, diagnostic of inclusions and associated minerals	Powder diffraction BrukerPhazerD2 diffractometer, SC XRD diffractometer Rigaku R-AXIS Rapid with Debye-Scherrer-Geometry (RC X-ray diffraction methods of investigation SPSU, St. Petersburg)
Optical microscopy	Selection of single crystals for research, obtaining color images of samples, obtaining optical spectra	Binocular Leica 60d, camera Levenhuk c800 (Crystallography Department SPSU, St. Petersburg), camera Canon PowerShot G9 (GI FIC KSC RAS, Apatity), spectrometer AVASPEC-ULS2048X16 (National history museum , Stockholm)
Optical characteristics	Determination of optical sign, birefringence coefficients, 2V angle, pleochroism and other optical characteristics	Polarized microscope LOMO POLAM RP-1, set of immersion liquids (Crystallography Department SPSU, St. Petersburg)
Goniometry	Determining indices faces	Four-circle goniometer on a diffractometer Agilent Technologies Xcalibur EOS

3.11. Organization work

The actual basis of the thesis is a systematic collection of vesuvianite-group minerals, collected by the author from various deposits in Russia and around the world (170 samples, figure 33), which includes samples from the collections of the mineralogical Museum of St. Petersburg

state University (St. Petersburg), mineralogical Museum. A. E. Fersman (Moscow), mineralogical Museum of Silesian University (Katowice) and Museum of Geology and Mineralogy. I. V. Bel'kova GI KSC RAS (Apatity), as well as specimens from the personal collections of S.N. Britvin (SPSU, Russia), V.N. Yakovenchuk (GI KSC RAS), I.V. Pekov (MSU), I.O. and E.V. Galuskin (Silesian University), V.Y. Karpenko (Fersman Museum), A.A. Antonov (SPSU), G.V. Barkhudarova (SPSU), N.V. Chukanov (IPCP RAS), A. A. Agakhanov (Museum Fersman), Yu. V. Erokhin (IgG UB RAS), M.M. Moiseev (Fersman Museum), E.V. Belogub (IM UB RAS), and others.

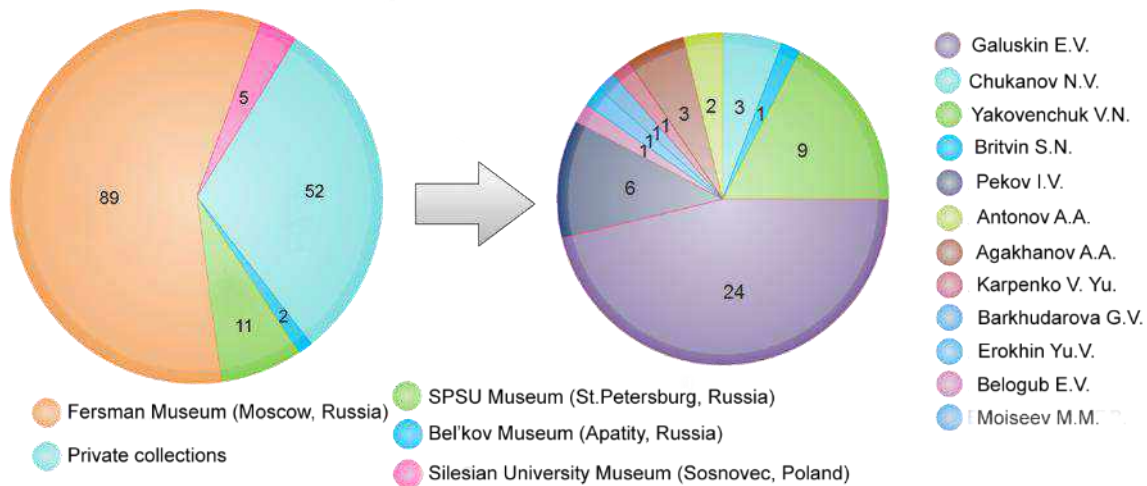


Figure 33. Pie diagram of the number obtained samples and their distribution by type of collection: museum - on the left, personal - on the right. To the collection of E.V. Galuskin included samples given I.O. Galuskina and E.D.Szełęg

At the initial stage, were selected grains for single-crystal XRD studies, which later used for electron probe measurements (25 preparations, more than 3000 measurements). Along the way, was selected material for the study of the petrological features of VGM-containing rocks. For the most spectacular samples together with G.Yu. Ivanyuk were received color photographs using Canon PowerShot G9 camera in Nanomaterials Research Center of KSC RAS, Apatity. The most interesting samples in respect with chemical composition or crystal structure were studied by additional spectroscopic methods: IR spectroscopy, solid-state NMR, Mössbauer spectroscopy, differential scanning calorimetry/thermogravimetry, photoelectron spectroscopy.

2.1. Instrumental methods

2.2.1. Powder and single-crystal XRD diffraction

XRD studies were performed via equipment of the Crystallography Department and RC X-ray diffraction methods of investigation SPSU, St. Petersburg.

X-ray powder diffraction of the samples was carried out using an automatic Bruker Phazer D2 diffractometer: radiation - $\text{CuK}\alpha_{1+2}$, wavelength $\lambda_{\text{CuK}\alpha 1} = 1.54059 \text{ \AA}$ and $\lambda_{\text{CuK}\alpha 2} = 1.54441 \text{ \AA}$, operation of the tube is 40 kV/30 mA, position-sensitive detector, Bragg-Brentano focusing scheme, sample rotation speed 30 rpm, diffraction angle interval $2\theta = 10\text{--}80^\circ$, $T = 25^\circ \text{ C}$, atmosphere — air (shooting time ~ 3.5 hours). Samples were taken in a cuvette with a silicon monocrystal substrate, the diameter of the investigated area $2 \times 2 \text{ mm}$.

Phase identification was performed using the PDXL2 v2.0.2 program using the PowderDiffractionFile powder diffraction database (PDF-2, 2011). The unit cell parameters were refined using the Rietveld method in the Topas program (Bruker AXS GmbH 2009).

Single-crystal XRD studies were performed on STOE IPDS II, Agilent Technologies Excalibur Eos, Agilent Technologies SuperNova, Bruker APEX II and Bruker APEX DUO single-crystal X-ray diffractometers equipped with Image-Plate (STOE IPDS II) and CCD-type detectors (others) on monochromatic $\text{MoK}\alpha$. ($\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) radiation. Precision studies with the collection of full set of diffraction data were carried out with a scanning step of $\omega - 0.5^\circ$, exposure time of 10–100 s per image, at 100 K in the 2θ range of $6.00\text{--}70.00^\circ$. Ordinary surveys were carried out with a scanning step of $\omega - 1^\circ$, exposure time in the range of 10–100 s per image at room temperature in the range of angles $2\theta 6.00\text{--}55.00^\circ$. The absorption correction was applied empirically using spherical harmonics, implemented in the SCALE ABSPACK calibration algorithm, in the CrysAlisPro software package (Agilent Technologies 2012), or semi-empirically, using the APEX2 program algorithms (Bruker-AXS 2014). The unit cell parameters were refined by the least squares method. The structures were refined using the SHELXL program (Sheldrick 2008) embedded in the OLEX2 software package (Dolomanov et al. 2009), or WinGX (Farrugia 2012). Visualization of crystal structures, electron density, calculation of polyhedral volumes, as well as the construction of theoretical X-ray diffraction patterns were performed using the Diamond 3.2f (Putz, Brandenburg 2014), VESTA 3 (Momma, Izumi 2011) and Mercury 3.10.1 (Macrae et al. 2008) programs, respectively.

2.2.2. Electron microprobe analysis

The study of morphological features, grain homogeneity, genetic relationships and mineral association, as well as the determination of the qualitative chemical composition of the VGM, inclusions and associated minerals were performed with author participation in the RC «Geomodel» SPSU, St. Petersburg (operators Shilovskikh V.V., Vlasenko N.S.), GI FIC KSC

RAS (Bazai A.V.), University of Silesia in Katowice (Galuskin E.V.) using scanning electron microscopes Hitachi S-3400N (INCA 500), LEO-1450 (Quantax) and Philips XL30 ESEM (EDAX), respectively. The measurements were carried out at 20–30 nA, an accelerating voltage of 20 kV and an electron beam diameter of 1–5 μm .

A detailed study of the elemental VGM composition by electron micro probe (table 8) was carried out on the equipment Geomodel Resource Center at St. Petersburg State University (Hitachi S-3400N, INCA), VSEGEI them. A.P. Karpinsky (CamScan MX2500S, OXFORD), Geological Institute of the Kola Scientific Center of the Russian Academy of Sciences (Cameca MS-46) and Warsaw State University, analyst P. Dzerzhanovsky (Cameca SX-100). The main components were determined at an accelerating voltage of 20 kV, a current of 20–30 nA, and an electron beam diameter of 5–20 μm . The boron content was determined using a specially methodic for wave dispersion X-ray spectroscopy (Galuskin 2005) on a CAMECA SX100 microprobe with an accelerating voltage of 5 kV, a current of 100 nA and an exposure of 100 s at each point.

The empirical formulas were calculated using the MINAL module (Dolivo-Dobrovolsky 2016) for MS Excel spreadsheets.

Table. 8. Parameters of microprobe alysis

Component	Detection limit (wt. %)	Standart	
		SX-100	MS-46
B ₂ O ₃	0.20	Ni/C-LSM	datolite
F	0.15	topaz	fluorapatite
Na ₂ O	0.15	albite	lorenzenite
MgO	0.1	forsterite	pyrope
Al ₂ O ₃	0.05	sanidine	pyrope
SiO ₂	0.05	sanidine	diopside
SO ₃	0.05	barite	barite
Cl	0.03	vanadinite	atakamite
K	0.03	microcline	microcline
CaO	0.03	wollastonite	diopside
TiO ₂	0.01	rutile	lorenzenite
MnO	0.01	spessartine	rhodochrosite
FeO*	0.01		
Fe ₂ O ₃ *	0.01	hematite	hematite
CuO	0.01	copper	copper
Cr ₂ O ₃	0.01	corundum	corundum
SrO	0.01	celestine	celestin
La ₂ O ₃	0.01	LaPO ₄	LaCeS ₂
Ce ₂ O ₃	0.01	CePO ₄	LaCeS ₂
Pr ₂ O ₃	0.01	PrPO ₄	LiPr(WO ₄) ₂
Nd ₂ O ₃	0.01	NdPO ₄	LiNd(MoO ₄) ₂

Sm ₂ O ₃	0.01	SmPO ₄	LiSm(MoO ₄) ₂
Gd ₂ O ₃	0.01	GdPO ₄	LiGd(MoO ₄) ₂
PbO	0.01	vanadinite	wulfenite
ThO ₂	0.01	cheralite	thorite

* FeO/Fe₂O₃ ratio was determined according to Mössbauer spectroscopy data.

2.2.3. Differential scanning calorimetry

The study samples by differential scanning calorimetry method performed with the aim of determining the thermal effects at melting and loss steps on heating to 1200 °C in the spectrometer NETZSCH STA 449 F3 Jupiter (RC X-ray diffraction methods of investigation SPSU, St. Petersburg). The measurements carried out in an Ar-Ar atmosphere with a heating rate of 10°C/min for weights above 10 mg in platinum crucibles using corundum as a standard. The use of the differential method, which is based on the method of temperature comparison between the measured sample and the standard is due to a much greater sensitivity than traditional thermal analysis (Panikorovskii and Britvin 2013).

2.2.4. Elemental analysis (CHN)

Determination of H₂O and CO₂ for the sample with an anomalous water content carried out on the equipment of the Fersman Mineralogical Museum, Moscow by operator V.Yu. Karpenko using the Carlo Erba 1106 analyzer. Combustion was carried out using a modified Dumas-Pregl method in a tin capsule with oxygen added in a helium current of the chromatographic mark, the initial temperature of the furnace is 1030 °C (at the time of the flash the temperature rises locally to 1800 °C). The chromatographic column filler is Porapak QS. Used standards for C and H - acetanilide, sulfanilamide, benzoic acid, weighed 2.55 mg

2.2.5. Infrared spectroscopy

IR-spectroscopical studies were carried out at the RC X-ray diffraction methods of investigation SPSU, St. Petersburg (operator Panikorovskii T.L.) on Fourier spectrometer Bruker Vertex 70 and at the Institute of chemical physics of the Russian Academy of Sciences (analyst Chukanov N.V.) on the Fourier spectrometer ALPHA FTIR (Bruker Optics). Measurements were carried out at room temperature in the range 400-4000 cm⁻¹ with resolution of 4 cm⁻¹ and the number of scans in the range 16-64. Samples were prepared according to the standard procedure

by pressing a tablet of 2 mg of VGM powder and 200 mg KBr. Data processing performed using the OPUS software package

2.2.6. Inductively coupled plasma mass spectrometry

Determination of boron content was performed by atomic emission method with inductively coupled plasma on the spectrometer iCAP 6300 duo (Mekhanobr engineering), wavelength 249.7 nm, axial observation. The probe weight is in the range 200-250 mg.

2.2.7. Solid-state NMR

Solid-state NMR analysis of the samples was carried out using a Bruker Avance III 400 WB spectrometer with an operating frequency of 400.23 MHz in the RC «Magnetic resonance research methods» SPSU, St. Petersburg (operator Mazur A.S.). The measurements were carried out at room temperature. To record the spectra of ^1H , ^{11}B , ^{23}Na , ^{27}Al , ^{29}Si , a single-pulse mode was used with a duration of 100, 66.4, 80, 55.5, 25 kHz, a delay time of 20, 10, 5, 10, 10 s and 32, 3000, 1024, 4000, 6000 scans, respectively. For ^{23}Na a measurements. The ^{139}La spectrum was recorded using the spin-echo approach (the first pulse width was 0.8 μs , the delay time was 0.2 s, the sweep width was ± 56.5 MHz, and the number of scans was 600,000). The spectra were visualized and processed in the MestReNova program (Willcott 2009).

2.2.8. Optical absorption spectra

Polarized, room-temperature optical absorption spectra in the range 270-1100 nm (37037 - 9091 cm^{-1}) were recorded on doubly sided polished single crystal sections at a spectral resolution of 1 nm using a AVASPEC-ULS2048X16 spectrometer attached via a 400 μm UV fiber cable to a Zeiss Axiotron UV-microscope. A 75 W Xenon arc was used as a light source and Zeiss Ultrafluar 10 \times lenses served as objective and condenser. The size of the circular measure aperture was 64 μm in diameter. A UV-quality Glan-Thompson prism with a working range from 250 to 2700 nm (40000 to 3704 cm^{-1}) was used as polarizer. The wavelength scale of the spectrometer was calibrated against Ho_2O_3 doped and $\text{Pr}_2\text{O}_3/\text{Nd}_2\text{O}_3$ doped standards (Hellma glass filters 666F1 and 666F7).

The thickness of the polished sections of crystal fragments selected from the microprobe zones 1 and 2 were 46 μm . They were cut perpendicular to the crystallographic a -axis allowing measurements in $E\parallel eE$ (*i.e.* \parallel the c -axis) and $E\parallel O$). Spectra were measured on untreated crystal

slabs as well as after subsequent heat treatment at 600 °C in H₂ atmosphere. The treated samples were placed in a gold container and pushed into a preheated horizontal tube furnace equipped with a quartz glass tube. The heating experiment lasted for 8 h and was terminated by pushing the samples out to the cold zone of the quartz tube.

2.2.9. Optical characteristics

Optical characterization (optical sign, birefringence coefficients, angle 2V, pleochroism, etc.) of the VGM was determined at the Department of Crystallography of the St. Petersburg State University by the author and Avdontseva E.Yu. via LOMO POLAM RP-1 polarization microscope using a set of immersion liquids with high refractive indices.

2.2.10. Mössbauer spectroscopy

Gamma-resonance studies were performed on a Wissel Mössbauer spectrometer (Physics Department of Moscow State University, operator Rusakov V.S.) to determine the coordination and valence state of iron ions. The spectrometer equipped with a standard ⁵⁷Co radioactive source in a rhodium matrix (Ritverc). Measurements in the absorption mode were performed at room temperature. The samples powder homogeneously distributed inside the punch holder and packaged as a tablet with a density of 112 мг/см² for optimal conditions. The spectral fitting of the experimental Mössbauer spectrum was carried out by the least squares method under the assumption of Lorentz spectral lines. The isomer shifts relative to metallic iron are measured. Mathematical analysis performed by commercial software Mössbauer SpectRelax version 2; detailed technique for measuring and interpreting spectra is described in (Rusakov et al. 2006).

2.2.11. Photoelectron spectroscopy

The photoelectron spectra recorded on a Thermo Fisher Scientific Escalab 250Xi spectrometer at the RC Physical methods for surface investigation SPSU, St. Petersburg (operator Zhukov Yu.M.) on AlK α radiation (photon energy 1486.6 eV). The total energy resolution of the experiment was about 0.3 eV. The spectra recorded in situ in the regime of a constant transmission rate at 50 eV using the analysis region with a diameter of 650 μ m. The studies conducted at room temperature in an ultrahigh vacuum of the order of 1×10^{-9} mbar. For the collection and analysis of data used software package AVANTAGE.

2.2.12. Goniometry

Goniometric studies were performed during the coursework written by a first-year student of the Institute of Earth Sciences SPSU made by A.S. Rusina on a number of vesuvianite species from the Bazhenovskoe deposit, Middle Urals, Russia and cyprine from Wessels, Kalahari Manganese fields, RSA. The crystal faces were indexed taking into account unit-cell orientation obtained via diffractometer digital camera and goniometer (Agilent Technologies Xcalibur EOS) and the CrysAlisPro software package. On the resulting image, perpendiculars were deposited from the center of the crystal to its face, first in one position, then after turning at an angle of 2° , and so on.

2.2. Data processing and interpretation

Data processing was carried out mainly with the MINAL software by D.V. Dolivo-Dobrovolsky (IGGD RAS), Statistica-12.0 (Statsoft) and Origin 8.1 (OriginLab Corporation).

The calculation of the structural complexity of various VGM structural modifications calculated using the modified Shannon formula, according to which the complexity of the crystal structure is estimated as the amount of information per atom (I_G) or per VGM unit-cell ($I_{G,\text{total}}$) (Krivovichev 2013):

$$I_G = -\sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \quad (1),$$

$$I_{G,\text{total}} = -\nu I_G = -\nu \sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \quad (2)$$

where k is the number of regular systems of points in the structure under consideration, ν is the number of atoms in the considered cell, m_i is the multiplicity of the regular system of points occupied by atoms in the considered cell; $p_i = m_i/\nu$. The calculation of structural complexity was carried out by *TOPOS* software package (Blatov et al. 2000).

The distortion D index was calculated by the formula proposed in (Baur 1974):

$$D = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|l_i - l_{av}|}{l_{av}},$$

where l_i is the distance between the central atom of the i -coordinated atom and l_{av} is the average bond length.

3. Chapter 3. Minerals of vesuvianite group

This chapter presents results of chemical analysis, IR spectroscopy, thermogravimetry, Mössbauer spectroscopy, solid-state NMR, powder diffraction, occurrence, physical properties and features of the VGM crystal structures in various paragenesis from authors collection in 2012–2017 years. The description of minerals given in the order of their occurrence (Figure 34). For assignment of the VGM to the mineral species, at least, structural and chemical composition data were used.

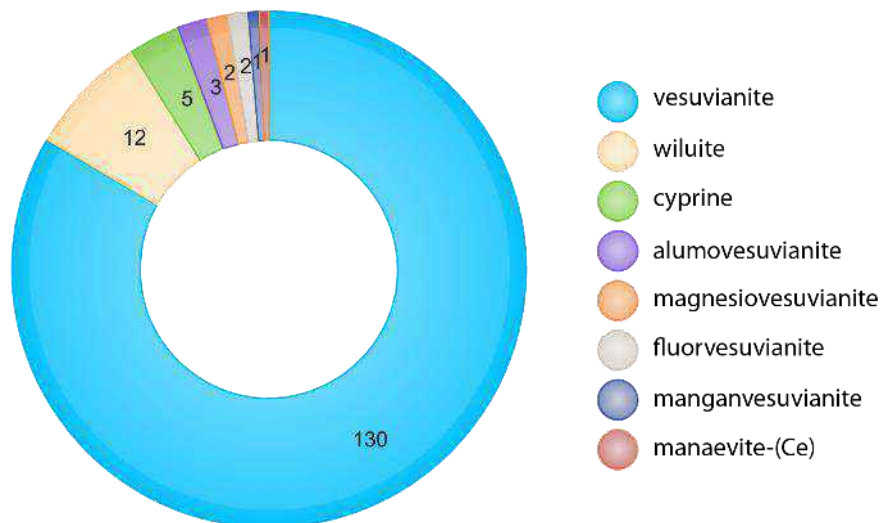


Figure 34. Pie diagram of distribution the studied VGM samples and their mineral species.

The data presented in this chapter is given in the context of the development of the current VGM nomenclature in accordance with current International Mineralogical Association Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC IMA) rules and VGM crystal chemistry. The main purpose is maximum simplicity of formula calculating, whereas researcher has only chemical data.

3.1. Vesuvianite

Vesuvianite has many synonyms, most of which are not currently used. In addition to the 10 approved names of minerals (more than 95% of VGM samples, according to the www.mindat.com database and our data belongs to vesuvianite and wiluite) in the literature of the XIX-XX centuries can found the following names: idokrase, egeran, gahnite genevite, pyramidal garnet, volcanic chrysotile, loboite, hekumit, xanthite, frugardite, jevrenovite, duparcite, cebolite (a mixture of melilite and Si-deficient vesuvianite, the mineral was approved by the CNMNC in 1914 —

grandfathered, a commission on new minerals was created only in the year 20th century). In modern literature (from the last quarter of the 20th century to the present day), the following names are found: Be-vesuvianite, chromvesuvianite, Ce-vesuvianite (synonymous with Manaevite-Ce), and hydrovesuvianite.

The list of deposits and the number of studied VGM samples together with information about the mineralogical association and the geological environment of the mineral is given in [Appendix 3.1](#).

3.1.1. General information

First found by Kappeler (Kappeler 1723) at Somma-Vesuvius volcanic complex, vesuvianite was firstly confused with garnets, schorl, and even obsidian. It was established later as a mineral species with under its present name by Werner (Werner 1795). Today, the number of vesuvianite finds according to www.mindat.com is 1.462, and according to the SciFinder database, there are hundreds of publications about the minerals of this group. It is worth noting that the description of all the minerals of this group until 1998 was produced under the name vesuvianite (Groat et al. 1998).

3.1.2. Appearance and physical properties

For vesuvianite *sensu stricto* from the vicinity of Vesuvius formed during the eruption of 79 and described by A. Werner (Gilg et al. 2001), is characteristic skarn assemblage (figure 35A): clinopyroxene, phlogopite, wollastonite, leucite, grossular-andradite garnet series, spinel and scapolite. Vesuvius-containing skarns are highly variable in mineral composition and vary widely in alkalinity from the more common basic skarns with leucite, olivine and clinohumite to rocks with syenite composition in association with sanidine, clinopyroxenes and amphiboles (Balassone et al. 2011). The color of a mineral from a typical locality (Ciriotti et al. 2009) ranges from dark brown and reddish brown to brownish yellow and golden yellow. Vesuvianite from a typical locality is characterized by a smooth color transition from different shades brown to green (figure 35B) due to different ratio of $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (see below).

The most VGM samples slightly differs in their physical properties (Table 9), however, observed significant variations in their optical characteristics (Table 1), density and hardness, associated by significant variations in chemical composition.

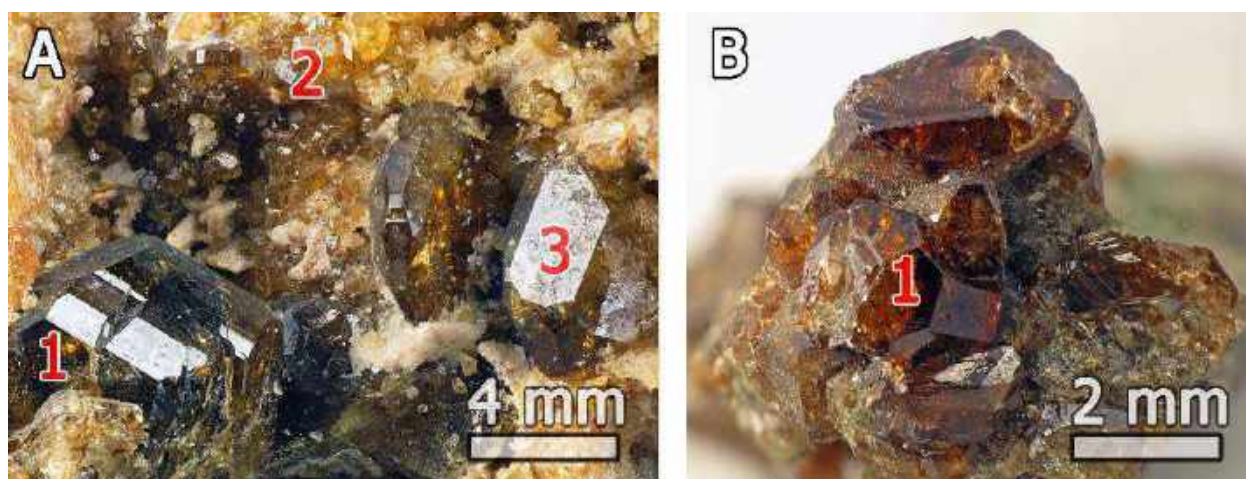


Figure 35. Vesuvianite samples from the Vesuvius volcano: A - greenish-brown vesuvianite with yellow grossular and clinohumite (sample № 51061 FM); B - amber-yellow vesuvianite with clinochlore (sample № 27844 FM). 1 - vesuvianite, 2 - grossular, 3 - clinohumite.

Table 9. Physical properties of vesuvianite-group minerals.

Mineral	vesuvianite	wiluite	manganvesuvianite	fluorvesuvianite
Color	Green, brown	marsh green, brown	red, lilac	colorless, blue
Simple faces	{100}, {001}, {110}, {111}, {131}, {011}	{100}, {001}, {110}, {110}, {011}, {101}	{100}, {001}, {110}, {131}, {011}, {120}	{100}, {110}, {101}, {111}
Density (g/cm ³)	3.23 - 3.42	3.36	3.40	3.46
Hardness	5.5-6.5	6	6-7	6
Optical sign	-	+	-	-
Crystal habit	prismatic	prismatic	prismatic	needle
Mineral	cyprine	magnesianvesuvianite	alumovesuvianite	manaevite-(Ce)
Color	blue, lilac	colorless, pink	colorless, pink	orange, brown
Simple faces	{100}, {110}, {331}, {111}, {120}, {101}	{100}, {110}, {111}, {101}, {001}	{100}, {110}, {210}, {111}, {101}, {001}, {112}, {221}	{100}, {001}, {110}, {110}, {011}, {101}
Density (g/cm ³)	3.40	3.30	3.31	3.85
Hardness	6.5	6	6.5	4.5
Optical sign	-	-	-	-
Crystal habit	prismatic	needle	prismatic	epitaxial crusts

3.1.3. Chemical composition

All studied in this work VGM samples (156 – structures refined, 159 – chemical composition) characterized by microprobe analysis with a specially method for determining boron content (see [section 2.2.2](#)) for B-bearing samples. [Appendix 3.2.1](#) presents microprobe data for a representative vesuvianite set with vesuvianite composition from a typical locality (Balassone et al. 2011). Statistical data on the chemical composition of all VGM studied in this work are given earlier in [section 1.3.2](#). The formula coefficients calculation were based on 19 atoms of the X-group (Ca, Na, K, Sr, REE, U, Th, etc.), because other calculation methods show less satisfactory results. As an example, we present the calculation of the formula Si-deficient, B-containing, “hydrovesuvian” (analysis 45) from Yakutia (Figure 36B).

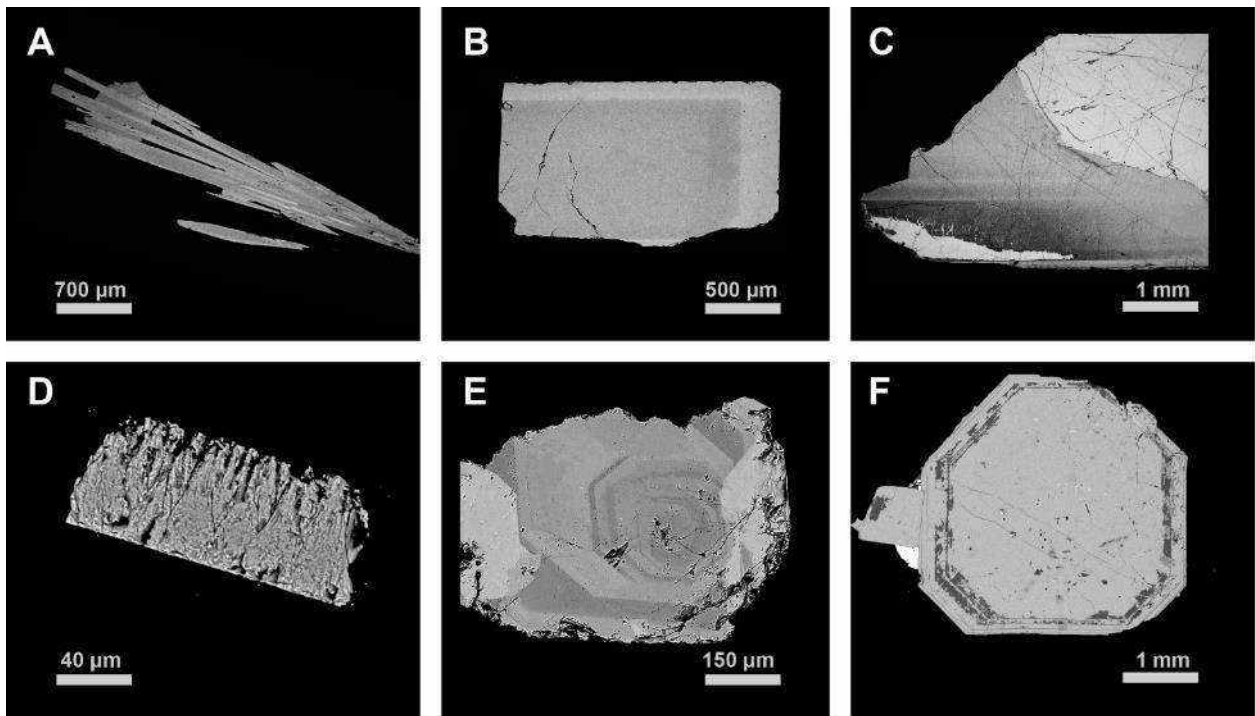
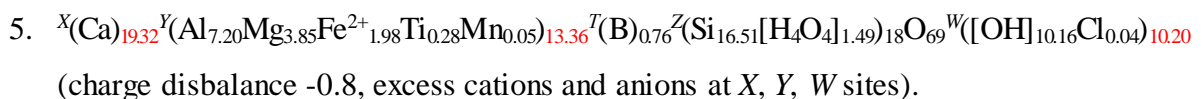


Figure 36. BSE images of zonal VGM crystal from Tas–Khayakhtakh, Russia (A, E.V. Galuskin’s sample), Akhmatovskaya kop’, Russia (B, E.V. Galuskin’s sample), Sludyanka, Russia (C, L.Z. Reznitskiy’s sample) sponge-like Si-deficient vesuvianite crystals from Wiluy, Russia (D, E.V. Galuskin’s sample), zonal vesuvianite crystals from Kluchevskiy mine, Russia (E, sample № 27952 FM) and clinocllore overgrowth on vesuvianite prism faces from Gukunvara, Finland (F, sample № 16908 FM).

The calculation formula based on 50 cations $X+Y+Z+T$ (1), 18 atoms Si (2), 13 atoms Y (3), and 19 atoms X (4) give the next results:



6. ${}^X(\text{Ca})_{20.99}{}^Y(\text{Al}_{7.83}\text{Mg}_{4.18}\text{Fe}^{2+}_{2.16}\text{Ti}_{0.31}\text{Mn}_{0.06})_{14.54}{}^T(\text{B})_{0.83}{}^Z(\text{Si})_{18}\text{O}_{69}{}^W([\text{OH}]_{17.51}\text{Cl}_{0.05})_{17.56}$
(charge disbalance -1.56, significant excess cations and anions at X, Y, W sites).
7. ${}^X(\text{Ca})_{18.79}{}^Y(\text{Al}_{7.00}\text{Mg}_{3.74}\text{Fe}^{2+}_{1.93}\text{Ti}_{0.28}\text{Mn}_{0.05})_{13}{}^T(\text{B})_{0.74}{}^Z(\text{Si}_{16.11}[\text{H}_4\text{O}_4]_{1.89})_{18}\text{O}_{69}([\text{OH}]_{8.12}\text{Cl}_{0.04})_{8.16}$
(charge disbalance -1.56, lack cations and anions at X, W sites).
8. ${}^X(\text{Ca})_{19}{}^Y(\text{Al}_{7.08}\text{Mg}_{3.78}\text{Fe}^{2+}_{1.95}\text{Ti}_{0.28}\text{Mn}_{0.05})_{13.14}{}^T(\text{B})_{0.75}{}^Z(\text{Si}_{16.29}[\text{H}_4\text{O}_4]_{1.71})_{18}\text{O}_{69}([\text{OH}]_{8.84}\text{Cl}_{0.04})_{8.88}$
(charge disbalance +0.71).

Most VGM (~ 75% of all samples) the way of the basis calculation is not important - the formulas obtained by any method well agrees with each other. However, based on the above data, the most universal calculation formula method based on the normalizing on 19 cations of the X-group. Due to the significant boron content, which occupies additional structural positions, the calculation for 50 cations turns out to be incorrect. Due to the deficiency of Si in the “hydrovesuvianite”, the calculation for 18 silicon atoms is erroneous. A different ratio of Fe²⁺/Fe³⁺ or the incorporation of aluminum at the T and Z positions makes the calculation based on 13 cations of the Y-group wrong.

According to the chemical analysis results content of elements ranged: FeO (0.18 - 6.23 wt.%), MgO (0.57 - 5.21 wt.%), SiO₂ (33.45 - 37.43 wt.%) And F (0 - 2.66 wt.%). Variations in the VGM composition and the description of isomorphic substitutions schemes given detailed in sections [1.3.2](#), [1.3.3](#), [4.1](#), [4.2](#), [4.3](#), [4.4](#). Like the minerals of the garnet supergroup, the VGM are good indicators of crystallization conditions (Gnos and Armbruster 2006). Vesuvianite samples often possess oscillation zonality in relation to such components as Cr, Fe, Al, Mn, Cu, Ti, Mg, due to changes in the concentration of these elements during crystallization. The epitaxial Si-deficient vesuvianite characterized by the sponge morphology of crystals (Figure 36D). Sometimes observed clinocllore overgrowth on the vesuvianite and vice versa (Figure 36F). According to its composition, a vesuvianite from a type locality is close to the average in values. Among the studied samples, an unusual association of the Ak-Chagyl deposit, Kazakhstan (Figure 37) should be noted: chrysocolla and malachite growths along the cracks between individuals of the radial vesuvianite aggregates.

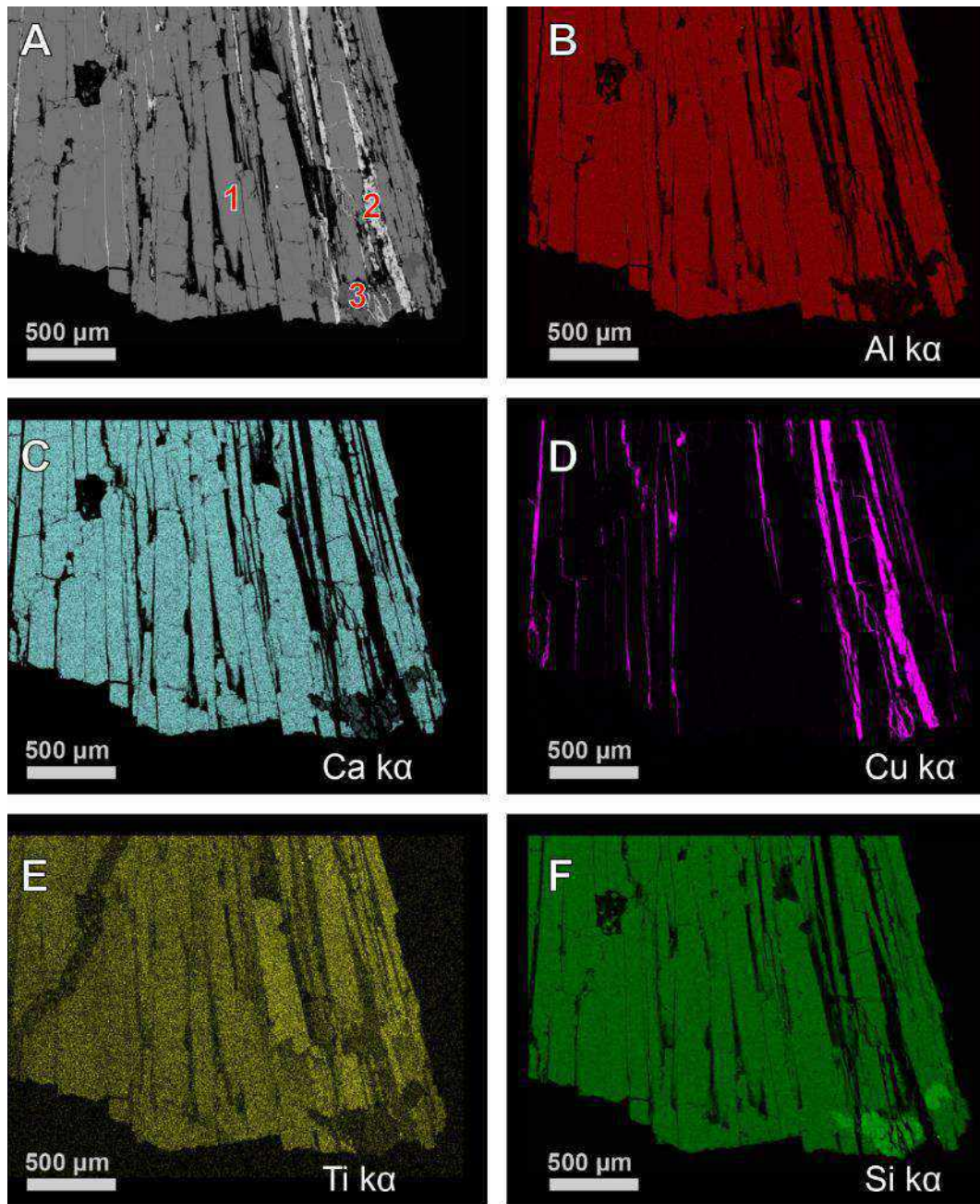


Рисунок 37. Photograph of radial aggregates of vesuvianite from skarn deposit Ak-Chagyl, Kazakhstan (sample № 38476 МФ) in BSE regime (A) and X-ray distribution maps Al $K\alpha$ (B), Ca $K\alpha$ (C), Cu $K\alpha$ (D), Ti $K\alpha$ (E) and Si $K\alpha$ (F). 1 – vesuvianite, 2 – malachite, 3 – diopside.

3.1.4. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry

The data of thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) of Si-deficient “hydrovesuvianite” samples from Wiluy, Russia (Figure 38A), vesuvianite from Somma-Vesuvius, Italy (Figure 38B) and from Stara Kamienica, Poland (Figure 38C) demonstrates significant differences in H₂O content (1.60 - 4.30 wt.%) associated with additional hydrogen sites. These hydrogen atoms incorporates into vesuvianite structure in accordance with substitution

$\text{SiO}_4^{4-} \leftrightarrow \text{H}_4\text{O}_4^{4-}$ (Galuskin et al. 2003b). The slightly reduced H_2O content for vesuvianite from Somma-Vesuvius due to a substitution of the $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{F}^-$ (Groat et al. 1992a).

According to data (Žabiński et al. 1996; Földvári 2011), the dehydration process (disappearance of OH groups) in the vesuvianite-group minerals occurs with one mass loss step in two temperature ranges of 820–1090 °C and 990–1150 °C, corresponding low-temperature and high-temperature vesuvians. The total mass loss for vesuvianite described in the literature does not exceed the theoretical content of OH^- 9 *apfu*.

Among the studied samples, the anomalous 2-stage mass loss demonstrated by epitaxial Si-deficient B-containing vesuvianite (Figure 60B). The first stage of mass loss (2.08 wt.%) (Figure 38A) in the temperature range 600–900 °C corresponds to loss of $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4-}$ clusters similar to that previously described in synthetic katoite (Rivas-Mercury et al. 2008). The second stage of mass loss and the corresponding endothermic peak at the temperature of 1014 °C (2.22 wt.%) corresponds to the loss of OH^- from O11H11 and O10H10 sites (Žabiński et al. 1996). The subsequent melting of the mineral lead to form grossular, wollastonite, quartz and glassy phase.

One step weight loss was observed (Figure 38B,C) for samples of vesuvianite with H_2O content not exceeding 9 *apfu* (1.60 and 2.74 wt.% for vesuvianite from Somma-Vesuvius and Stara Kamienica, respectively), in the temperature ranges 980–1050 °C correspond to the loss of OH^- from OH11 and OH10 sites. The presence of two endothermic peaks in this area is likely due to the separate dehydration channel (OH10) and (OH11) sites (Panikorovskii et al. 2017b).

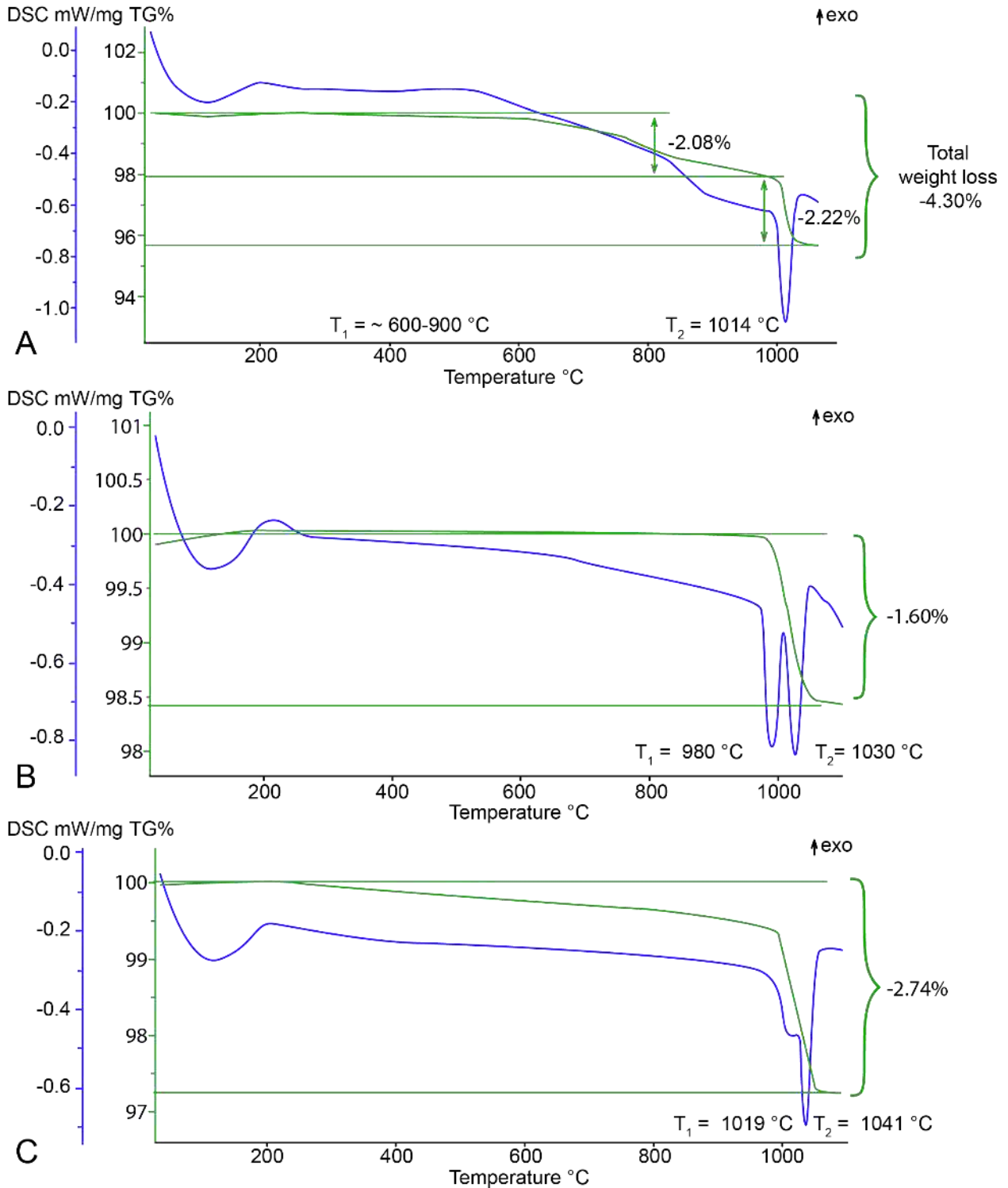


Figure 38. DSC and TG curves (shown in blue and green, respectively) “hydrovesuvianite” (A, E.V. Galuskin’s sample), vesuvianite from Vesuvius (B, sample № 27844 FM), vesuvianite from Stara Kamienica (C, E. Szeleg’s sample). Unlike to ordinary vesuvianite (mass loss $\sim 2.5\%$), the “hydrovesuvianite” demonstrates two weight steps loss.

3.1.5. Infrared spectroscopy

Infrared vesuvianite spectra (Figure 39) contain 4 areas with different types of vibrations of silicate, borate, sulfate groups, as well as metal-oxygen and hydrogen-oxygen bonds (Chukanov et al. 2018).

The bands of O–H stretching vibrations is in the range of 3000–3700 cm^{-1} . Stretching vibrations of borate and SO_3^{2-} groups (including above 1200 cm^{-1} – BO_3 and SO_3 groups, and below 1200 cm^{-1} – BO_4 groups) occurs in the range of 1060–1570 cm^{-1} . The range of 740–1040 cm^{-1} corresponds to Si–O stretching vibrations; In the same range occurs weak bands of bending vibrations $M\cdots\text{O}-\text{H}$, where M are Y -cations. In the region with wave numbers below 740 cm^{-1} , bending vibrations of silicate groups, as well as $M\cdots\text{O}$ -stretching vibrations, appear. Much stronger bands of silicate groups shield the weak bands of bending vibrations of the BO_3 group in the range of 650–900 cm^{-1} .

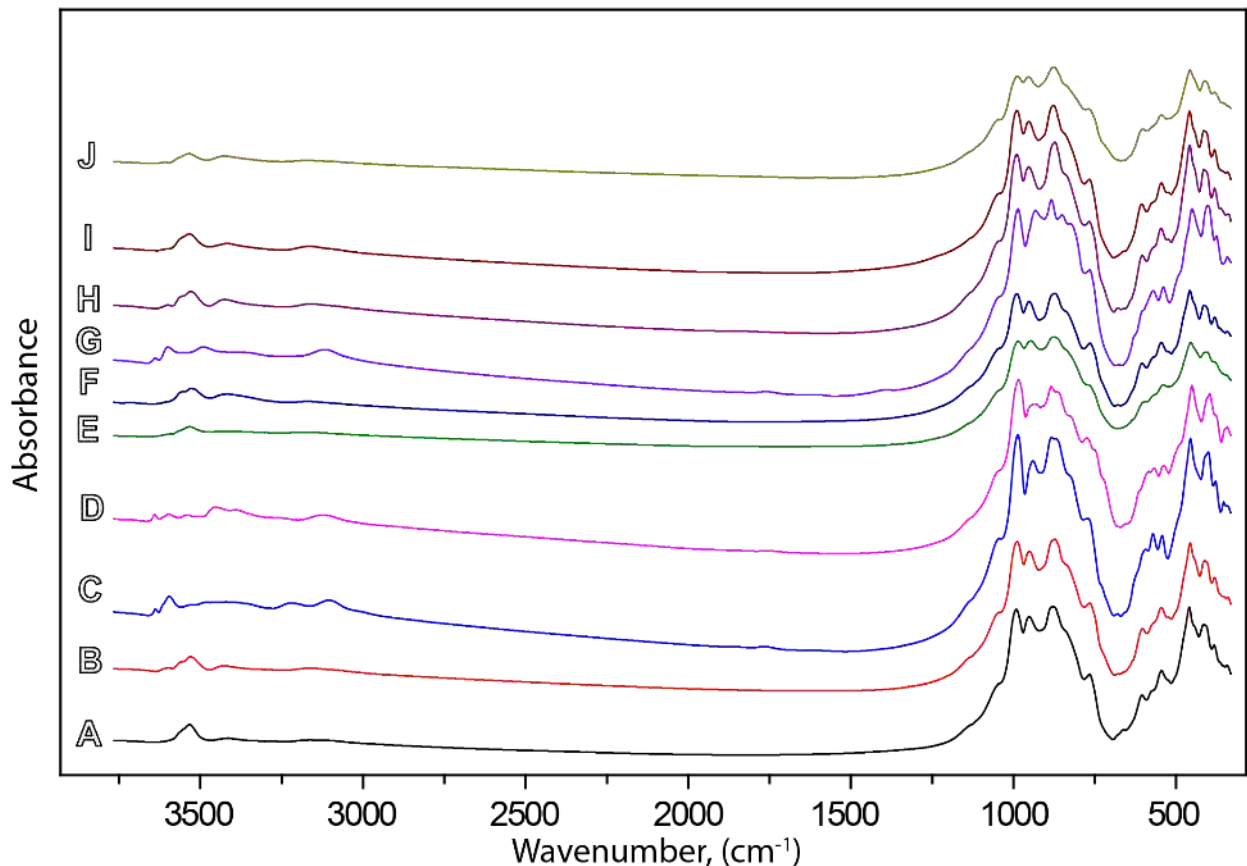


Figure 39. Infrared spectra of vesuvianite from Østebø, Vest-Agder, Norway (A, sample № 67940 FM), Eger, Karlovy Vary Region, Czech Republic (B, sample № 15978 FM), Barbotova Yama, South Urals, Russia (C, sample № 23700 FM), Akhmatovskaya kop', South Urals, Russia (D, sample № 28975 FM), Templeton, Québec, Canada (E, sample. № 31413 FM), Hazlov, Karlovy Vary Region, Czech Republic (F, sample № 61902 FM), Khewra, Punjab Region, Pakistan (G, sample № 65273 FM), Frag el Ma, Marrakech-Safi Region, Morocco (H, sample № 70024 FM),

Rila, Urdine ezera, Bulgaria (I, sample № 73599 FM), Western Keivy, Kola Peninsula, Russia (J, sample № 976 BM).

VGM infrared spectra in O–H stretching vibration region contain 13 characteristic absorption bands (denoted by letters from A to M), which wavenumbers are given in the Table 10. These designations were used in many VGM publications. Bands A–H have predominant polarization along the 4-fold axis ($E \wedge c < 35^\circ$), I band polarized perpendicular to c axis, and J–M bands are polarized strictly along c (Groat et al. 1995b; Bellatreccia et al. 2005a). The A–H bands can be attributed with the stretching vibrations of the O11–H1 bond, and the J–M bands to the vibrations of the O10–H2 bond. For the I band does not find a satisfactory explanation within the framework of the available structural data. In fact, in the IR spectra of the samples studied in this work, the position of the similar band varies from 3217 to 3300 cm^{-1} , and this band not observed in most spectra. One possible explanation for the anomalous polarization of the band I is assignment to Si–OH bands.

Table 10. Absorption bands corresponding to O–H vibrations (Groat et al. 1995b).

Wavenumber (cm^{-1}), band (letter)	Assignment
3670 (A)	O(11)H1
3635 (B)	(O11)H1
3596 (C)	(O11)H1
3567 (D)	(O11)H1
3524 (E)	(O11)H1
3487 (F)	(O11)H1
3430 (G)	(O11)H1
3383 (H)	(O11)H1
3240 (I)	OH
3210 (J)	O(10)H2
3156 (K)	O(10)H2
3120 (L)	O(10)H2
3054 (M)	O(10)H2

Selection of the A–M bands and their attachment to certain wavenumbers is an idealization: in fact, the positions of the bands observed in the IR spectra substantially deviate from the corresponding “ideal” values. Moreover, in the spectra of many VGM samples there are bands that fall out of this classification. In particular, in the IR spectra of more than half of the samples we studied there is a band in the range of 3440–3470 cm^{-1} (this may be sorption water), which occupies an intermediate position between the F and G bands. Comparing the IR spectra with the data chemical composition shows that there is a clear link between the intensity of this band and the content of titanium in the mineral (Figure 40). Thus, with a high probability, the bands at 3440–

3470 cm^{-1} relate to vibrations of O11–H1 bond, coordinated by Ti. From this pattern falls a high-sample 28975, in the IR spectrum of which instead of one band in the interval $3440\text{--}3470\text{ cm}^{-1}$ there is a strong band F, according to the nomenclature (Groat et al. 1995b), at 3488 cm^{-1} with a shoulder at 3460 , and also a weaker band at 3424 cm^{-1} .

According to the work (Groat et al. 1995b), the F band presents in the IR spectra of all samples with titanium content higher than 0.35 apfu (samples V4, V5, V6, V28, V30, V31, V38 and V45), whereas in the spectra of most low-titanium samples this band is not observed or has a low intensity. Sample V49 is an exception to this pattern: a strong F-band is present in its spectrum, while the content of TiO_2 is 0.00 wt. \%

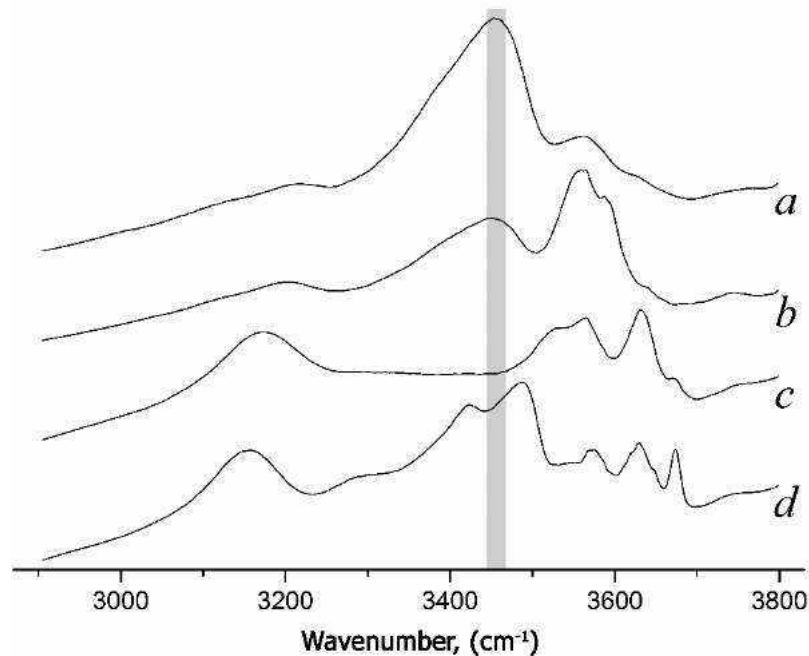


Figure 40. The O–H stretching region of VGM IR spectra with various Ti content: *a*, sample №7086 FM $\text{Ti}_{2.21}$; *b*, sample № 61902 FM, $\text{Ti}_{0.48}$; *c*, sample № 60211, FM $\text{Ti}_{0.00}$; *d*, sample. № 28975 MΦ, $\text{Ti}_{1.54}$ (anomalous high-titanium sample with $P4/n$ symmetry). The area of the F band highlighted in gray.

The sample № 28975 FM is only one titanium-containing vesuvianite with space group $P4/n$ ([Appendix 3.2.2](#)). Besides ordering of cations in the structural channels, cation-ordering also observed in the octahedral $Y3A,B$ sites associated with O11–H1(11) hydroxyl groups (figure 41). The high degree of ordering confirmed by different refined occupancies of $Y3A$ and $Y3B$ octahedral sites, which are $[(\text{Al},\text{Mg})_{0.87}(\text{Ti},\text{Fe})_{0.13}]_{1.00}$ and $[(\text{Al},\text{Mg})_{0.78}(\text{Ti},\text{Fe})_{0.22}]_{1.00}$, respectively. One more proof of cation-ordering is difference in the average length of metal-oxygen bonds in octahedra, which are 1.936 and 2.005 \AA for $\langle Y3A\text{--O} \rangle$ and $\langle Y3B\text{--O} \rangle$ bonds, respectively. The nonequivalence of the sizes of the $Y3A$ and $Y3B$ octahedra, which bonded with hydroxyl groups, leads to differences in the relative positions of the protons (angles for the strongest hydrogen bonds

O11A–H11A···O11B and O11B–H11B···O11A differ by 15 °). This fact ultimately, causes splitting of bands related to the stretching vibrations of these groups, including in the region of 3440–3470 cm^{-1} . Probably, the appearance of the F band in the IR spectra of high-titanium vesuvianite given in (Groat et al. 1995b) is also connected with changes in hydrogen-bonding system.

Most of the low-titanium VGM studied in this work have $P4/n$ symmetry ([Appendix 3.2.2](#)). Among them, there are samples of cyprine with a high content of Cu and Mn^{3+} , in the IR spectra (and only in these spectra) there is a band at 3375 – 3380 cm^{-1} , close to the band H. In the spectrum of sample from N'Chwaning, RSA this band stronger than in the spectrum of a sample from Wessels, RSA with a relatively lower content of Mn^{3+} and a higher content of Cu. Taking into account these data, the band at 3375–3380 cm^{-1} is logically attributed to the vibrations of the O11–H1 bond, coordinated by Mn^{3+} .

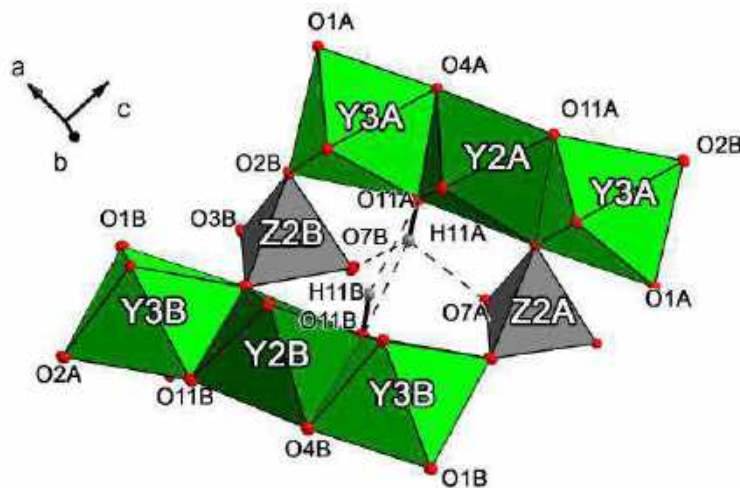


Figure 41. The configuration of O11–H11 hydrogen bonds in the crystal structure of sample № 28975 FM. Thermal ellipsoids drawn at the 50% probability level.

The position of the D band varies from 3560 to 3567 cm^{-1} , and its intensity increases with increasing fluorine content. This band has the highest intensity in the IR spectra of fluorovesuvianite and F-enriched vesuvianite (samples 73599, 15978, 27844, 70024, 61902, 67940, 50578; see (Britvin et al. 2003; Galuskin et al. 2003a), figure 42). At the same time, in the IR spectra of samples that practically do not contain fluorine (sample 65273, holotype samples of alumovesuvianite and magnesiovesuvianite), band D is absent. Thus, taking into account the polarization, this band can be attributed to the of the O11–H1 bond vibrations in the presence of fluorine in the adjacent position O11.

It was suggested that the J band (at 3203 cm^{-1}) is also characteristic of high-fluorine vesuvianite and refers to OH groups in the O10 site coordinated by Fe in Y1 (Galuskin et al. 2003b). However, this assumption not supported by our observations. The J band is quite clear and

often has relatively high intensity in the IR spectra of most VGM, including a number of F-free, low-F and Fe-deficient (for example, samples 41304 and 27728, as well as aluminovesuvianite and magnesiovesuvianite), and its frequency varies greatly from sample to sample (from 3190 to 3225 cm^{-1}). The position of the J band corresponds to a strong hydrogen bond, which is in bad agreement with the weak H-bond acceptor, which is the F^- ion. However, given the polarization (Groat et al. 1995b), the assignment of the J band to OH groups in the O10 position is beyond doubt. Variations in the position of this band, as well as the presence of some K – M bands in the IR spectra, are most likely associated with different sets of cations that coordinate position O10.

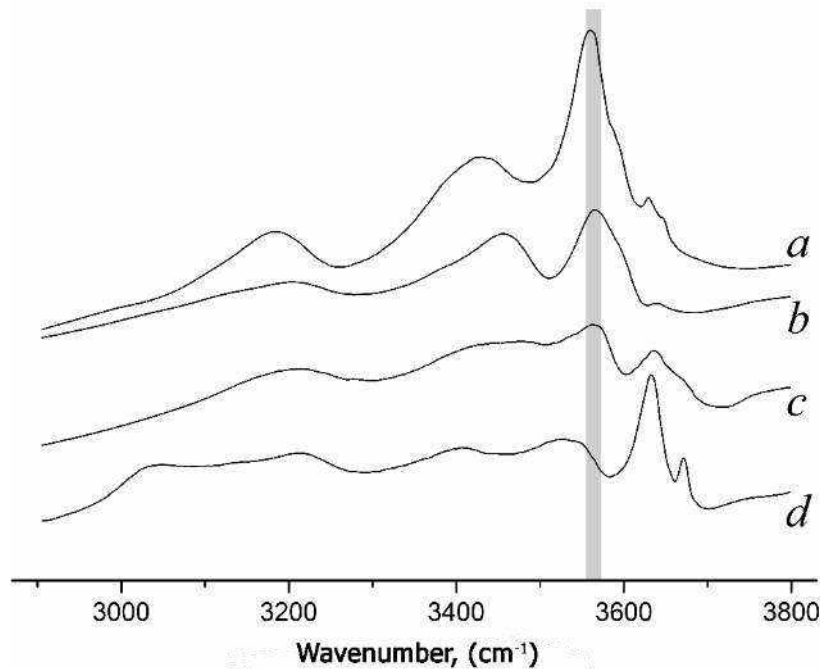


Figure 42. IR spectra in the region of O–H stretching vibrations of VGM samples with different fluorine content: fluorvesuvianite (holotype) N.V. Chukanov’s sample (A), $\text{F}_{7.16}$; sample № 50578 FM (B), $\text{F}_{3.06}$; sample № 43180 FM (C), $\text{F}_{0.24}$; aluminovesuvianite (holotype) N.V. Chukanov’s sample. Gray highlighted the area of the D band.

Earlier, based on the analysis of the IR spectra of a limited VGM collection, it was concluded that “in the spectra of low vesuvianite, the high-frequency band of ν_3 vibrations is shifted by 10–15 cm^{-1} to lower frequencies compared to the spectra of high-vesuvianite expanded two closely located maxima 980, 970 cm^{-1} ” (Kurazhkovskaya et al. 2005). Our data do not fully support this conclusion. Indeed, in the IR spectra of most low-symmetry vesuvianite with a low boron content, there is an intense band in the interval 962–968 cm^{-1} ; An exception is sample 23700, for which a similar band is observed at 973 cm^{-1} . In the IR spectra of most highly symmetric vesuvianite, this band shifts to 976 - 986 cm^{-1} , but there are some exceptions (samples 9578, 51109, 21370, 5136, 43180, whose IR spectra contain a strong band at 962–968 cm^{-1}).

Another conclusion that was made in the work (Kurazhkovskaya et al. 2005) is that the “splitting of the low frequency band of ν_3 vibrations in the region of 920 cm^{-1} is $\sim 30\text{ cm}^{-1}$ in the spectra of low vesuvianite” a doublet of $925 + 895\text{ cm}^{-1}$ is given, but it is not explained why this doublet is associated with the splitting of the band at 920 cm^{-1} , and not with the appearance of a new band at 895 cm^{-1} . According to the data of the present work, the presence of two bands in this region is possible in the spectra of both high-symmetric and low-symmetric VGM, and there is no regularity between the positions of these bands and symmetry.

In the works (Kurazhkovskaya et al. 2005; Borovikova and Kurazhkovskaya 2006), the splitting of the ν_3 band with a shoulder of about 900 cm^{-1} and the presence of bending vibrations $\sim 575 + 615\text{ cm}^{-1}$ in the spectrum of the characteristic doublet one. As mentioned above, the first of these patterns is not confirmed on a large sample of samples. The second pattern confirmed by our data as a general trend, but there are some exceptions: a doublet of approximately equal intensity in the region of $\sim 575\text{--}615\text{ cm}^{-1}$ is present in the spectra of high-symmetry VGM 51109, 5136 and 43180.

3.1.6. Solid-state nuclear magnetic resonance

^1H solid-state nuclear magnetic resonance. The proton NMR spectra of most of the studied vesuvianite samples (Figure 43B-E) contain two peak areas in the intervals $7.60\text{--}6.50$ and $1.60\text{--}0.95$ (ppm) (Table 11). The Si-deficient vesuvianite sample studied in (Panikorovskii et al. 2016) (Figure 43A) contains an additional band at 3.38 ppm. The calculation of O – H ... O distances using the formula δ_{iso} (ppm) = $79.05 - 0.255d$ (O–H...O) (pm), proposed in (Yesinowski et al. 1988), gives values of $2.80\text{--}2.85$ and $3.03\text{--}3.06\text{ \AA}$, respectively, and 2.96 \AA for the additional band (Figure 43A) in the spectrum of a Si-deficient vesuvianite (Table 11).

The chemical shift values for the strongest peak in the range of $7.60\text{--}6.50$ ppm correspond to the O(11)–H(1a)···O(7) distances due to a length of $2.784(4)\text{ \AA}$ determined using neutron diffraction in the work (Lager et al. 1999). The O(11)–H(1a)···O(7) bond have distances in the range $2.74\text{--}2.82\text{ \AA}$ (Ohkawa et al. 1992, 2009; Pavese et al. 1998; Armbruster, Gnos 2000c; Galuskin 2005), which may refer to the same peak.

The band at 3.38 ppm is absent in the spectra of samples with normal silicon contents ($\sim 18.0\text{ apfu}$) and can correspond to the hydrogen bonds of the additional position H3, resulting from the substitution of the hydrogarnet type. A similar peak at 3.40 ppm was noted in the ^1H NMR spectrum of synthetic garnet of composition $\text{Li}_{3.8}\text{H}_{3.2}\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ containing hydrogarnet defects (Larraz et al. 2015). Peaks near $1.60\text{--}0.95$ (ppm) correspond to O(11)–H(1)···O(11) links with distances of $3.01\text{--}3.04\text{ \AA}$ (Pavese et al. 1998; Lager et al. 1999).

Table 11. Chemical shift, Si content and (O...O) distances in the ^1H NMR spectra of VGM.

Sample	Chemical shift (ppm)			Content Si (<i>apfu</i>)	O–H...O (Å) distances		
Stara Kamienica, Poland (E.V. Galuskin's sample)	7.55		1.57	17.99	2.80		3.04
Koytezek pass, Tajikistan (A.A. Agakhanov's sample)	6.55		1.16	18.04	2.84		3.05
Lupikko, Karelia (sample № 189/12409 SM)	6.56		1.11	17.98	2.84		3.06
Somma-Vesuvius, Italy (sample № 27844 FM)	6.88		1.48	17.81	2.83		3.04
«Hydrovesuvianite», Wiluy (E.V. Galuskin's sample)	6.74	3.38	0.95	16.79	2.83	2.96	3.06

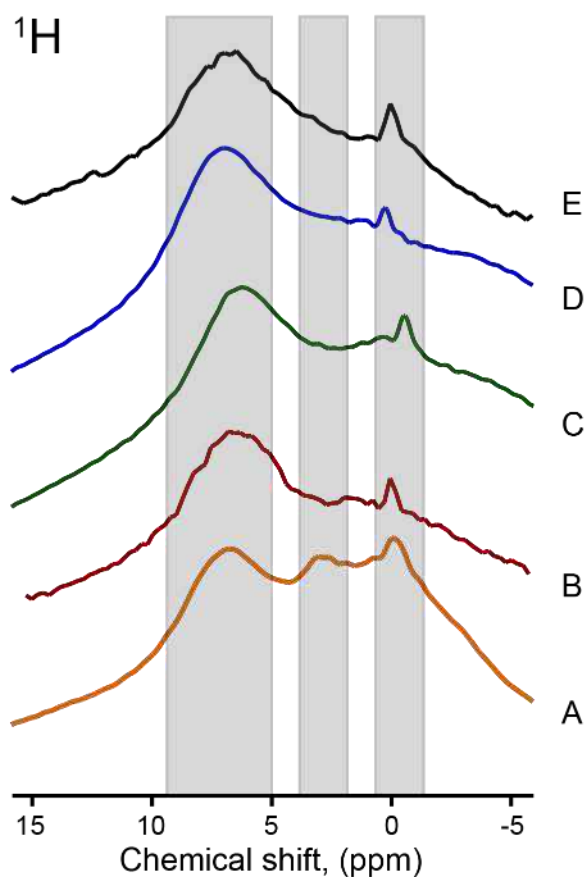


Figure 43. ^1H solid-state NMR spectra of epitaxial «hydrovesuvianite» from Wiluy, Russia (A, E.V. Galuskin's sample), Somma-Vesuvius, Italy (B, sample № 27844 FM), Lupikko, Karelia, Russia (C, sample № 189/12409 SM), vesuvianite from Koytezek pass, Tajikistan (D, A.A. Agakhanov's sample), vesuvianite from Stara Kamienica, Poland (E, E. Szeleg's sample).

^{27}Al solid-state nuclear magnetic resonance. Is the most clearly distinguished intense peak in the region of 0–8 ppm in the ^{27}Al NMR spectra (Figure 44A-E) corresponds to aluminum in octahedral coordination (positions Y2A,B and Y3A,B), (Phillips et al. 1987). The half-width of this

asymmetric peak varies considerably, increasing with an increase in the content of other components (Fe, Ti, Mg, Cr) in this site.

According to the works (Olejniczak, Źabiński 1996; Panikorovskii et al. 2017a, 2017c), a weak peak in the region of 40 ppm (Figure 44A) corresponds to Al in the five-coordinated Y1A,B sites. Aluminum in tetrahedral coordination is characterized by a peak in the region of 60 ppm (Panikorovskii et al. 2017e), which found for the skarn sample from Pitkäranta, Karelia, Russia (Figure 44C). It should be noted that the presence of 5-coordinated Al according to NMR data is a characteristic feature of a vesuvianite with a low-temperature genesis (primarily rodingites), while the presence of Al with coordination is characteristic of a vesuvianite from skarn and metamorphic rocks. Weak symmetrical peaks in the region of ± 175 ppm corresponds to spinning sidebands.

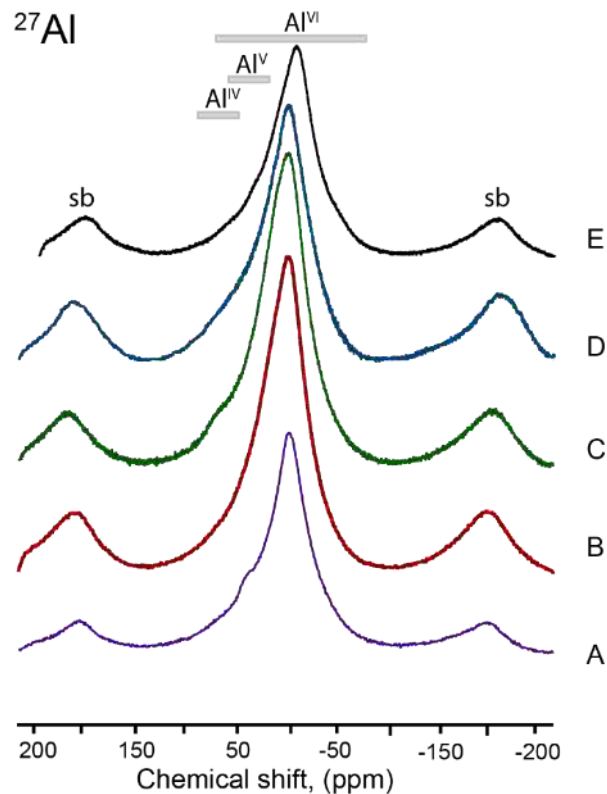


Figure 44. ^{27}Al solid-state NMR spectra of vesuvianite from Stara Kamienica, Poland (A, E. Szeleg's sample), vesuvianite from Vesuvius volcano (B, sample № 27844 FM), from Lupikko, Karelia, Russia (C, sample № 189/12409 SM), from Koytezek pass, Tajikistan (D, A.A. Agakhanov's sample), vesuvianite from the Bazhenovskoe deposit, Urals, Russia (E, A.A. Agakhanov's sample); Sb - sidebands.

2D multiquantum study of the ^{27}Al NMR spectrum of the vesuvianite (Figure 45) showed the absence of additional peaks in the spectrum corresponding to nonequivalent octahedral aluminum positions (Y2A, B and Y3A, B). In the resulting spectrum, there is an asymmetrical

intense peak with a center of gravity of -8; 10 ppm, corresponding to aluminum with coordination 6.

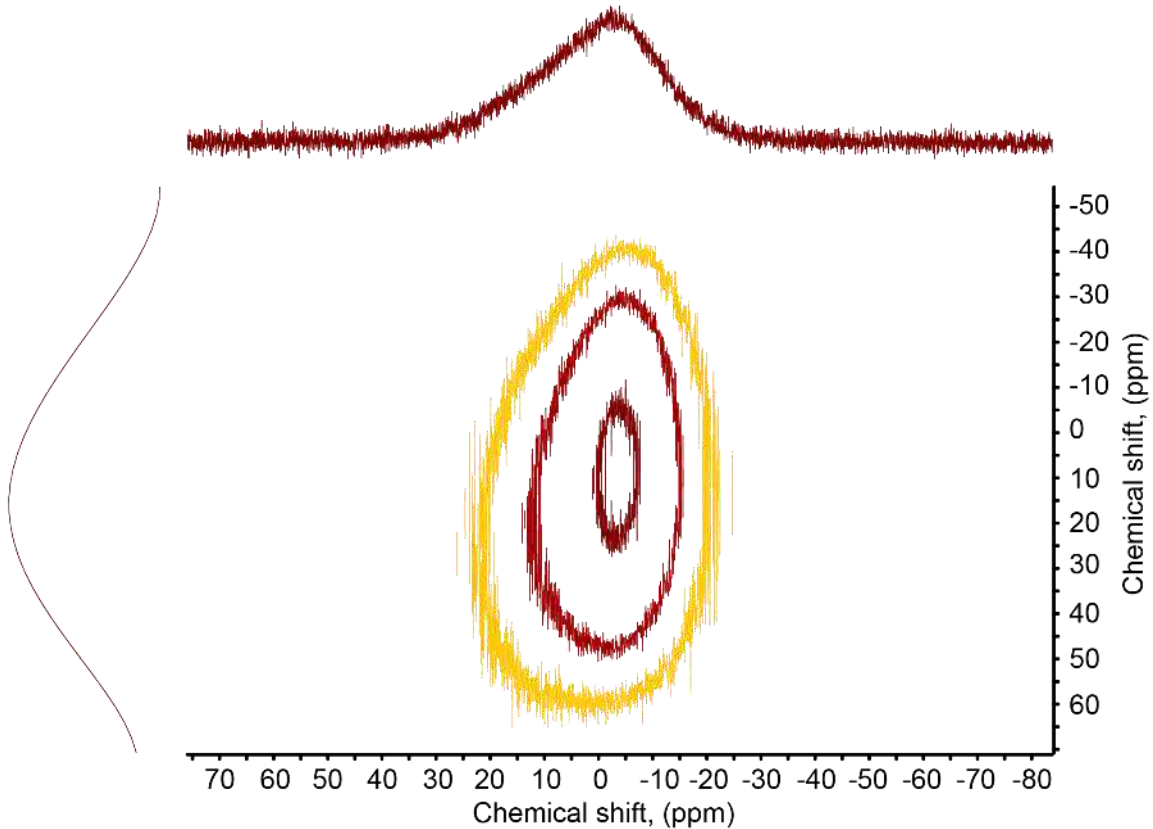


Figure 45. ^{27}Al 2D MAS NMR spectrum of vesuvianite from Koytezek pass, Tajikistan (D, A.A. Agakhanov's sample).

^{23}Na solid-state nuclear magnetic resonance. The NMR spectrum of sodium-rich vesuvianite sample № 979 BM (Figure 46A) represented by an asymmetric quadrupole doublet in the region of -15.8 ppm, which, according to published data, corresponds to Na in coordination of 8–9 (Xue, Stebbins 1993; Fechtelkord et al. 2001), – and this is fully consistent with single-crystal XRD data (Panikorovskii et al. 2016c). In contrast to our case, symmetric Gaussian peaks with a chemical shift of 0.0–2.0 ppm (Zhou et al. 2007) are characteristic of 6-coordinated sodium, and sodium in coordination 10 corresponds to maxima with a chemical shift of -25 ppm (Xue and Stebbins 1993).

^{19}F solid-state nuclear magnetic resonance. The NMR spectrum of the F-enriched sample from Lupikko, Karelia, Russia (Figure 46B) represented by an intense peak with a chemical shift of -109.02 ppm and sidebands at 63 and 165 ppm. Its location is slightly shifted relative to the fluorine peak in the octahedral environment of Al in micas (around -130 - 180 ppm) and can correspond to both Me-FO_4 coordination in the square-pyramidal Y_1 site and fluorine in octahedral coordination (Huve et al. 1992). Our NMR data are in agreement with the structural data of the work (Groat et al. 1992b, 1996).

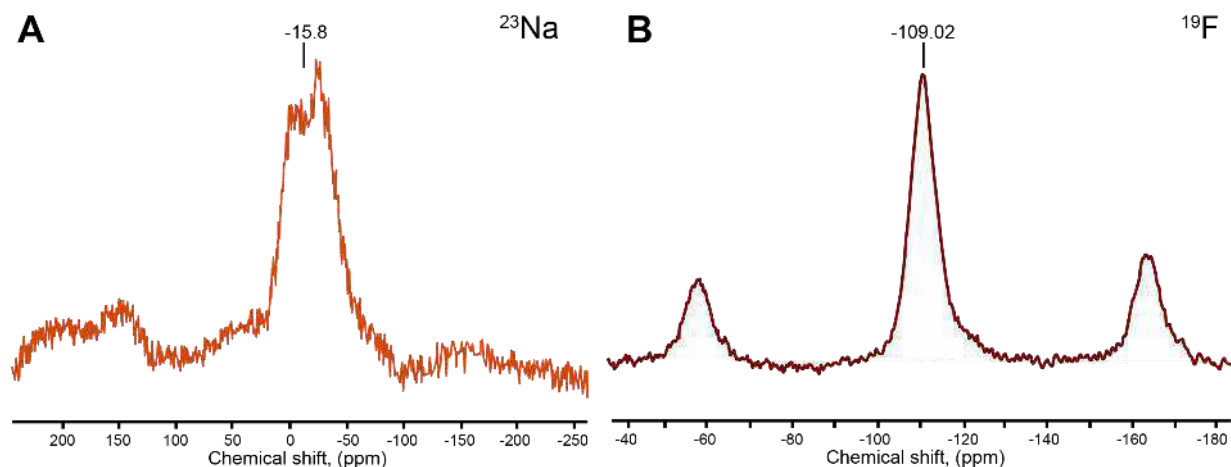


Figure 46. MAS NMR ^{23}Na spectrum of Na-enriched vesuvianite (A, sample № 97BM) from Western Keivy, Kola Peninsula, Russia represented by a asymmetric quadrupole doublet with a center at -15.8 ppm, MAS ЯMP ^{19}F spectrum for F-enriched vesuvianite from д Lupikko, Karelia, Russia (B, sample № 189/12409 SM) represented by a peak at -109.02 ppm.

3.1.7. Powder diffraction

The powder X-ray patterns of studied vesuvianite samples are shown in Figure 47A-F. For most of the samples, the spectral lines are identical, but the *hhl* reflections in the spectrum of the vesuvianite from the Kluchevskii mine (Figure 47D) has preferential orientation along the [110] direction. Should be noted a slight shift of the *hhl*, *h00* lines for Si-deficient B-bearing vesuvianite from Yakutia towards smaller angles 2θ , characteristic of boron-containing vesuvianite (Panikorovskii et al. 2017e). The presence of additional reflections on the powde diagram in connection with a decrease in the symmetry of $P4/nnc \rightarrow P4/n$ and $P4/nnc \rightarrow P4nc$ for these samples was not observed. Differences in the intensity of some lines, for example, line 440 in the spectrum of 47F, are associated with the preferential orientation of the grains (elongation along the *hh0* prisms). The data on the intensities, the positions of the lines and their *hkl* indices are given in [Appendixes 3.2.3–3.2.8](#).

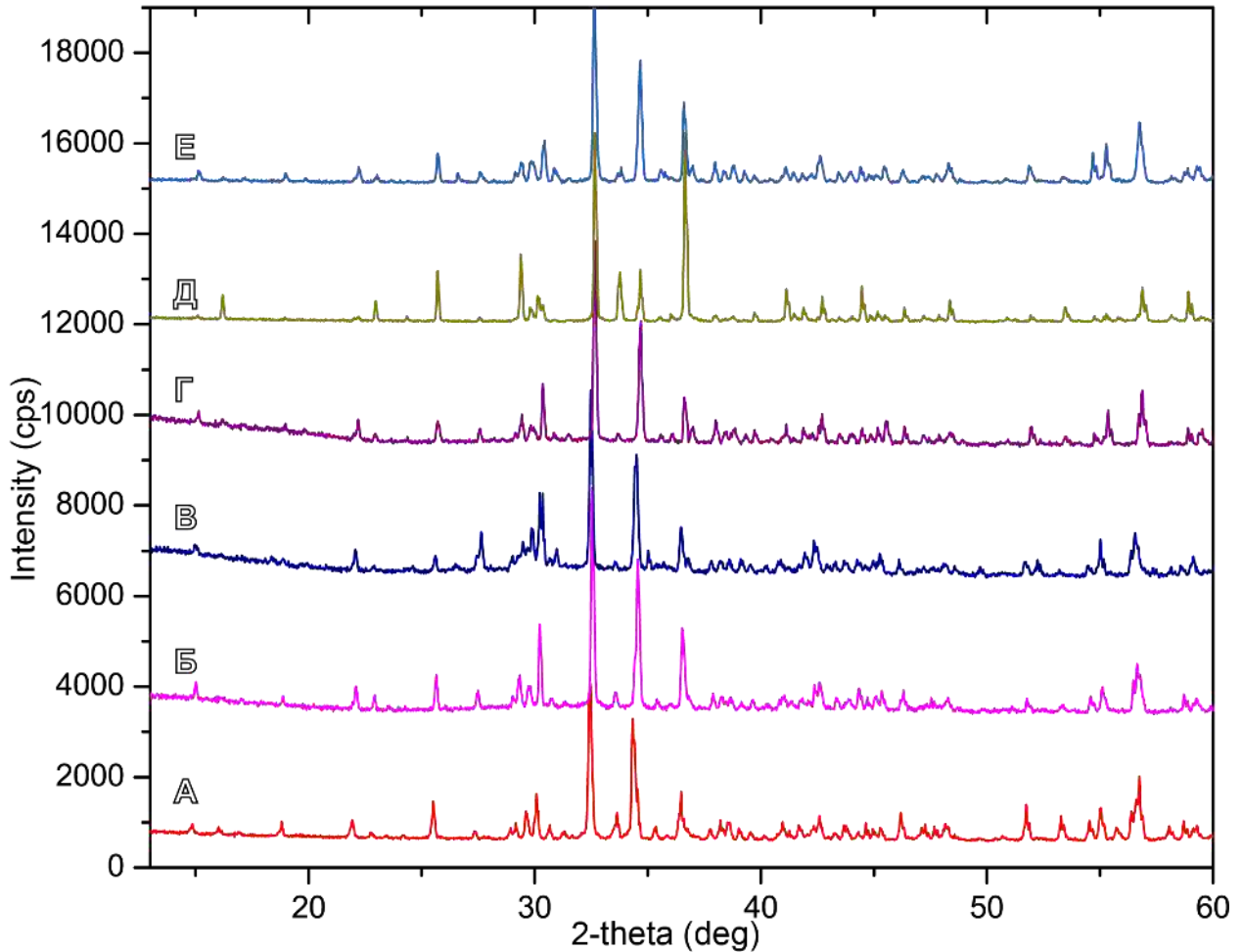


Figure 47. Powder diffraction spectra of Si-deficient B-bearing vesuvianite from Yakutia (A, E.V. Galuskin's sample), from Bazhenovskii deposit (B, A.A. Agakhanov's sample), vesuvianite from Kovsor (C, A.A. Agakhanov's sample), from Koytezek pass, Tajikistan (D, Agakhanov's sample), Kluchevskiy mine, Middle Urals, Russia (E, обр. № 27962 FM), from Vesuvius, Italy (F, sample № 27844 FM).

3.1.8. Mössbauer spectroscopy

To clarify the role of the valence state of iron in VGM crystal chemistry, the Mössbauer spectra of a Ti-rich brown vesuvianite from the Alchuri valley, Pakistan (Figure 48A) and two samples of the green (Figure 48B) and brown (Figure 48C) vesuvianite from volcanogenic skarns of the Somma-Vesuvius were studied (the photo of the samples in Figure 21A, B). These spectra are most satisfactorily described by four or five quadrupole doublets given in Table 12. It should be noted that the interpretation of doublets is unambiguous, consistent with X-ray structural data (Aksenov et al. 2016) and corresponds to that in the works (Rusakov et al. 2006; Groat and Evans 2012).

The most intense doublet with parameters of isomer shift (IS) ~ 0.38 and quadrupole splitting (QS) ~ 0.50 corresponds to Fe^{3+} in the octahedral $Y3$ position (Kraczka and Żabiński 2003;

Rusakov et al. 2006). A weak doublet *e* with the parameters IS = 0.40–0.52 and QS = 1.00–1.30 can be associated with Fe³⁺ in position Y1. A strong doublet *d* with the parameters IS = 0.75–0.85 and QS = 0.40–0.50 can be associated with Fe²⁺ in the octahedral position of Y3. Doublet *b*, like other doublets with similar ultrafine IS parameters = 1.03–1.10 and QS = 2.80–2.92, corresponds to Fe²⁺ in the Y1 position (Manning and Tricker 1975; Rusakov et al. 2006; Groat et al. 2013) The doublet *g* with the parameters IS = 0.92 and QS = 2.40 was first noted for the VGM in the work (Panikorovskii et al. 2017e), according to the data (Burns 1994) and (Geiger et al. 2000) can be attributed to octahedral Fe²⁺ (*i.e.* in position Y2).

The studied samples demonstrate the tendency of color to change from dark brown to greenish with an increasing content of Fe³⁺ from 57% to 76%. At the same time, the dominant role of Fe³⁺ in the Y1 position for the vesuvianite samples from a type locality should be noted, which can be useful in determining the end-member vesuvianite formula.

Table 12. The values of the hyperfine parameters of the partial spectra of the ⁵⁷Fe for the studied vesuvianite samples.

Doublet	Isomer shift, (mm/s)	Quadrupole splitting , (mm/s)	Line width, (mm/s)	Area, (%)	Assignment
Sample Alchuri valley, Pakistan, N.V. Chukanov's sample					
<i>c</i>	0.397±0.002	0.523±0.005	0.388±0.006	53.7±0.7	^{VI} Fe ³⁺ at Y3
<i>e</i>	0.518±0.007	1.228±0.014		13.3±0.8	^V Fe ³⁺ at Y1
<i>d</i>	0.754±0.009	0.506±0.014		15.7±0.6	^{VI} Fe ²⁺ at Y3
<i>b</i>	1.096±0.004	2.796±0.008		17.2±0.3	^V Fe ²⁺ at Y1
Vesuvius, Italy, sample № 27844 FM					
<i>c</i>	0.377±0.002	0.492±0.004	0.460±0.004	54.4±0.6	^{VI} Fe ³⁺ at Y3
<i>e</i>	0.481±0.006	1.076±0.011		12.8±0.7	^V Fe ³⁺ at Y1
<i>d</i>	0.821±0.003	0.396±0.004		17.9±0.5	^{VI} Fe ²⁺ at Y3
<i>b</i>	1.039±0.012	2.920±0.031		6.1±0.5	^V Fe ²⁺ at Y1
<i>g</i>	0.921±0.009	2.400±0.022		8.8±0.5	^{VI} Fe ²⁺ at Y2
Vesuvius, Italy, sample № 51062 FM					
<i>c</i>	0.377±0.007	0.528±0.014	0.432±0.004	59.9±0.4	^{VI} Fe ³⁺ at Y3
<i>e</i>	0.405±0.004	1.312±0.010		16.3±0.5	^V Fe ³⁺ at Y1
<i>d</i>	0.842±0.030	0.438±0.060		14.8±0.4	^{VI} Fe ²⁺ at Y3
<i>b</i>	1.030±0.007	2.920±0.014		9.0±0.3	^V Fe ²⁺ at Y1

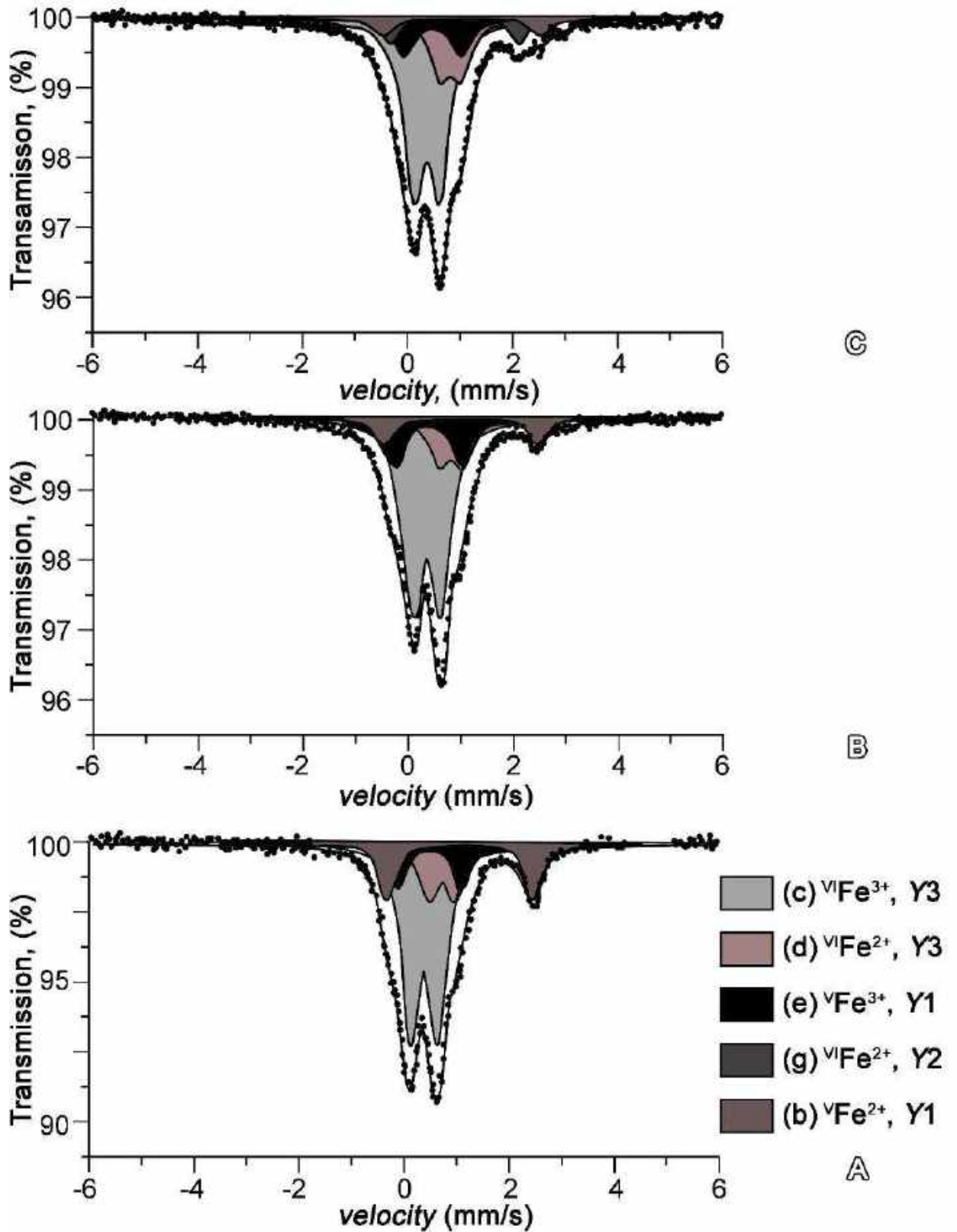


Figure 48. Mössbauer spectra, vesuvianite from Alchuri, Pakistan (A, N.V. Chukanov's sample), from Vesuvius, Italy (B, sample № 51062 FM), (C, sample № 27844 FM).

3.1.9. Photoelectron spectroscopy

Depending on the local coordination, the binding energy of four- and hexavalent sulfur can vary in the range of 160–171 eV (Lindberg et al. 1970; Kelemen et al. 1990). Therefore, powders of hannebachite (CaSO_3)₂ · H₂O (Figure 49A, red line) and ettringite (Figure 49A, blue line) $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ were used as standards of S^{4+} and S^{6+} . Based on the data from the published data, a broad intense unseparated 2p (1/2 and 3/2) sulfur peak (168.7 eV) in the spectrum of yellow vesuvianite from Monzoni, Italy (Figure 10D) can be interpreted as S^{4+} , which is confirmed by IR spectroscopy data and X-ray analysis.

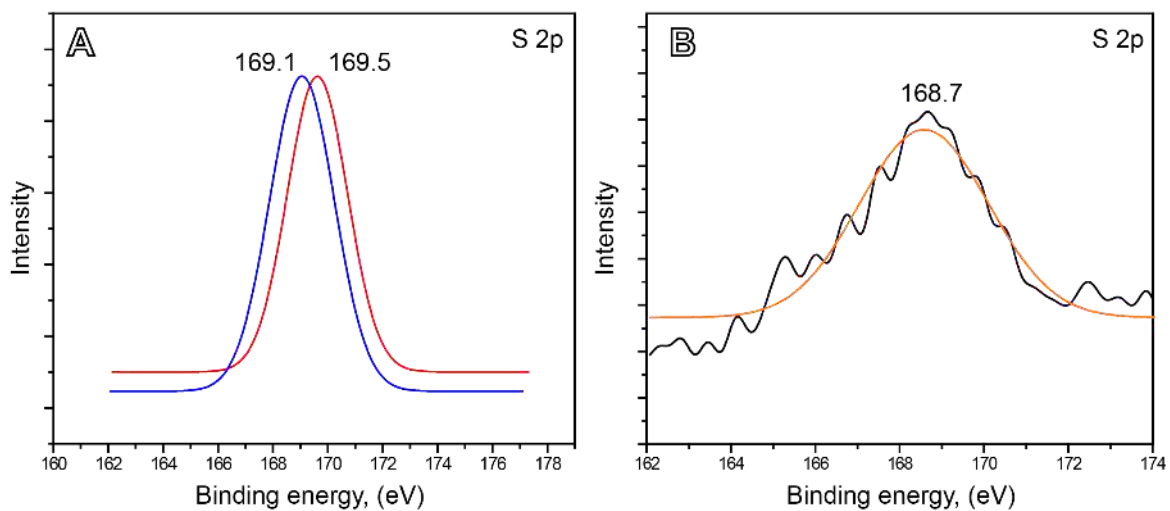


Figure 49. Photoelectron spectrum of S2p standards (A, ettringite - blue line and hannebachite - red line) and vesuvianite specimen of from Monzoni, Italy (B, sample №56-3057 SM).

3.1.10. Single-crystal X-ray diffraction analysis

The refinement of the vesuvianite crystal structures were performed in three space groups ($P4/nnc$, $P4/n$, $P4nc$). The final choice of symmetry based on number and intensity of glide-plane violating reflections (if present) for a particular space group (see [section 1.3.7](#)). Attempts of refinement in low-symmetric groups, such as $P\bar{4}$, $P2/n$ and $P\bar{1}$ (Veblen, Wiechmann 1991; Tanaka et al. 2002) for the samples with abnormal optical properties (angle $2V > 5^\circ$) showed no deviation of the general vesuvianite symmetry from tetragonal. With a decrease in symmetry, the symbol A or B was added to the site names. The list of studied samples, unit cell parameters (UCP), boron content, according to X-ray structural data, as well as the number of violating reflections for the $P4/nnc$ and $P4/n$ space groups, channel population positions $P4/nnc$ and $P4/n$ and final R_1 - factors are given in [Appendix 3.2.9](#).

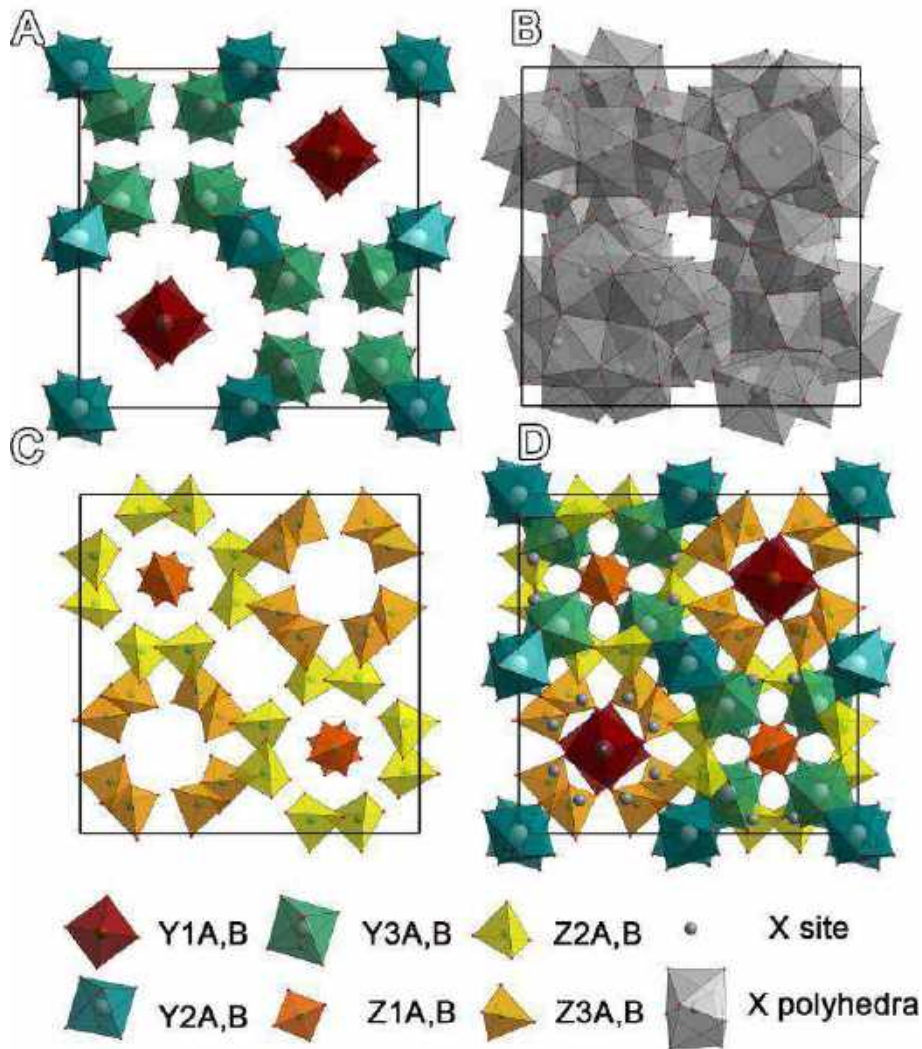


Figure 50. The projection of vesuvianite crystal structure along the c axis: dark green and light green octahedra denote the $Y2A,B$ and $Y3A,B$, sites the square-pyramid $Y1A,B$ red (A), gray polyhedra and gray spheres are X -polyhedra (B), bright orange, orange, yellow tetrahedrons are $Z1A,B$; $Z2A,B$ and $Z3A,B$, sites (C), the common projection (D).

As noted in first chapter, in the crystal structure of a vesuvianite three groups of sites differing in the size of cations and their coordination can be distinguished: X , Y , Z , - (Figure 50). The X sites have a coordination number of 7–9 and, as a rule, are populated exclusively with calcium cations, the $X3$ -polyhedron has a coordination number of 9 and the largest volume, the polyhedra $X1$, $X2$ and $X4$ are surrounded by 7-8 oxygen atoms. Due to the close distances between the sites $Y1$ and $X4$ (see details in [section 1.3.3](#)), the total occupancy of these site is $\frac{1}{2}$.

The Y positions (Figure 50A) have a tetragonal pyramid coordination ($Y1$) or an octahedral coordination ($Y2$ and $Y3$ sites). Z positions are in a tetrahedral coordination, with isolated $Z1$ and $Z2$ sorosilicate sites, and $Z3$ belonging to Z_2O_7 nesosilicate sites.

***P4/nnc* model**

This structural model is characterized by the statistical disorder of the half-populated ($4e$) positions $Y1$ - $X4$ - $X4$ - $Y1$, which situated on the 4-fold axis (Figure 51). Most often, this model describes of VGM crystal structure with skarn or volcanic origin, which are also characterized by the presence of partially populated additional $T1$ and $T2$ sites.

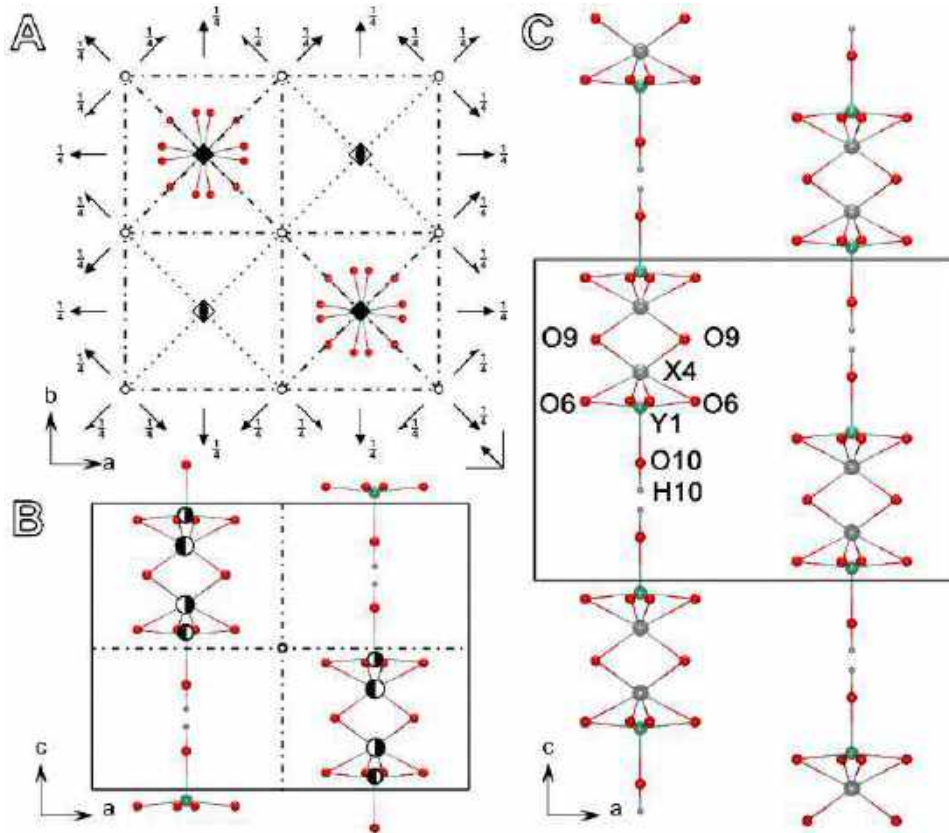


Figure 51. Projection of cationic rods $Y1$ - $X4$ - $X4$ - $Y1$ of positions along the c axis (A), projection onto the plane b (B) with indication of the elements of symmetry; the projection of cationic chains on the axis b with the designations of positions and the selection of the unit cell (C). The positions of hydrogens are given in accordance with the structural model in the work (Lager et al. 1999).

In order to assess the accuracy of determining the occupancy of channel positions, the refinement of VGM samples with a general symmetry $P4/nnc$ was also performed in the space group $P4/n$. The deviation from theoretical occupancy by 50% was $\pm 2\%$. The geological conditions for the vast majority of samples with $P4/nnc$ symmetry correspond to those for the high-temperature modification of the vesuvianite. The exceptions are the low-temperature crusts of the hydrated vesuvianite from Wiluy, Yakutia, Russia and Kovdor, Murmansk region, Russia, as well as F-rich needle crystals from the vesuvianite from Tas-Khayakhtakh, Russia and Lupikko, Karelia, Russia.

For the samples described by the $P4/nnc$ model, glide-plane violating reflections were often observed. For example, a total of 128 violating reflections were noted for the vesuvianite from the

fenitized gabbroids of the Western Keivy, Kola Peninsula, Russia. Some of them (Figure 52) belonged to the n plane, perpendicular to the 4-fold axis, the other part - to the n plane lying in (100). Weak intensity of these reflections, coupled with the absence of a difference in the occupancy of the Y1A and Y1B sites (when refining in space group $P4/n$), as well as a large number of positions with negative thermal displacement factors while refining the structure in space group $P4nc$, indicate the resulting $P4/nnc$ symmetry.

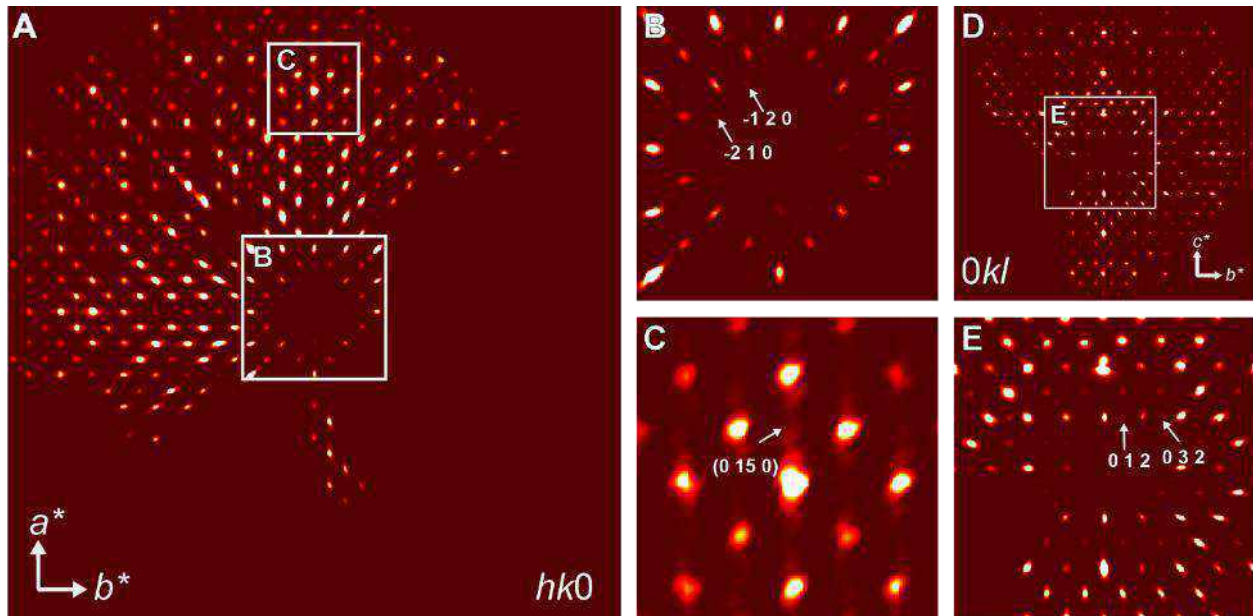


Figure 52. Sections of the reciprocal space (sample № 976 MB): general view of the $hk0$ section (A); the presence of additional violating reflections for the n plane, perpendicular to the 4-fold axis (B), and the $P4/nnc$ symmetry (C); general view of the section $0kl$ (D), additional reflections that violate the plane n lying in (100) (E)

Most of the VGM according to X-ray structural data refined in the $P4/nnc$ space group, did not contain violating reflections (Figure 53). High-symmetry specimens usually has intense reflections of the family $00l$ (where $l = 2, 4, 6$ etc.), as well as reflections $084, 0-84, 0-8-4, 08-4$, the intensity of which exceeds the intensity of other reflections.

Needle crystals of a vesuvianite from skarn rocks of Tas–Khayakhtakh, Yakutia, Russia under a polarizing microscope demonstrated uneven extinction along the c axis. The study of the diffraction pattern of this sample showed the splitting of some reflections in the area of the distant 2θ angles (Figure 54). An analysis of the $hk0$ projection of the reciprocal space section showed that most of the basic reflections ($0-20, -510, -400$) are duplicated, which may be due to the mechanical splitting of the vesuvianite crystals as they grow along the $[001]$ direction described in (Galuskin 2005).

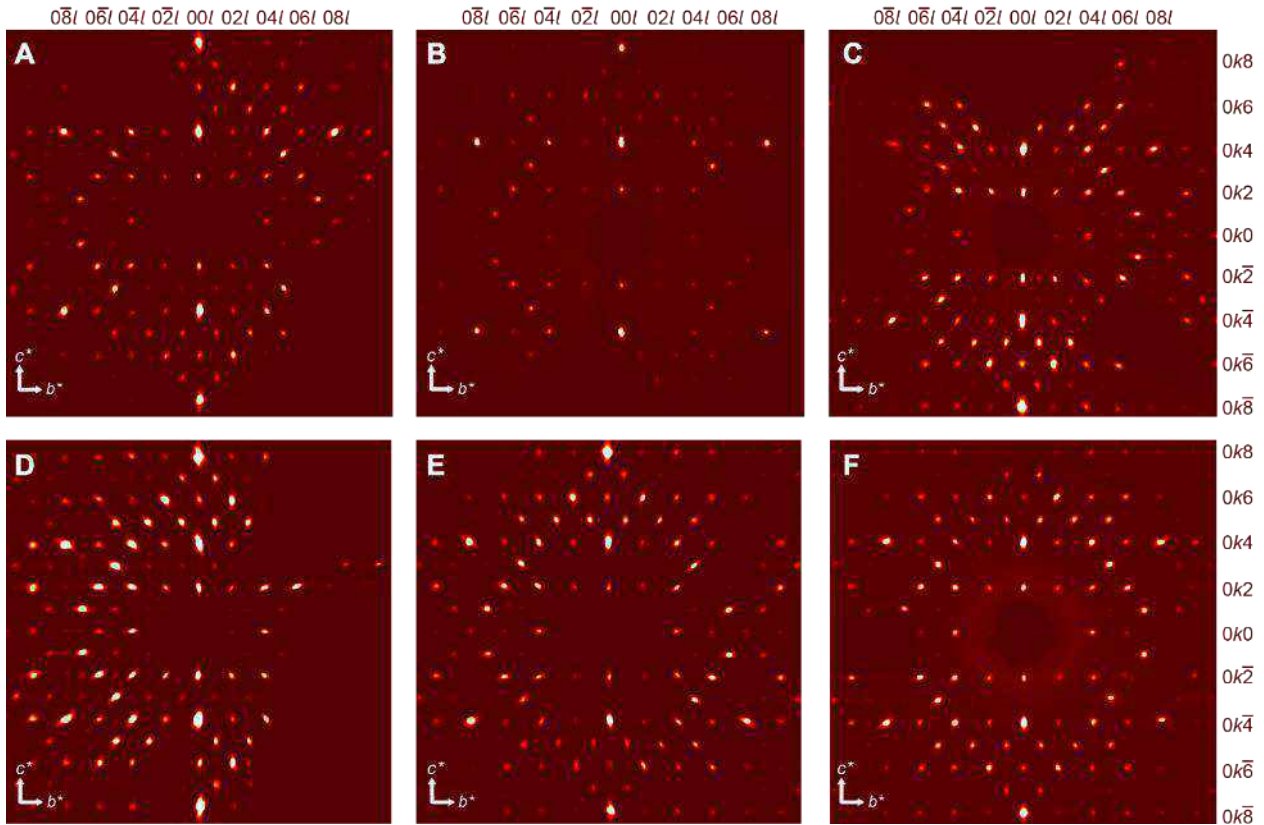


Figure 53. Reconstructed sections ($0kl$) of reciprocal space for vesuvianite with $P4/nnc$ symmetry: from Monzoni, Italy (A, sample №56-3057 SM), Tas–Khayakhtakh, Russia (B, E.V. Galuskin’s sample), Kristiansand, Norway (C, sample № 13975 FM), from Oyta, Japan (D, sample № 54541 FM), from Piliola, Finland (E, E.V. Belogub’s sample), from Jokum, Sweden (F, sample № 13967 FM).

As an example of the $P4/nnc$ model, we consider structure of vesuvianite from Vesuvius (sample № 27844 FM), which has a volcanic genesis. The structure of the sample under investigation was refined with an R -factor of 0.027 ([Appendix 3.2.10](#)). Analysis of the occupancy of the $X1$ ($4c$), $X2$ ($16k$), $X3$ ($16k$), $X4$ ($4e$) positions showed that they are fully occupied by the Ca atoms ([Appendix 3.2.11](#)). According to the work (Panikorovskii et al. 2016c), the Na atoms in the vesuvianite structure occupy the $X4$ and $X1$ positions. The average bond lengths ([Appendix 3.2.12](#)) were 2.424, 2.4724, 2.5586 and 2.460 Å for $\langle X1-O \rangle$, $\langle X2-O \rangle$, $\langle X3-O \rangle$, and $\langle X4-O \rangle$, respectively, which also agrees with full occupancy of these positions by calcium atoms.

The value of the scattering factor of Z positions corresponds to their full occupancy by Si atoms.

It is known that in the vesuvianite structure the octahedral $Y2$ ($8f$) site is predominantly populated by Al and Mg (Groat et al. 1992a; Galuskin 2005), while the position $Y3$ ($16k$) also includes Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn and Cr (Phillips et al. 1987; Ohkawa et al. 1992; Armbruster et al. 2002). The refined occupancy of the $Y2$ position is $Al_{1.00}$; the corresponding bond lengths are $\langle Y2-O \rangle = 1.896$ Å. The position of $Y3$ has an admixture of iron, its refined occupancy is $Al_{0.90}Fe_{0.10}$,

and the average distance $Y3-O$ is 1.9662 Å. The position of the tetragonal pyramid $Y1$ in both structures is predominantly populated by Fe atoms. Its refined occupancy is $(Fe_{0.72}Mg_{0.28})_{1.00}$ or, taking into account the data of Mössbauer spectroscopy, $(Fe^{3+}_{0.50}Mg_{0.28}Fe^{2+}_{0.22})_{1.00}$. The distances between the half populated positions $Y1-X4$ and $X4-X4$ were 1.14 and 2.49 Å, respectively, which agrees well with the disordered structure model.

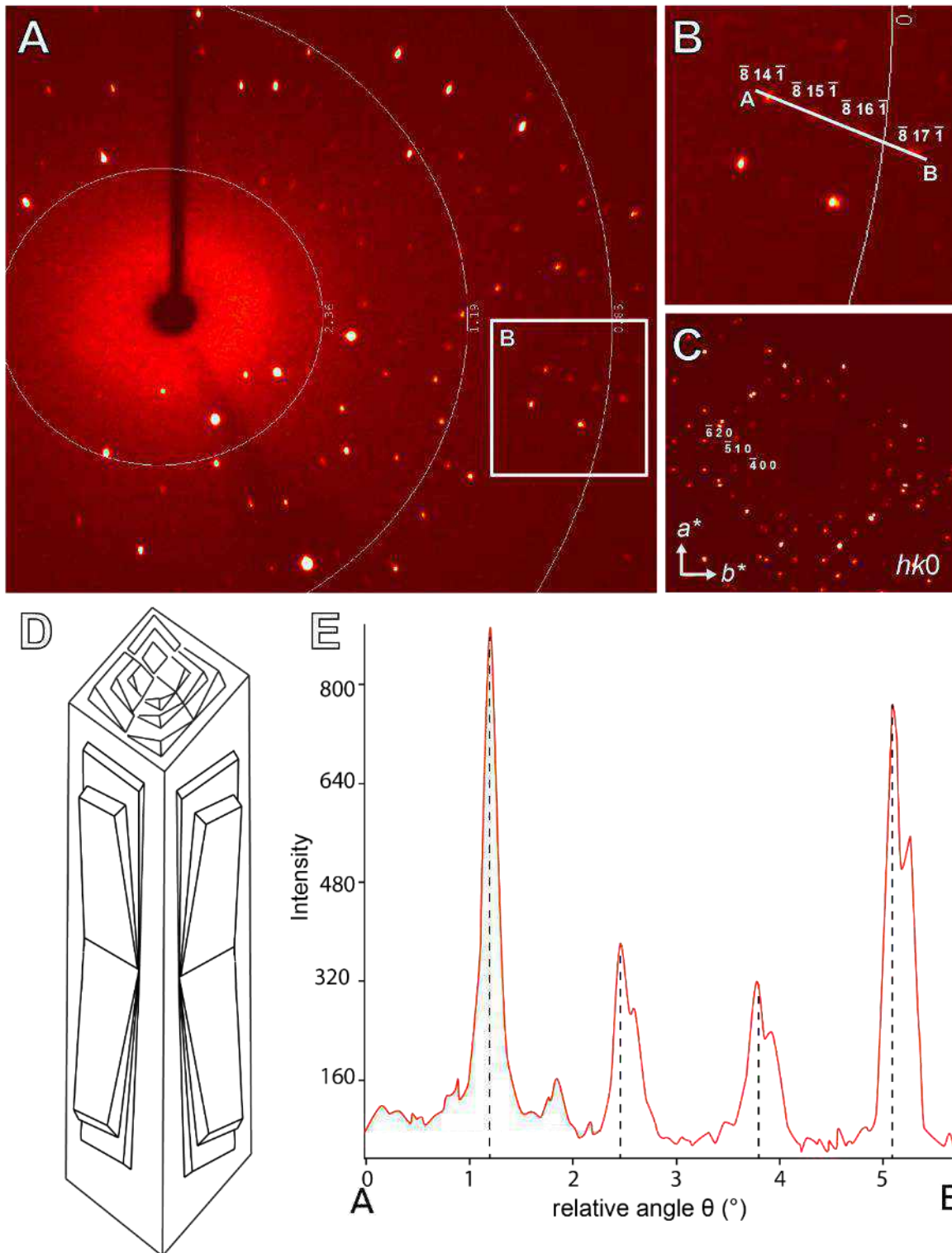
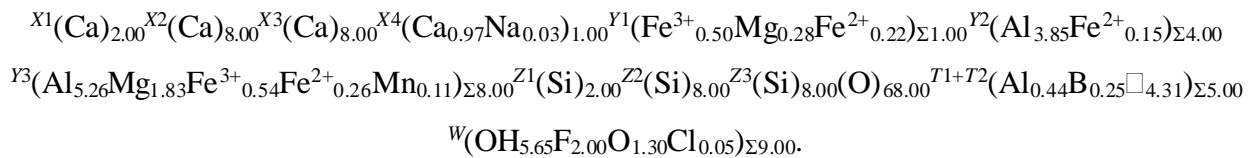


Figure 54. Diffraction pattern for a sample from Tas-Khayaktakh, Russia (A, E.V. Galuskin's sample), splitting of some reflections in the far-angle θ region (B), doubling $0-20$, -510 , -400 reflections of $hk0$ section of the reciprocal space (C), the model of the splitting of the vesuvianite (D), according to (Galuskin 2005) and the profile of a series of $-8k-1$ reflections from a split crystal (E).

For a vesuvianite from a type locality, a partial population of additional $T1$ ($8h$) and $T2$ ($2a$) positions is characteristic, which, in addition to X-ray diffraction analysis, is confirmed by FTIR and NMR methods (see sections [3.1.4](#) and [3.1.5](#)). According to the data (Gnos, Armbruster 2006), partial occupancy of these positions is typical for samples with a temperature of formation of 500–900 ° C. For the samples with a $T1$ position occupying more than 50% (Groat et al. 1998; Bellatreccia et al. 2005b; Panikorovskii et al. 2017e), the O7 oxygen position splits into O7A and O7B, but with a low population (as in our case) no splitting is observed (Galuskin et al. 2003b).

According to the work (Groat et al. 1992a), in the structure of the vesuvianite, fluorine replaces hydroxyl groups in the O10 and O11 sites. The obtained scattering factor for the O11 position at 8.25 \AA fully confirms this, the refined occupancy of the O11 site is $O_{0.75}F_{0.25}$.

The final crystal chemical formula taking into account structural data, chemical composition, IR spectroscopy, NMR and Mössbauer spectroscopy data can be written as (Panikorovskii et al. 2017d):



***P4/n* model**

With an increase in the number of ordered domains in the VGM structure, occurs increasing of order in the structure channels, which expressed in a change in the cation configuration. As a result, instead of the sequence $Y1-X4-X4-Y1$ (sites with a population of $1/2$), observed in the space group $P4/nnc$, the following configurations are realized: $Y1-\square-X4-\square$ or $\square-X4-\square-Y1$ (Armbruster, Gnos 2000a) (Figure 55). Among with strong reflections, there are weak maxima in the diffraction pattern, for which $h + k \neq 2n$, as well as $00l$ reflections, for which $l \neq 2n$ (Figure 56). Their presence indicates the absence in the structure of glide planes n oriented parallel to (010), as well as planes c parallel to (110) that is, to lower symmetry according to the $P4/nnc \rightarrow P4/n$ scheme.

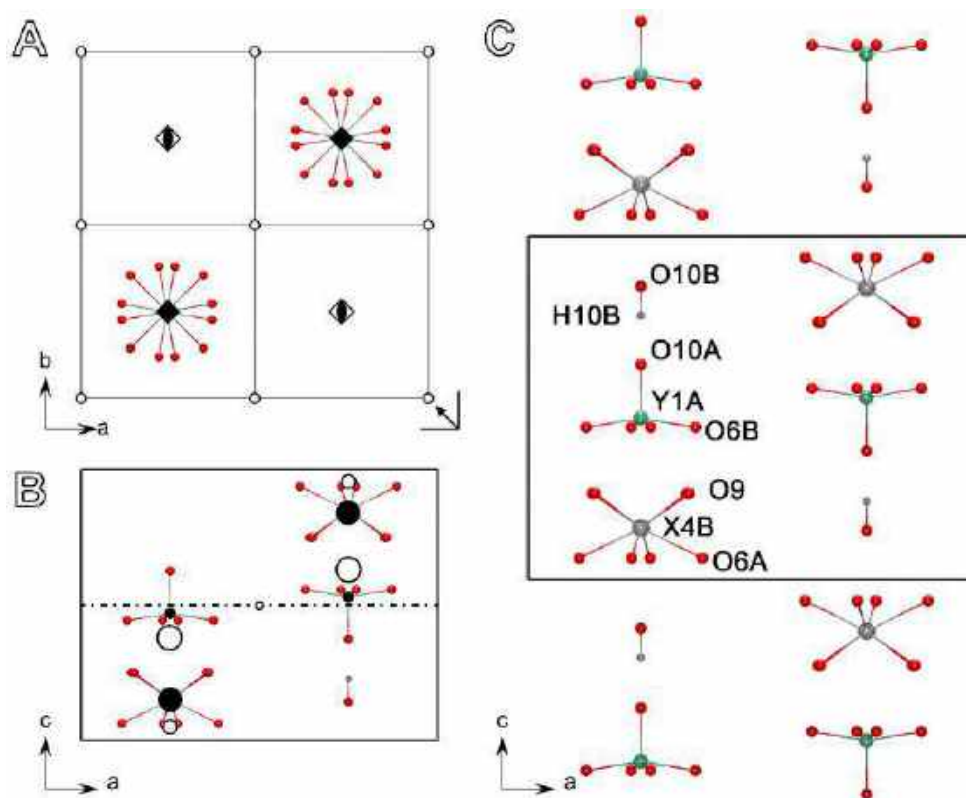


Figure 55. Projection of cationic rods $Y1-X4-X4-Y1$ running along the c axis for the $P4/n$ model of the vesuvianite structure (A), projection on the plane b with indication of the symmetry elements (B); the projection of cationic chains on the axis b with the designations of positions and the selection of the unit cell (C). The positions of the atoms are given in accordance with the structural model of the vesuvianite from the Akhmatovskaya Kop' (sample № 28975 FM)

Differences between the $P4/nnc$ and $P4/n$ model (vacancies and full populations) also appear on the graph of the observed electron density (Figure 57). For VGM with $P4/n$ symmetry, there is a partial ordering of Mg^{2+} , Fe^{3+} cations in octahedral positions, which results in a significant difference between the average lengths of $Y3A-O$ and $Y3B-O$ bonds, as well as in different scattering factors of the corresponding sites. This ordering in octahedral sites compensates the stresses in the structure resulting from the ordering of cations in channels (Паниковровский et al. 2016c). With good quality crystals, it is possible for $P4/n$ to localize the positions of protons in the structure, while for the $P4/nnc$ model due to statistical disorder, determination of the positions of hydrogen atoms using X-ray diffraction is almost impossible.

As an example of the $P4/n$ model, we present the structure of a vesuvianite from the rodingites of the Akhmatovskaya Kop' (sample № 28975 FM). The value of the final R -factor is 0.027 ([section 3.2.13](#)).

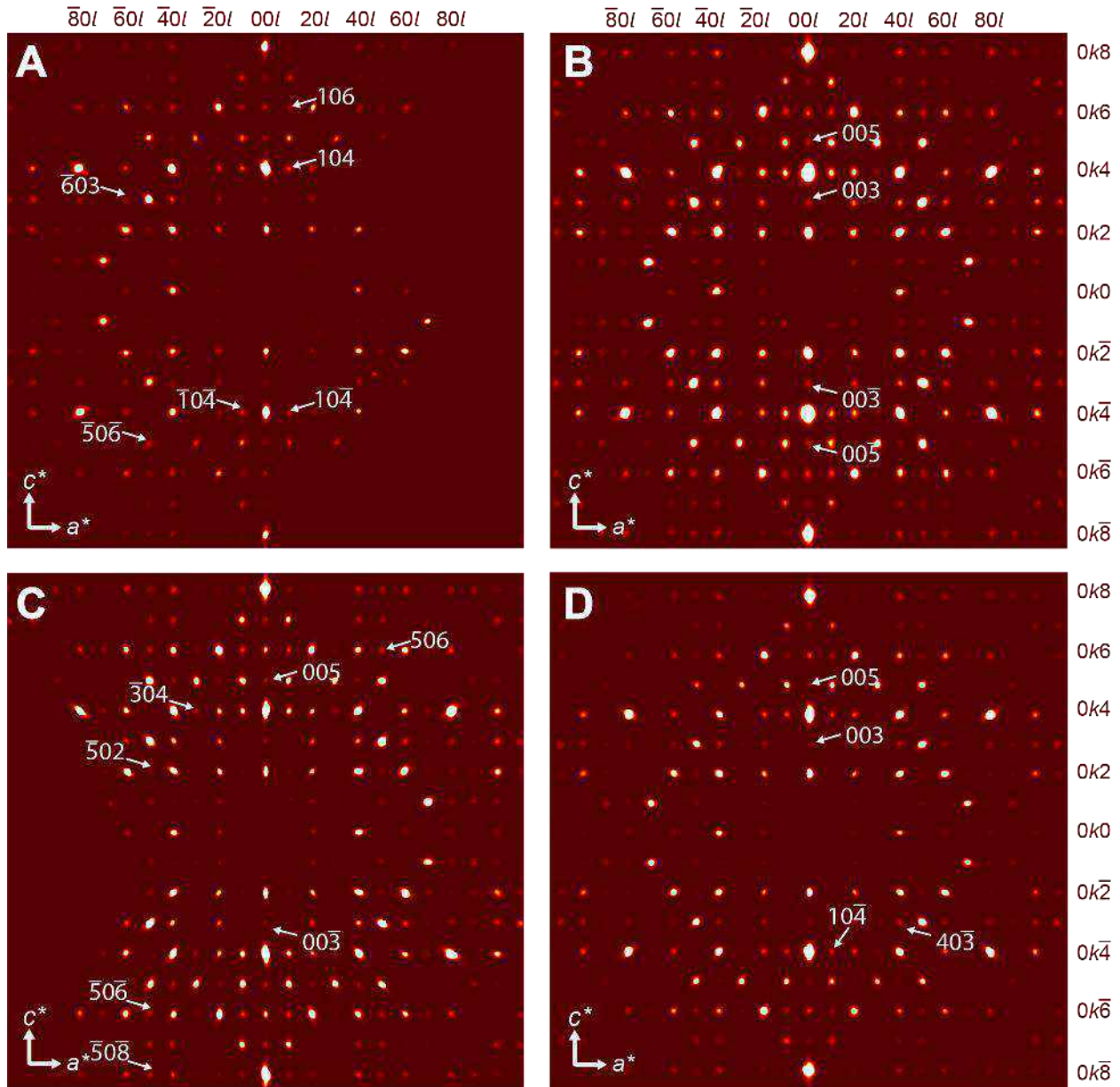


Figure 56. Reconstructed section ($h0l$) of reciprocal space at level $k = 0$ for vesuvianite from Tirol, Italy (A, sample № 51085 FM), Eremeevskaya Kop', Urals, Russia (B, sample № 18983 MΦ), «Govorukhinsky razrez», Urals, Russia (C, sample № 23677 MΦ) and Maderaner, Switzerland (D, sample № 27726 FM). White arrows indicates violating diffraction maxima for the space group $P4/nnc$.

As noted earlier, the most important characteristic of low-symmetric species of the vesuvianite is the population of the $X4A$, $X4B$, $Y1A$, $Y1B$ positions. The total population of $X4A$ and $X4B$ positions is equal to one, as well as the total population of five-coordinated $Y1A$ and $Y1B$. The population of pairs of positions $Y1A$ and $X4A$, $Y1B$ and $X4B$ is the same. The adjusted population of channel positions $X4A$ and $X4B$ are $(Ca_{0.02})$ and $(Ca_{0.98})$. The scattering population of the positions $X1A,B$ ($4f$), $X2A,B$ ($8g$), $X3A,B$ ($8g$), $X4A,B$ ($2c$) corresponds to their population exclusively with Ca atoms (sections 3.2.14). The average bond lengths (section 3.2.15) X–O vary within 2.43–2.57 Å.

The octahedral $Y2A,B$ positions ($4d$ and $4e$) are populated exclusively by Al atoms; the corresponding bond lengths $\langle Y2A-O \rangle$ and $\langle Y2B-O \rangle$ are 1.8946 and 1.9004 Å. In addition to the high degree of order of the channel positions ($X4A,B$, $Y1A,B$), the ordering of octahedral positions is observed, the refined occupancy of which are $[(Al)_{0.87}(Fe)_{0.13}]_{1.00}$ and $[(Al,Mg)_{0.78}(Fe)_{0.22}]_{1.00}$ for $Y3A$ ($8g$) and $Y3B$ ($8g$), respectively. The incorporation of Mg in the $Y3B$ position is confirmed by an increase in the average bond length $\langle Y3B-O \rangle$ for this site to a value of 2.005 Å compared to $\langle Y3A-O \rangle$, which is 1.936 Å. The final occupancies of the $Y1A$ and $Y1B$ positions were $(Fe_{0.60}Al_{0.38})_{0.98}$ and $(Fe_{0.02})$, respectively.

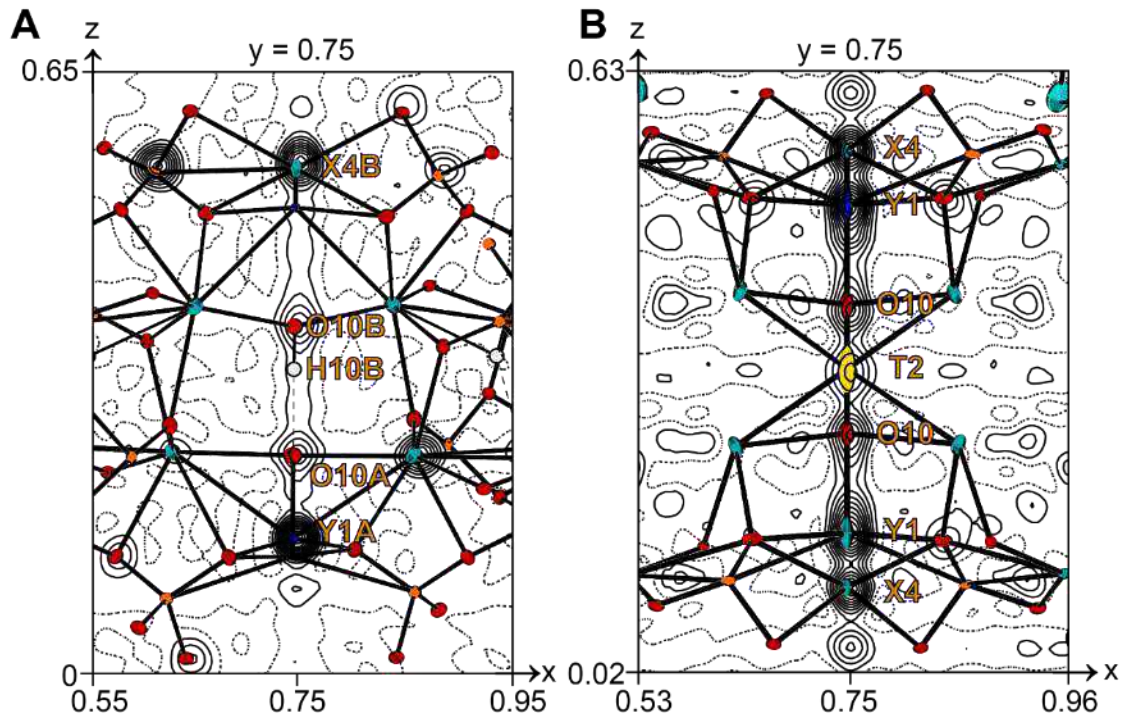


Figure 57. Graph of the observed electron density along the chains $Y1-X4-X4-Y1$, located on the 4-fold axis, with coordinates 0.75, 0.75, z for the $P4/n$ vesuvianite from the Akhmatovskaya Kop' (A, sample № 28975 FM) and $P4/nnc$ vesuvianite from Vesuvius, Italy (B, sample № 51062 FM). Thermal ellipsoids are drawn with a 50% probability level.

The difference in the occupancy of the $Y3A$ and $Y3B$ octahedra, which are coordinated by the OH^- groups (table 13), leads to nonequivalent arrangement of the hydrogen atoms ($H11A$ and $H11B$); the angles for the strongest hydrogen bonds $O11A-H11A \cdots O11B$ and $O11B-H11B \cdots O11A$ differ by 15° . A change in the geometry of hydrogen bonds leads to the splitting of bands in the IR spectrum in the region of $3440-3470\text{ cm}^{-1}$ (see details in [section 3.1.5](#)).

The refined and empirical formula for the studied sample can be written as follows (Chukanov et al. 2018):

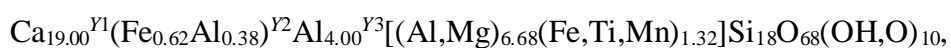




Table 13. Hydrogen-bonding system for in the crystal structure of vesuvianite from Akhmatovskaya Kop', Urals, Russia (sample № 28975 FM).

Bond	H···A	D···A	∠(DHA)
O11A–H11A···O7A	2.24(5)	2.770(3)	117(4)
O11A–H11A···O7B	2.37(5)	2.945(3)	121(4)
O11A–H11A···O11B	2.26(3)	3.088(3)	153(5)
O11B–H11B···O11A	2.33(4)	3.088(3)	138(4)

***P4nc* model**

In most modern works, starting with (Allen, Burnham 1992), the VGM are conventionally divided into two groups: “high” (high-temperature, the *P4/nnc* space group) and “low” (low-temperature, *P4/n* and *P4nc* space groups). This approach is largely justified, because, as a rule, low-temperature vesuvianite contains both domains with *P4/n* symmetry and *P4nc* with symmetry (table 5). In addition, most samples containing domains with *P4nc* symmetry have a resulting *P4/n* symmetry. Both modifications are close in structural complexity (Figure 24) and formed in the same temperature range. However, a part of the VGM has *P4nc* symmetry, only 4 structure descriptions in this space group are described in the literature (Ohkawa et al. 1992; Armbruster and Gnos 2000a, 2000b; Panikorovskii et al. 2016c).

The verification of the correctness of the structures refinement in the *P4nc* space group was carried out according to the method proposed by T. Armbruster (Armbruster, Gnos 2000a). The structures were refined in the *P4/nnc* space group and was considered a list of 50 reflections, for which the difference between the experimental and calculated intensities is the most significant. In case the structure with *P4nc* model was incorrectly refined in the space group *P4/nnc*, the F_o^2 parameter is always greater than F_c^2 , which, as a rule, was observed for all reflections during the test. In addition, samples with *P4/n* symmetry when refined in the *P4nc* space group demonstrated a significant number of atoms with negative parameters of anisotropic displacement parameters.

The main difference between the *P4nc* and *P4/n* vesuvianite modifications is the relative orientation of the tetragonal pyramids. In the *P4nc* modification, all the tetragonal pyramids of Y1 are oriented in the same direction along the [001] or [00 $\bar{1}$] direction (Figure 58), whereas in the *P4/n* modification these pyramids are differently directed (Figure 55).

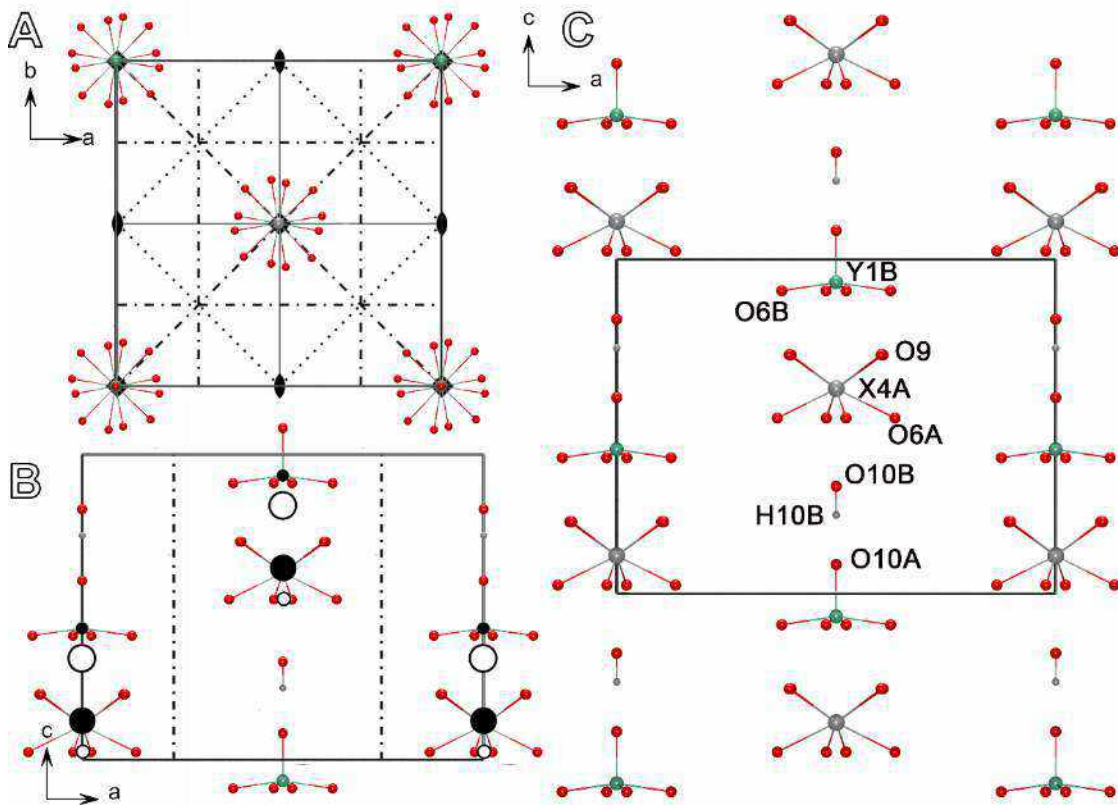


Figure 58. Projection of rods Y1-X4-X4-Y1 cationic sites along the c axis for the $P4n$ model of the vesuvianite structure (A), projection onto the b plane with indication of symmetry elements (B); the projection of cationic chains on the axis b with the notation of positions and the selection of the unit cell. The positions of atoms are given in accordance with the structural model of a vesuvianite from the Karmankul'skii cordon, Urals, Russia (sample № 178/11282 SM)

The most important criterion for refinement in the $P4nc$ space group was the existence of diffraction maxima of the $hk0$ type, where $h + k \neq 2n$, the presence of which indicates the absence of a plane n perpendicular to the 4-fold axis. The most intense reflections (Figure 59) were observed for samples of the vesuvianite from Monzoni, Italy (sample № 56-3057 SM, figure 10g), Yoko-Dovyren massif (E.V. Galuskin's sample) and the Klyuchevsky mine (sample № 27952 FM figure 8d).

As an example of the $P4nc$ model, we give the structure of a vesuvianite from Iordanov, Poland (E.V. Galuskin's sample), the structure of which was refined to the R_1 -factor of 0.027 ([Appendix 3.2.16](#)).

The bond lengths as well as the scattering factors of the X- and Z- groups of sites, correspond to the population of these positions by the Ca and Si atoms only ([Appendix 3.2.17](#)). The refined populations of pairs of channel positions X4A and X4B are $(Ca_{0.87})$ and $(Ca_{0.13})$, and the calculated populations of pairs of positions Y1A and Y1B were $(Fe_{0.08}Al_{0.05})_{0.13}$ and $(Fe_{0.75}Al_{0.12})_{0.87}$, respectively. The average bond lengths for Y1A-O and Y1B-O are in agreement with their populations and amounted to 2.146 and 1.993 Å, respectively ([Appendix 3.2.18](#)).

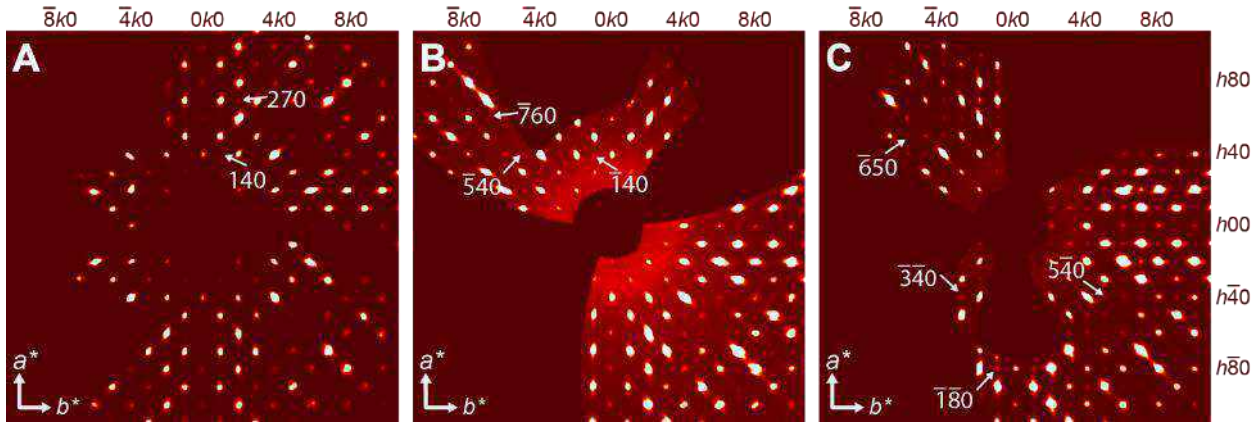


Figure 59. Reconstructed section ($hk0$) of reciprocal space at level $l = 0$ for vesuvianite from Monzoni, Italy (A, sample №56-3057 SM), Yoko-Dovyren massif, Russia (B, E.V. Galuskin's sample) and Kluchevskiy mine, Middle Urals, Russia (C, sample № 27952 FM). White arrows indicate diffraction maxima violating space group $P4/nnc$.

Among the crystal-chemical features of this structure, the ordering of fluorine observed in the O10B position should be noted. This phenomenon is quite expected, because in the structure fluorine replaces the position of the hydroxyl group (Groat et al. 1995b), which in the $P4nc$ vesuvianite modification occupies an ordered position.

The refined formula for the studied sample can be written as:



3.1. Wiluite and boron bearing vesuvianite

In his work, D.P. Grigoriev (Grigoryev 1991) notes that wiluite was brought by Eric Laxman from the 1790th expedition. The first wiluite description was made by Pallas (Pallas 1793), as mentioned in the work of V. Lyakhovich (Lyachovich 1954), but the mineral was mistakenly defined as garnet. The correct description of the mineral is given only in 1797 (Klaproth 1797). The presence of boron in the wiluite composition determined by P. Jannasch (Jannasch 1884), and the anomalous biaxial optical properties was described by R.O. Prendel (Prendel 1887). Interestingly, vesuvianite crystal structure determined from specimens collected on Wiluy River (Warren, Modell 1931). The approval wiluite as a separate mineral species caused a wide discussion of the properties of this mineral (Galuskin 2000; Galuskin and Galuskina 2000; Groat et al. 2000). Wiluite foundings are quite rare; today, only four localities of this mineral are known: Bill Valley (USA), Wiluy (Russia), Arricia (Italy) and Templeton (Canada).

3.2.1. Occurrence and physical properties

Wiluite from a type locality on the Wiluy River is found in rodingite-like rocks in association with achtarandite («gibshite» pseudomorphs after wadalite-like phase (Galuskin, Galuskina 2003; Galuskin 2005)) as large well-shaped (up to 4 cm in length) short-prism dark-green or a greenish-brown in color crystals with numerous pits and furrows on various faces (Figure 60A).

The epitaxial thin (up to 50 μm) crusts of Si-deficient vesuvianite (Panikorovskii et al. 2016), shown in Figure 60B, are often observed as overgrowths on wiluite. Almost the wiluite contain numerous inclusions of various minerals: montmorillonite pseudomorphs filling prismatic gaps after gehlenite, as well as intergrowths with grossular, chlorite, fassaite, fluorapatite, goethite, pyrite, wollastonite, perovskite (inclusion in a Ti-containing grossular), as well as an unknown mineral of the cancrinite group (figure 60B).

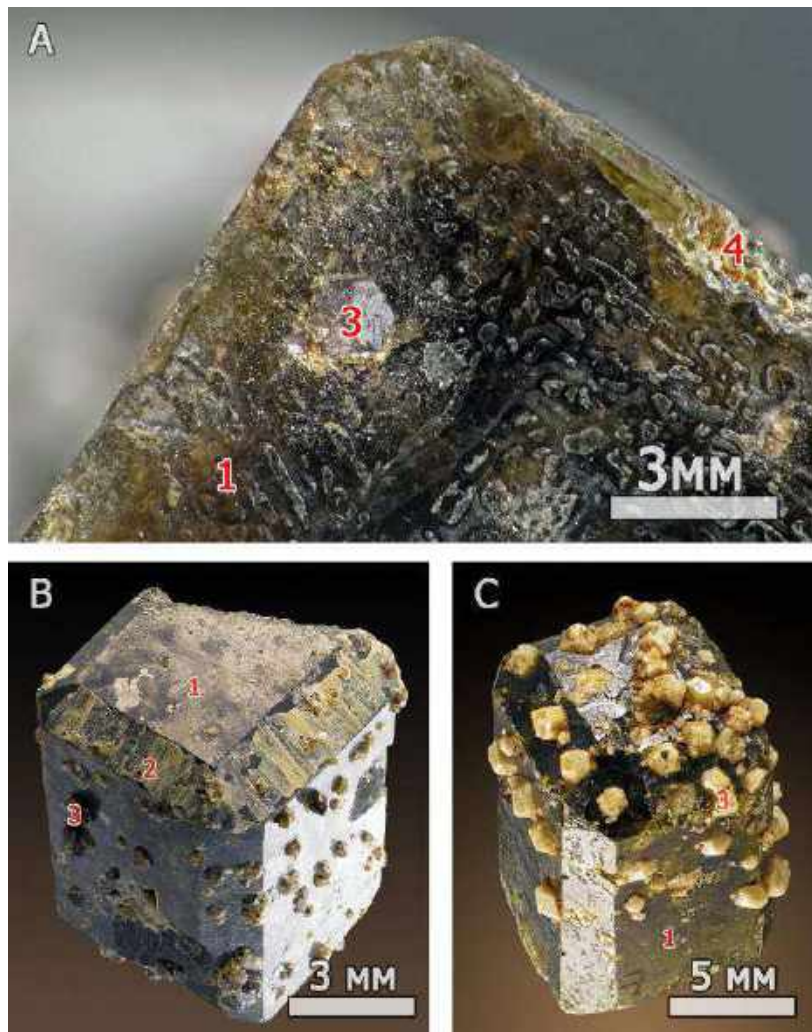


Figure 60. SEM (BSE) images of $\{001\}$ section of the creviced wiluite crystal with a numerous etching pits (A, G.V. Barkhudarova's sample). Overgrowths of thin epitaxial crust "hydrovesuvianite" on wiluite (B, E.V. Galuskins sample). Grossular intergrowths with wiluite (C, G.V. Barkhudarova's sample). 1 – wiluite, 2 – «hydrovesuvianite», 3 – grossular, 4 – montmorillonite.

Oriented cross-sections of wiluite and grossular (Figures 60B and 61), described previously (Panikorovskii et al. 2014) are known. In the paragenesis with wiluite there are split forms of Si-deficient vesuvianite shown in Figure 7Z are found (Galuskin et al. 2003b). Wiluite usually crystallize in the $P4/nnc$ space group. The refractive index: $\omega = 1.721$, $\varepsilon = 1.725$ for $\lambda = 589$ nm.

3.2.2. Chemical composition

The chemical composition of the holotype wiluite from Yakutia is given in [Appendix 3.3.1](#). Thermogravimetry and differential scanning calorimetry.

3.2.3. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry

One of the distinctions of wiluite from the other vesuvianite-group minerals is the small content of water in the chemical composition, because oxygen is dominated under hydroxyl at O10, O11 positions. The content of hydroxyl water in the mineral (measured by TG/DSC), (Figure 61), is 0.89 wt. % or 2.93 *apfu* of OH^- and is well consistent with a content of 0.61 wt. % H_2O in wiluite according to data (Groat et al. 1998). The endothermic effect at 1027 °C corresponds to the melting of the mineral with its subsequent recrystallization into akermanite (~ 70%), quartz (~ 10%) and amorphous glass (~ 20%) after calcination to 1200 °C.

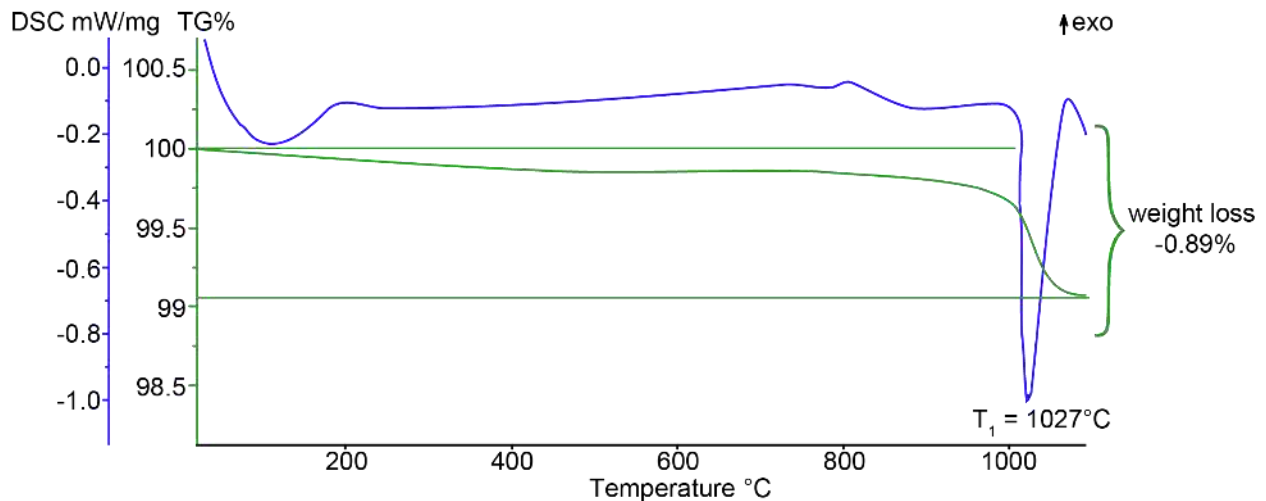


Figure 61. Thermogravimetry curves (green line, wt. %) and differential scanning calorimetry (blue line) wiluite.

3.2.4. Infrared spectroscopy

The difference wiluite infrared spectrum from the spectra of most VGM is in the presence of additional bands that correspond to vibrations of the B–O bond in the BO_3 and BO_4 groups. BO_3 groups are bonded to YO_6O_{10} polyhedra through a shared O10 oxygen atom, forming a $T_2\text{YO}_7$ cluster, where $T_2 = \text{B}$, $\text{Y1} = \text{Fe}^{3+}$, Fe^{2+} , Mn^{3+} , Cu^{2+} , Al or Mg. Consequently, stretching vibrations of the BO_3 group, 4 degrees of freedom, corresponding to the lengths of the $T_2\text{--O12}$ (x2), $T_2\text{--O10}$ and Y1--O10 bonds and four non-degenerate modes (Figure 62), are involved (Чуканов et al. 2018).

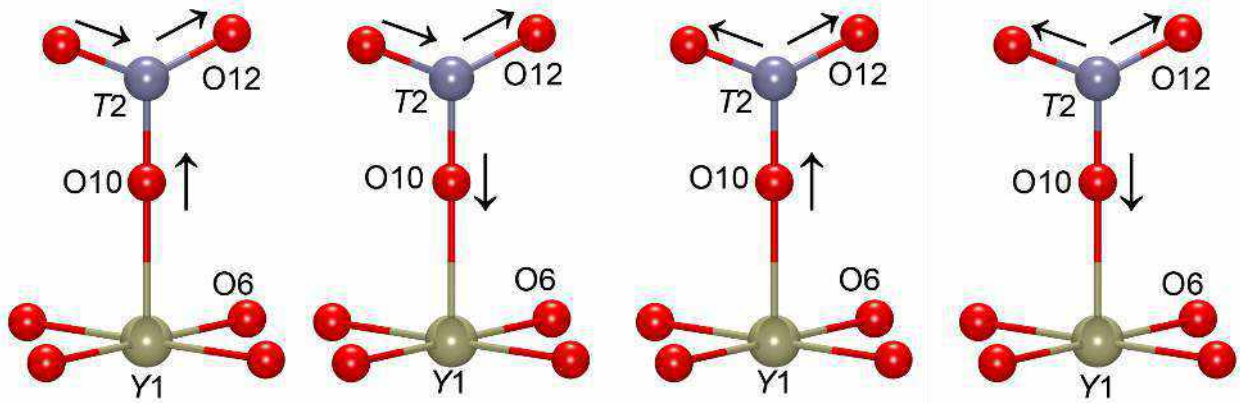


Figure 62. A diagram illustrating the displacements oxygen atoms for different types of stretching vibrations of the BO_3 triangle in the VGM structure

By the Canadian scientist L. Groat (Groat et al. 1994b) allows the partial linear coordination of boron atoms at position T_2 . However, our research (Panikorovskii et al. 2017e) completely confirmed the correctness of the assumption by F. Bellatreccia et al. (Bellatreccia et al. 2005b) about the triangular and tetrahedral coordination of boron in the structure of wiluite. The expected number of bands in the region of stretching vibrations groups BO_3 ($1200\text{--}1570\text{ cm}^{-1}$) is 4. They are observed in the region between the bands at 1267 and 1470 cm^{-1} (Figure 63). According to the data of the work (Боровикова 2005; Куражковская et al. 2005), the wide shoulder at 1110 cm^{-1} corresponds to the stretching asymmetric vibrations of the B–O bond in the tetrahedral groups; the remaining low-frequency bands of BO_4 are overlapped by the bands of Si–O and Si–O–Si

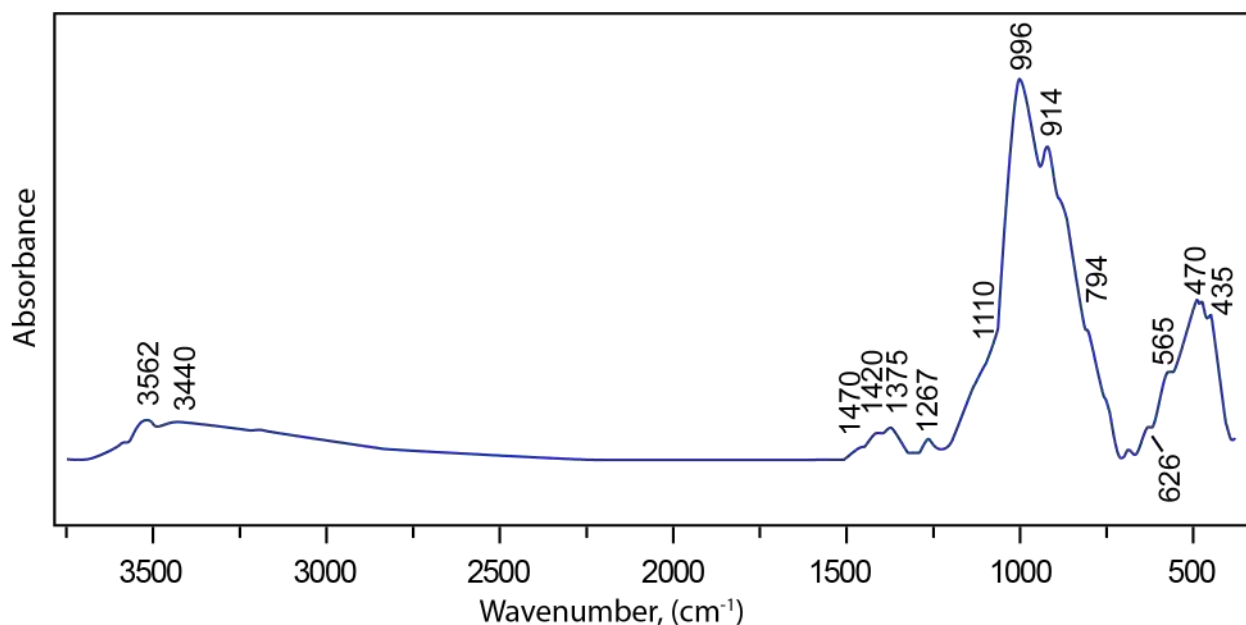


Figure 63. Infrared spectrum of wiluite.

The region of the O-H-stretching vibrations wiluite spectrum does not contain bands in the region of 3200 cm^{-1} , corresponding to the vibrations of strong hydrogen bonds $\text{O10-H}\cdots\text{O10}$ because the position of the hydrogen atom is almost completely replaced by boron. The same holds for absorption bands in the region $3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, the intensity of which is greatly reduced due to substitution of proton positions by BO_4 groups.

3.2.5. Solid-state nuclear magnetic resonance

The wiluite proton NMR spectrum (Figure 64A) contains two peaks with a chemical shift of 7.1 and 1.3 ppm. The O-H \cdots O distances calculated according to the formula $\delta_{\text{iso}} (\text{ppm}) = 79.05 - 0.255d (\text{O-H}\cdots\text{O}) (\text{nm})$ proposed (Yesinowski et al. 1988). Corresponding O \cdots O distances is in the range to 2.82 and 3.05 Å. The most intense peak at 7.1 ppm correspond to the hydrogen bonds $\text{O11-H1a}\cdots\text{O7}$ and $\text{O10-H2}\cdots\text{O10}$ with distances of 2.784 (4) and 2.74-2.82 Å (Ohkawa et al. 1992, 2009; Pavese et al. 1998; Lager et al. 1999). The second peak at 1.3 ppm corresponds to a weaker hydrogen bond $\text{O11-H1b}\cdots\text{O11}$ with distances of 3.01-3.04 Å (Pavese et al. 1998; Lager et al. 1999).

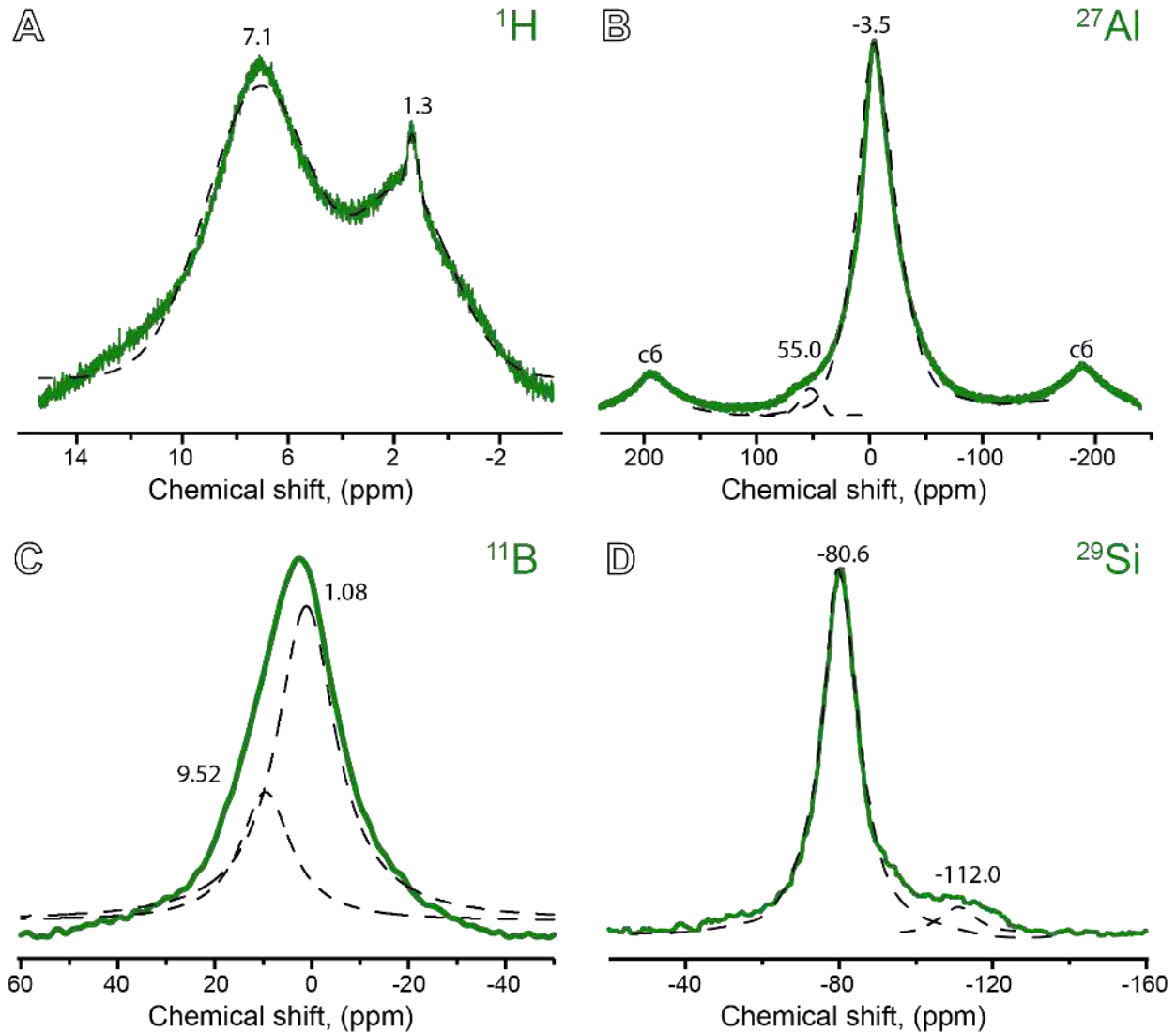


Figure 64. MAS NMR ^1H (A), ^{27}Al (B), ^{11}B (C), ^{29}Si (D) wiluite spectra. The dashed line shows the approximating curves.

The broad peak observed in the ^{11}B NMR spectrum (Figure 64C) consist from two components with chemical shifts of 1.1 and 9.5 ppm. These components were assigned to boron with tetrahedral and triangular coordination at the positions $T1$ and $T2$, respectively. Similar chemical shifts with 3- and 4- coordinated boron are reported in the paper (Lussier et al. 2009) for minerals of the tourmaline supergroup. The ratio of the integral intensities for $^{[4]}\text{B}$ and $^{[3]}\text{B}$ peaks was 73.7% to 26.3%, which corresponds to 0.82 and 2.29 ppm $^{[3]}\text{B}$ and $^{[4]}\text{B}$. Quantitative ratios obtained from NMR are in full agreement with the data of X-ray diffraction analysis.

In the wiluite structure there are three tetrahedral positions, two of which (Z1 and Z3) are connected to the framework via four shared vertexes $\text{Si}^{(4)}$ and one Z2 is occupied by $\text{Si}^{(3)}$ atoms (when $T1$ position is vacant). The most intense peak in the ^{29}Si NMR spectrum (Figure 64D) at -80.6 ppm is attributed to $\text{Si}^{(4)}$ at positions Z1, Z3 and (partially) Z2 (Phillips et al. 1987). A small

peak area with a chemical shift of -112 ppm corresponds to Si (3) at position Z2 (d’Espinoze de la Caillerie 1994).

3.2.6. Powder diffraction

The diffraction pattern of wiluite, as well as its individual of characteristic peaks is shown in figure 65 in comparison with vesuvianite from Bazhenovskoe Deposit. The refined unit cell parameters from the powder data for wiluite were $a = 15.7542(3)$, $c = 11.7210(3)$ Å and are in good agreement with the data obtained earlier (Groat et al. 1998).

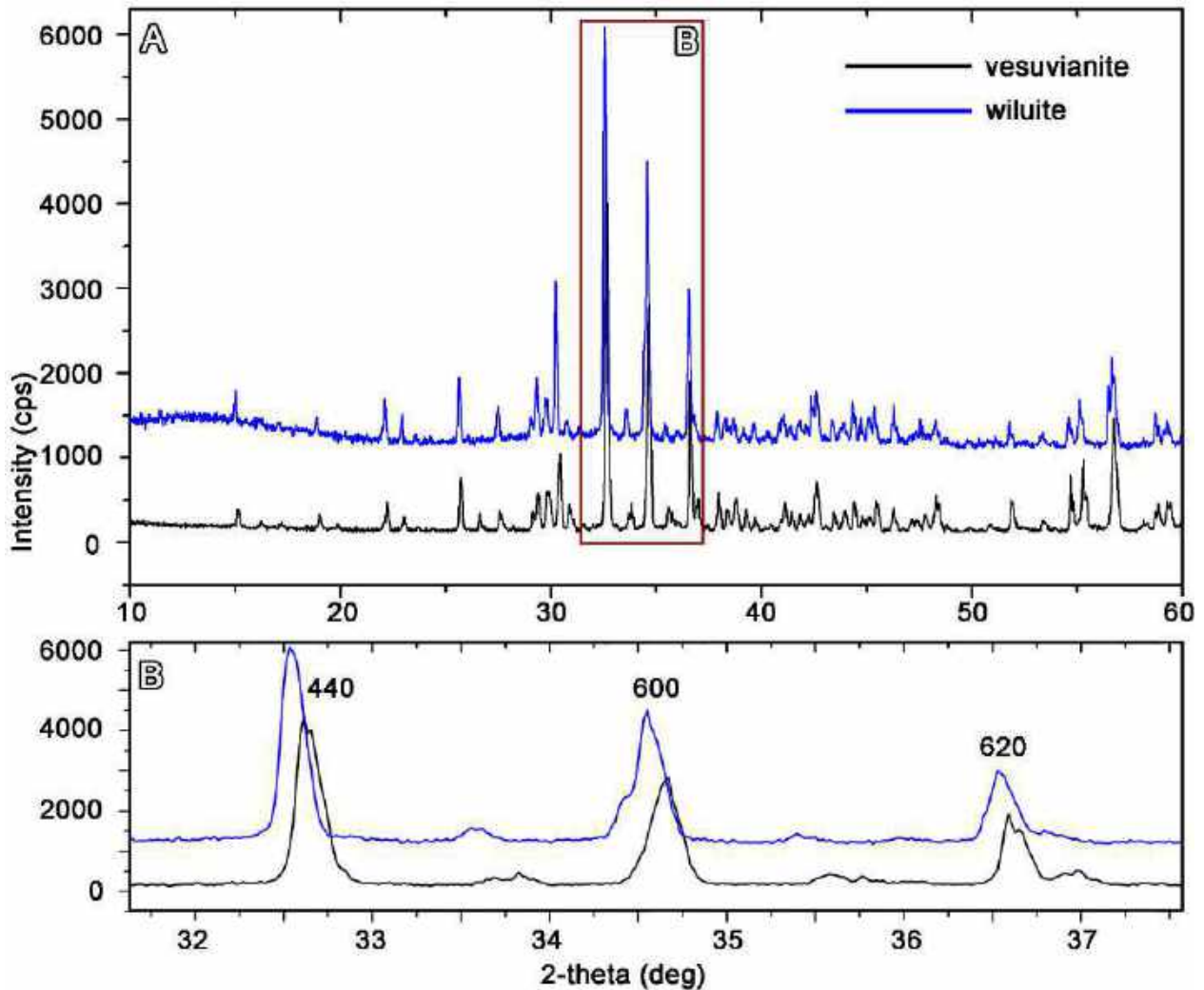


Figure 65. Diffraction pattern of wiluite ($a=15.7542(3)$, $c=11.7210(3)$ Å) and vesuvianite ($a=15.5479(4)$, $c=11.8176(3)$ Å).

A significant difference between unit cell parameters of vesuvianite and wiluite ($a = 15.75$, $b = 11.70$ Å for wiluite and $a = 15.55$, $b = 11.80$ Å for vesuvianite) leads to significant differences in the position of the main lines of the powder pattern. On Figure 65B is well visible shift of the peaks 440, 600, 620 for wiluite from Yakutia relatively similar lines of the ordinary vesuvianite

from rodingites of Bazhenovskoe Deposit, Urals shifted in the side of the small angle 2θ . Data on intensities, line positions and their hkl indices are given in [Appendix 3.3.2](#).

3.2.7. Mössbauer spectroscopy

Experimental data on the wiluite Mössbauer spectroscopy are shown in Figure 66. The spectrum can be described as a superposition of five symmetrical doublets (Table 14). The most intense doublet with the parameters of isomeric shift $IS = 0.36$, quadrupole splitting $QS = 0.49$ and area $S = 39\%$ corresponds to Fe^{3+} in the octahedral position of $Y3$ site (Kraczka, Żabiński 2003; Русаков и др. 2006). The weak e doublet with $IS = 0.65$ and $QS = 1.68$ correspond to Fe^{3+} atoms in the $Y1$ position. The intensive doublet d with the parameters $IS = 0.70$, $KR = 0.62$ and $S = 31\%$ corresponds to Fe^{2+} in the octahedral $Y3$ position. According to the literature (Manning and Tricker 1975; Rusakov et al. 2006; Groat et al. 2013), the most probably doublet b with $IS = 1.12$, $QS = 2.61$ and $S = 12\%$ corresponds to Fe^{2+} in the $Y1$ position. The double g with the parameters $IS = 0.92$ and $QS = 1.89$ was not observed before in the Mössbauer spectra of the vesuvianite and, according to the works (Burns 1994; Geiger et al. 2000), can be related to Fe^{2+} atoms, at the $Y2$ octahedron.

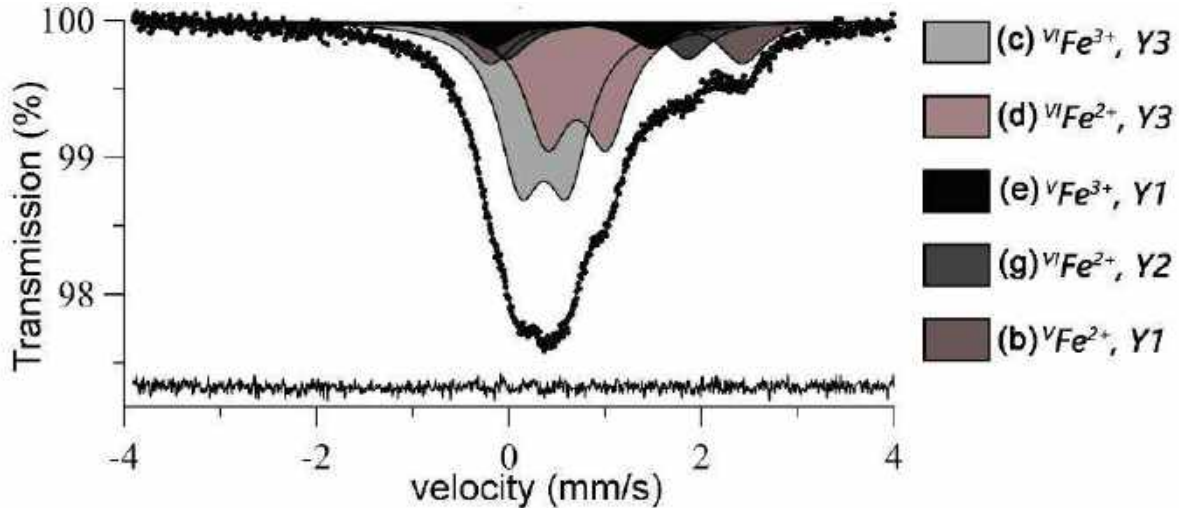


Figure 66. Mössbauer wiluite spectrum.

Table 14. Hyperfine parameters of the wiluite Mössbauer spectrum and their interpretation*.

Partial spectrum	Isomer shift, mm/s	Quadrupole splitting, mm/s	Line half width, mm/s	Peak area, %	Assignment
<i>c</i>	0.364 ± 0.003	0.492 ± 0.004	0.557 ± 0.007	39.4 ± 0.4	$VI Fe^{3+}$ at Y3
<i>e</i>	0.653 ± 0.011	1.680 ± 0.020		7.6 ± 0.5	$V Fe^{3+}$ at Y1
<i>d</i>	0.706 ± 0.003	0.621 ± 0.005		30.8 ± 0.4	$VI Fe^{2+}$ at Y3
<i>b</i>	1.119 ± 0.005	2.616 ± 0.010		11.9 ± 0.3	$V Fe^{2+}$ at Y1
<i>g</i>	0.918 ± 0.010	1.886 ± 0.018		10.4 ± 0.5	$VI Fe^{2+}$ at Y2

* The symbols of the partial spectra are given in accordance with the work (Rusakov et al. 2006).

3.2.8. Photoelectron spectroscopy

The recording of photoelectron spectra for the clarification of the valence state and the coordination of the main cations included in the wiluite structure was carried out on the electronic levels of Si2p, Ca2p, Al2p, Mg1s, B1s and Fe2p (Figure 67). The spectrum 2p of the electronic level Si (Figure 67A) is represented by a broad peak with a binding energy of 102.5 eV, which corresponds to Si⁴⁺ atoms in a tetrahedral environment (Z1, Z2 and Z3 positions) (Elmi et al. 2011). In the 2p spectrum of the Ca level (Figure 67B), the signal from the Ca2p_{3/2} sublevel was decomposed into two components with binding energies of 347.98 and 346.96 eV. The most intense line is referred to Ca in the eight-dimensional coordination at positions X1, X2, and X4 (Elmi et al. 2011), a weaker line to Ca, coordinated by nine oxygen atoms in the X3 position (Zakaznova-Herzog et al. 2008).

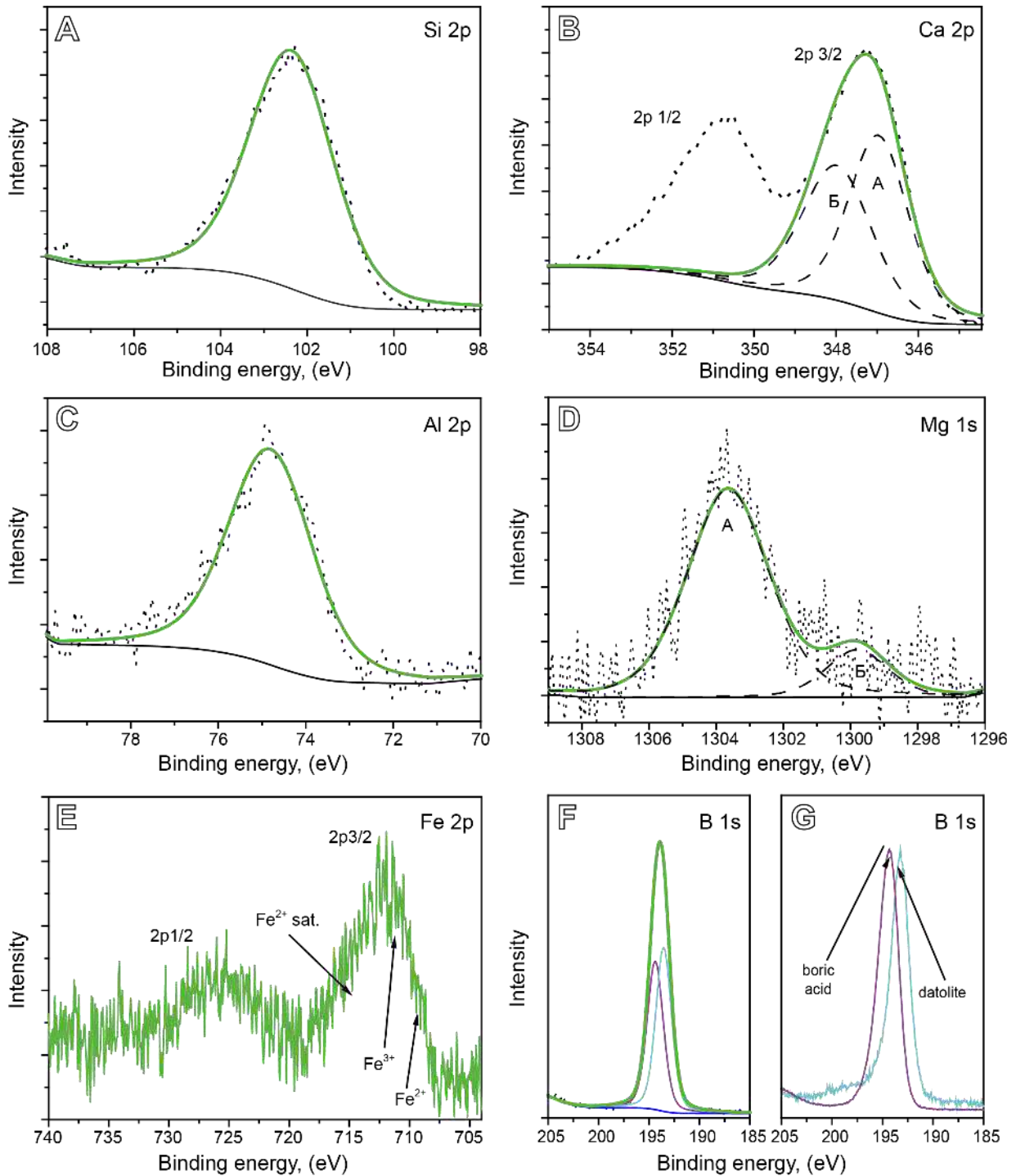


Figure 67. Wiluite photoelectron spectrum: Si 2p level (A), Ca 2p level (B), Al 2p level (C), Mg 1s level (D), Fe 2p level (E) B 1s level (F) , 1s-level of standard boric acid and datolite (G). The dashed line shows the approximating curves.

In the work (Barr et al. 1997) was noted overlapping of the binding regions of Al2p with octahedral (73.5-74.8 eV) and tetrahedral (73.2-74.34 eV) coordination. Therefore, the observed peak at a binding energy of 74.8 eV (Figure 67C) can be attributed to Al at tetrahedral *T1* and octahedral *Y2*, *Y3* positions.

The photoelectron Mg1s spectrum (Figure 67D) is represented by two peaks with binding energies of 1304.0 and 1300.2 eV. The most intense band correspond to Mg in octahedral

coordination (Elmi et al. 2010). The second peak can be assigned to Mg in the five-coordinated Y1 site, which is in agreement with the data of the X-ray diffraction analysis.

The Fe2p spectrum is very complex and consists of splitted spin-orbitally 2p_{3/2} and 2p_{1/2} peaks and their satellites. The Fe2p_{3/2} signal was split into two components, which correspond to Fe²⁺ and Fe³⁺ (Figure 67E). The profile is close to the spectrum described in work (Kim et al. 2014), where, due to overlaying of the components, it is impossible to unambiguously interpret the lines corresponding to Fe^{2+/3+} with coordination 5 and 6, therefore the valence state of the iron and its coordination have been studied in detail with the help of Mössbauer spectroscopy (see [section 2.2.10](#)).

In order to obtain information on the boron coordination, B1s spectra of datolite and boric acid were measured as references. Four-coordinated (datolite) and three-coordinated (boric acid) boron has BE 193.2 and 194.3 eV, respectively (figure 67G). The B1s spectrum of wiluite (Figure 67F) consists of two peaks with BE 193.5 and 194.3 eV, which can be attributed to tetrahedral and triangular boron coordination, respectively.

3.2.9. Single-crystal X-ray diffraction analysis

The refinement of wiluite crystal structure was performed in three tetragonal spatial groups *P4/nnc*, *P4/n* and *P4nc*. All wiluite samples (with a boron content > 2.5 *apfu*) correspond to the symmetry *P4/nnc*, but a significant proportion of samples with boron content in the range 1-2 *apfu* relates to *P4/n* and *P4nc* modifications ([Appendix 3.2.9](#)), which contradicts one of the defended positions of the candidate's thesis E.Yu. Borovikova (Borovikova 2005). One such example illustrating the decline of symmetry is the epitaxial boron-containing vesuvianite (space group *P4/n*), which grows on wiluite (see above, *P4/nnc*): the sample photo is drawn in Figure 60B, the projection of the reciprocal space is shown in Figure 68. Low symmetry for boron-containing low-temperature VGM noted in the monograph by E.V. Galuskin (Galuskin 2005).

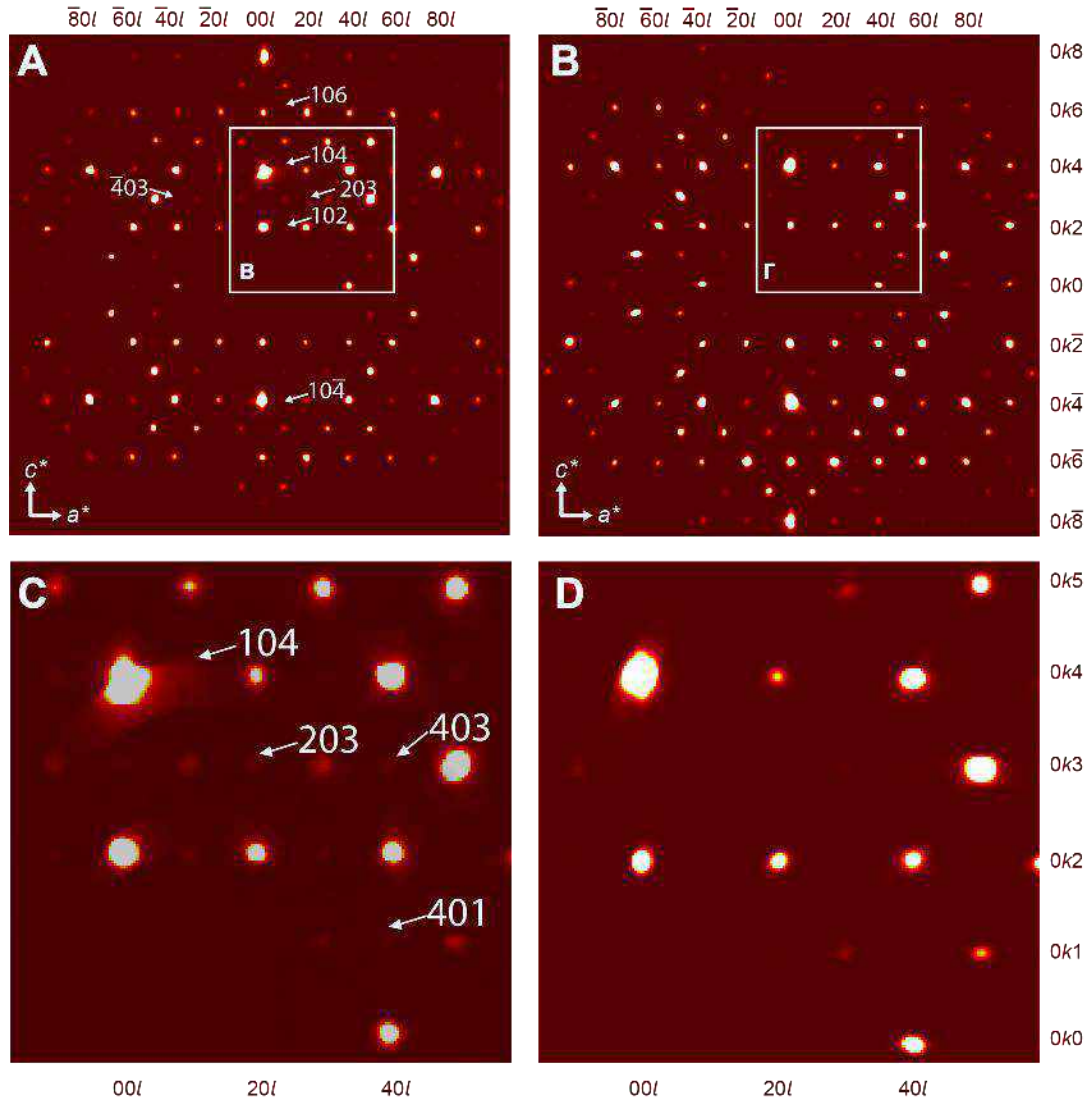


Figure 68. Reconstructed sections of the reciprocal space (010) for a sample of an auto-epitaxial B-containing vesuvianite (1.5 *apfu*) (A) and a parent wiluite crystal (B) and their increased in size areas (C, D). The white arrows show the diffraction peaks violating space group $P4/nnc$.

Oriented intergrowths of the grossular and wiluite were studied by X-ray diffraction analysis. The array of data was processed in CrysAlisPro (Agilent Technologies 2012) as a multicomponent crystal, the reciprocal orientation of unit cell is shown in Figure 69A. The presence of one-dimensional modules of the grossular in the structure of the VGM was the determining factor in the appearance of such oriented crossings that were carried out on a garnet block. Attention to the orientation of identical fragments of the structure in the VGM shown in the works (Rucklidge et al. 1975; Allen and Burnham 1992; Kurazhkovskaya et al. 2005). However, in the last two papers, an additional orthosilicate group is included incorrectly in the repeating fragment of the structure, and the correct arrangement of the same fragment of the structure of the grossular and wiluite is incorrectly given in Figure 69B. It should be noted that in nature there are also non-regular intergrowths of VGM and garnet.

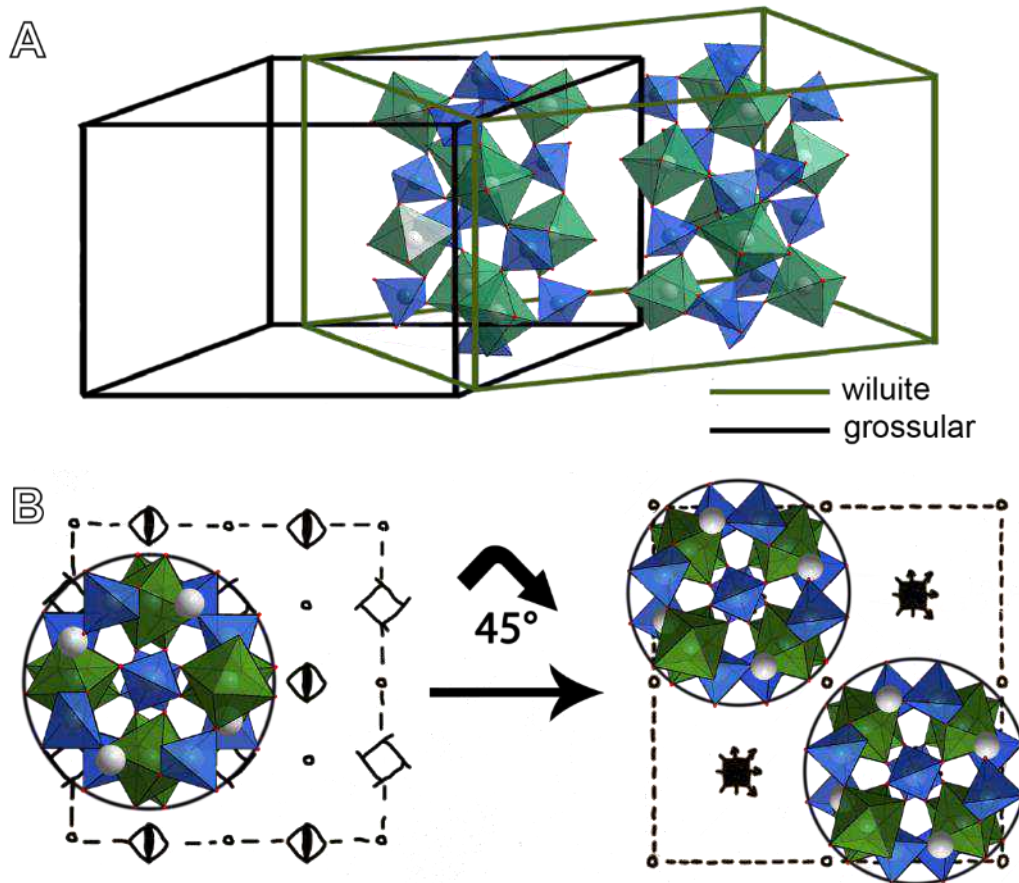


Figure 69. Mutual arrangement of cells and blocks of the structure of grossular with the layout of the garnet block (A). The garnet block diagram in the structure of grossular and VGM, garnet block is rotated by 45° and shifted along the z axis by $1/8$, the projection of the structures on the (001) plane (B) Y_3 octahedra are green, tetrahedra Z_1 , Z_2 are blue, X sites - gray.

The wiluite crystal structure (Figure 70) in contrast to other VGM, contains additional tetrahedral and triangular T_1 and T_2 sites, which are more than half populated (> 2.5 apfu) by boron (Groat et al. 1998). In the course of the study, the VGM collection using X-ray structural analysis revealed 19 samples of wiluite, however, after comparison with chemical analysis data, 12 finds were confirmed (since additional T_1 positions may be partially filled with Al^{3+} atoms). It should be noted that in those samples where the reflectivity of the T_1 and T_2 positions corresponded to the wiluite, but the boron content was less than 1.5 apfu, the O_7 oxygen position splitting characteristic of the wiluite was not observed.

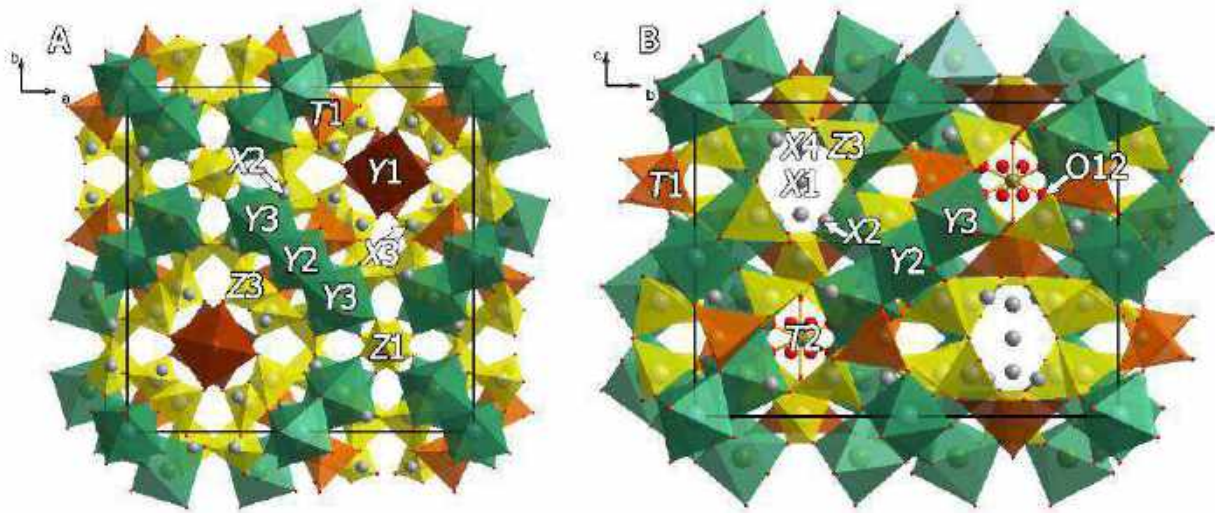


Figure 70. The projection of wiluite crystal structure along the c (A) and a (B) axes. The positions of the Z-group cations are highlighted in yellow, Y- in green and red, X- positions are represented by gray balls, additional tetrahedral $T1$ positions are highlighted in orange.

The refinement $P4/nnc$ model was chosen because observed only 4 violating reflections with intensity of $2\sigma(I) < I < 29\sigma(I)$. The structure was refined with $R_I = 0.022$ for 1643 reflections with intensity $|F_o| \geq 4\sigma_F$. As the initial was chosen model proposed in the work (Groat et al. 1996). Crystallographic data and parameters of refinement are given in [Appendix 3.3.3](#), atomic coordinates and site occupancies in [Appendix 3.3.4](#), and interatomic distances in [Appendix 3.3.5](#). Since the atomic coordinates and occupancy of most positions in wiluite is similar to those in the $P4/nnc$ vesuvianite model described in [section 3.1.10](#), only the populations of $Y1$, $T1$, $T2$, $O7A,B$, $O12$ positions are considered in detail below.

In the wiluite model (Groat et al. 1996), the five-coordinated $Y1$ position occupied exclusively by Fe atoms and demonstrates negative anisotropic displacement parameters, which is often in the case if admixture lighter element exists. In our model, the scattering of the $Y1$ position was $18.16 e^-$, and the total population is $(Mg_{0.56}Fe_{0.44})_{1.00}$ (Mg was chosen as the lighter element, since the NMR data indicate the absence of VAl in wiluite). The predominance of magnesium over iron in the five-coordinated position (in structural models (Groat et al. 1994b, 1996, 1998; Bellatreccia et al. 2005b) is dominated by Fe) is confirmed by Mössbauer spectroscopy data.

In the VGM titanium exclusively occupies the octahedral positions $Y2$, $Y3$ (Aksenov et al. 2016), therefore the possibility of incorporation Ti the $Y1$ position, as proposed in (Groat et al. 1994b), was excluded. The average length of the $\langle Y1-O \rangle$ bond is 2.080 \AA , which is in good agreement with its refined population.

Incorporation of boron and aluminum in the additional $T1$ and $T2$ positions leads to the appearance of an additional $O12$ position with a partial occupancy, as well as splitting the position $O7$ into $O7A$ and $O7B$ (Figure 71). Similar splitting of $O7$ and $O11$ positions associated with the

introduction of B atoms into the $T1$ position is indicated in the works (Groat et al. 1994b; Bellatreccia et al. 2005b). Both splitted $O7A$ and $O7B$ positions were refined anisotropically; the distance between them is 0.49 \AA .

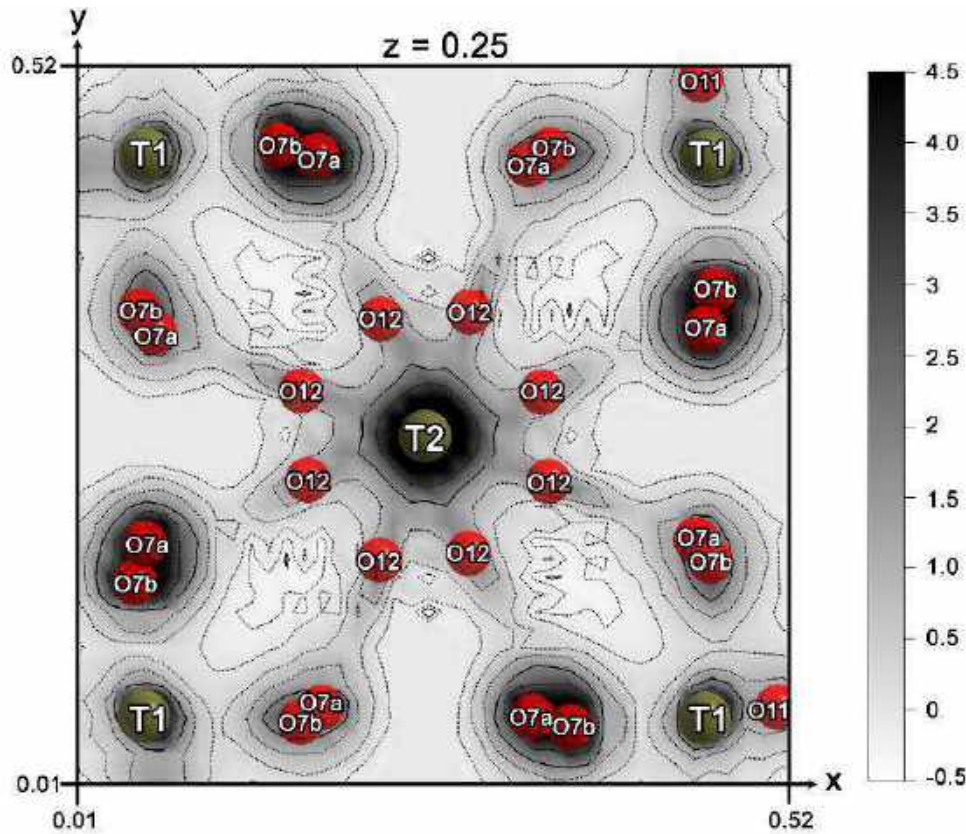


Figure 71. The electron density distribution map in wiluite around the 4-fold axis at $0.25z$ level (section (001), solid lines are drawn through 0.5 e\AA^{-3}).

The scattering factor for the $T1$ position is $4.9 e^-$, – this value corresponds to the population $T1(B)_{0.98}$ in the case if only boron atoms occupy this position. However, for borate tetrahedra with full population, the $\langle B-O \rangle$ bond length should be in the range of $1.46\text{--}1.50 \text{ \AA}$ (Filatov and Bubova 2008), which is significantly less than the observed length $\langle T1-O \rangle = 1.557 \text{ \AA}$. Taking into account the presence of Al^{3+} in tetrahedral coordination, according to ^{27}Al solid-state NMR data, the final occupancy of the $T1$ position refined as $(B_{0.51}Al_{0.18}\square_{0.31})_{1.00}$. The present study confirms the hypothesis about the partial occurrence of Al in the $T1$ position in wiluite, considered in the works (Groat et al. 1994a, 1994b).

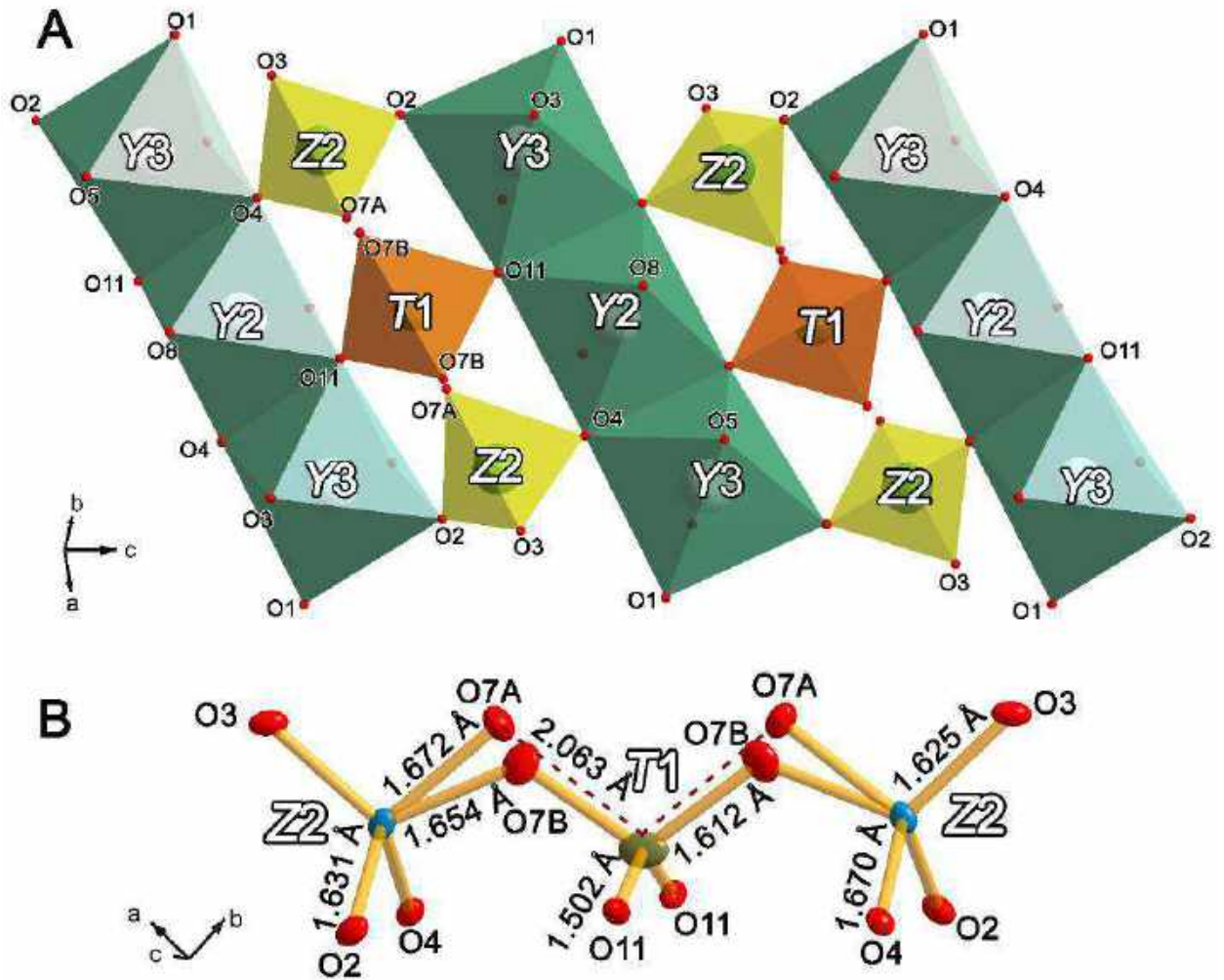


Figure 72. A fragment of the wiluite structure formed by the trimers of Y3-Y2-Y3 octahedra connected through Z2 tetrahedra with an additional T1 (BO₄) tetrahedron by shared vertices (A), and the local configuration of the Z2-T1-Z2 tetrahedra connected through the vertex with splitted O7A and O7B positions (B) Thermal ellipsoids are drawn with a 50% probability.

Splitting of the O7 position depends on the degree of occupancy the T1 position (Figure 72A). For example, when T1 filled by 7%, the bond length of the <T1-O7> is 2.01 Å (Galuskin et al. 2007b), in the case of 62% (B+Al) occupancy, the <T1-O7B> bond length is 1.64 Å (Groat et al. 1996). When O7 position splitted there are possible two local configurations (Figure 72B). The O7B position populated if the T1 position also populated. The O7A populated when T1 site vacant. It should be noted that the splitting in the O7 position is in no way connected with the occupancy of the Z2 position (the lengths of the Z2-O7A and Z2-O7B bonds are 1.672 and 1.654 Å, respectively).

The T2 position coordinated by low-occupied O12 (x8) and O10 (x2) sites (Figure 73). In this configuration, only two O12 and one O10 positions can be populated at the same time. Any other configuration is unlikely due to short O12-O12 distances in the 1.296-1.703 Å range, or the

need the boron in linear coordination (in this case, both O10 positions must be populated). The average distances for $\langle T2-O \rangle$ were 1.374 Å, which is in good agreement with the bond lengths for boron in triangular coordination. The refined populations of the positions O10 and O12 were 0.64 (1) and 0.19 (1), respectively, i.e. relatively close to the calculated theoretical values of 0.5 and 0.25.

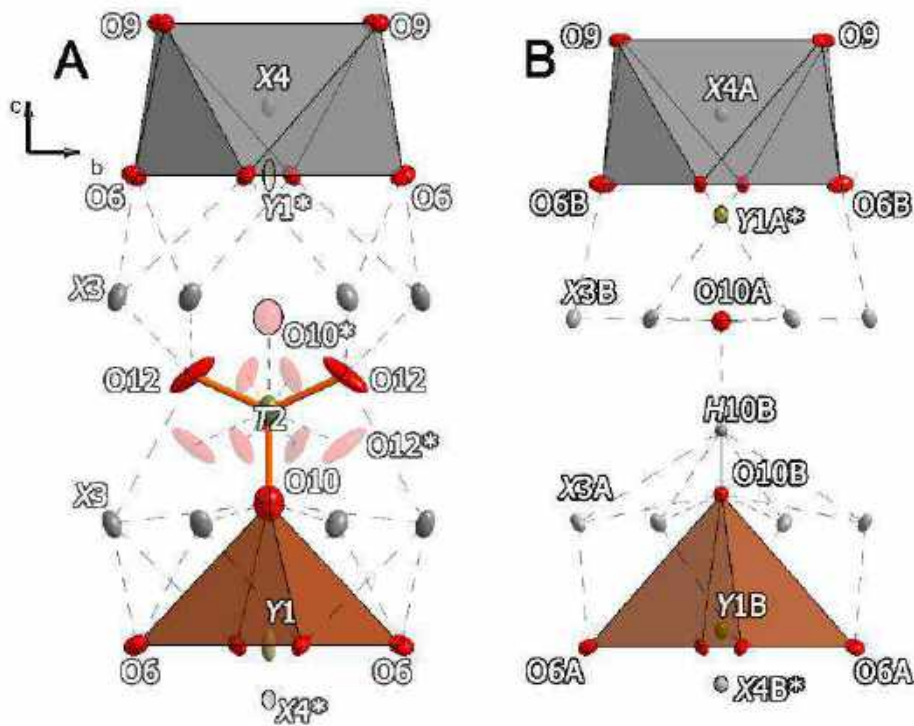
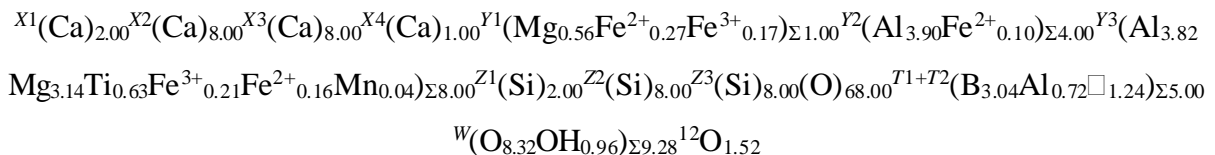


Figure 73. The local configuration of cationic rods along the *a* axis in the structure of wiluite (A), in the structure of alumovesuvianite (B), according to (Panikorovskii et al. 2017a). Positions marked with an asterisk are vacant in this configuration. Thermal ellipsoids drawn with a 50% probability level.

The final crystal-chemical formula for wiluite can be written as follows:



3.2. Cyprine and Cu-bearing vesuvianite

The mineral is named after the famous Swedish chemist J. Berzelius, who in 1820 described the copper-bearing vesuvianite species from the province of Sauland, Norway, called

cyprine (Berzelius 1821). Later in the work (Lindström 1888) it was shown that samples of "Cyprine" from Norway contain only 0.73 wt. % CuO. Detailed crystal chemistry studies of Cu-containing "cyprines" (Shannon 1922; Fitzgerald et al. 1986a; Dyrek et al. 1992; Ohkawa et al. 1992; Panikorovskii et al. 2016a) showed that copper in the vesuvianite takes the position of the tetragonal pyramid Y1.

3.3.1. Occurrence and physical properties

A Cu-dominant cyprine was described from Wessels field, South Africa (Panikorovskii et al. 2017b) in association with apatite, calcite, and henritermierite. The formula of the mineral can be written as $\text{Ca}_{19}\text{Cu}^{2+}(\text{Al},\text{Mg})_{12}(\text{SiO}_4)_{10}(\text{Si}_2\text{O}_7)_4\text{O}(\text{OH})_9$. Cyprine (Figure 74A) forms chaotic aggregates of red prismatic crystals (up to 1 cm in length and 3 mm in thickness) with {100}, {110} and {331} faces.

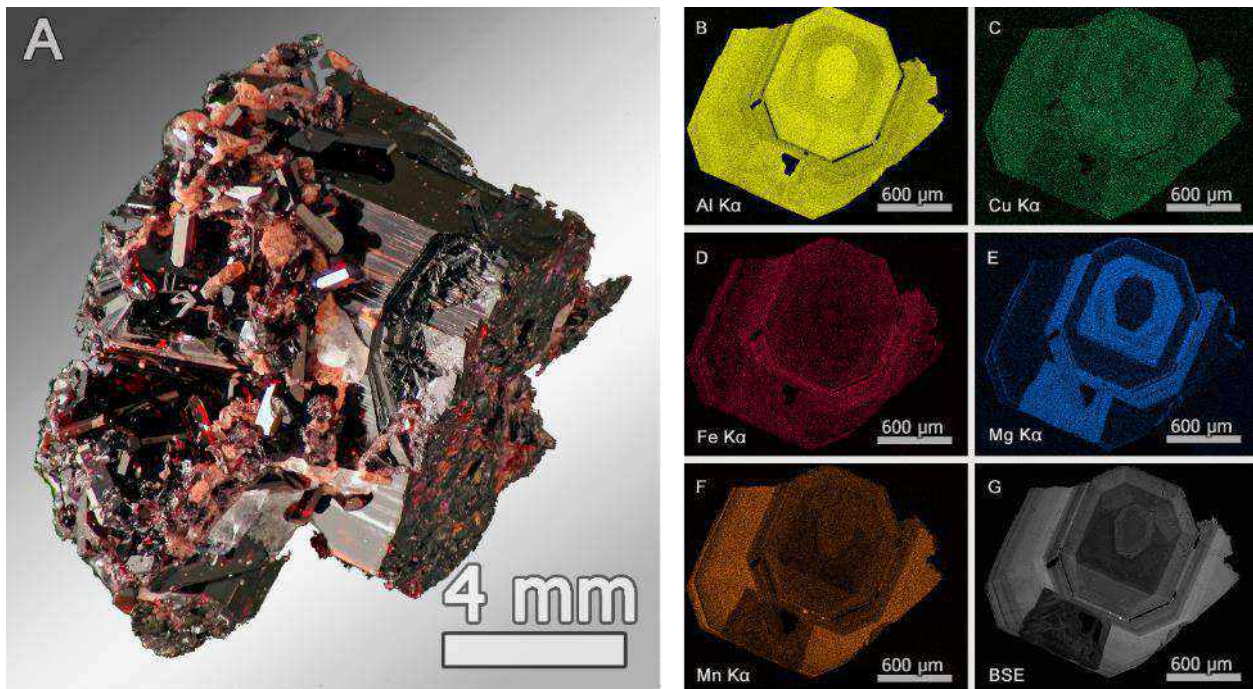


Figure 74. Chaotic aggregates of dark red prismatic crystals of cyprine and pink calcite mass (A, sample holotype cyprine, A, I.V. Pekov's sample) and cross-section images (001) of one of the crystals in the characteristic rays Al $K\alpha$ (B), Cu $K\alpha$ (C), Fe $K\alpha$ (D), Mg $K\alpha$ (E), Mn $K\alpha$ (F) and back-scattered electrons (G).

The refractive indices are slightly increased compare with the other minerals of the group: $\omega = 1.744(2)$, $\epsilon = 1.732(2)$. The mineral shows strong pleochroism: from O = dark purple, E = pale red to O = dark red, E = pale yellow (O \gg E). In addition to the Wessels field in South Africa, cyprine was found at the Franklin mine field in the United States.

3.3.2. Chemical composition

Cyprine exhibits distinct zonality with respect to Mg, Al, and Mn (Figure 74B-G) components. The manganese-rich edge zones of its crystals are characterized by the ordering of divalent and trivalent manganese in the of the Y2A, B and Y3A, B octahedral positions. The relative increase in manganese content is carried out according to the $Mg^{2+}+Al^{3+} \leftrightarrow Fe^{3+}+Mn^{2+}$ and $Al^{3+} \leftrightarrow Mn^{3+}$ schemes, which ultimately leads to an increase in the UCP of the marginal zone enriched in manganese ($a = 15.5699$ (2) Å, $c = 11.8042$ (2) Å) relative to the more magnesian axial zone ($a = 15.5173$ (4) Å, $c = 11.8230$ (5) Å). The composition of the caprine by individual zones in Figure 74G is given in [Appendix 3.4.1](#).

3.3.3. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry

The H₂O content in the cyprine was determined using differential scanning calorimetry (Figure 75). A total weight loss of 3.30 wt. % of H₂O corresponds to 10.7 *apfu* of OH⁻, which is slightly higher than the theoretical content of 9.0 *apfu*. A possible excess of hydroxyl-ion is associated with the presence of an additional OH position in the channels of the structure at O10A or the presence of a garnet-type substitution (Panikorovskii et al. 2017b).

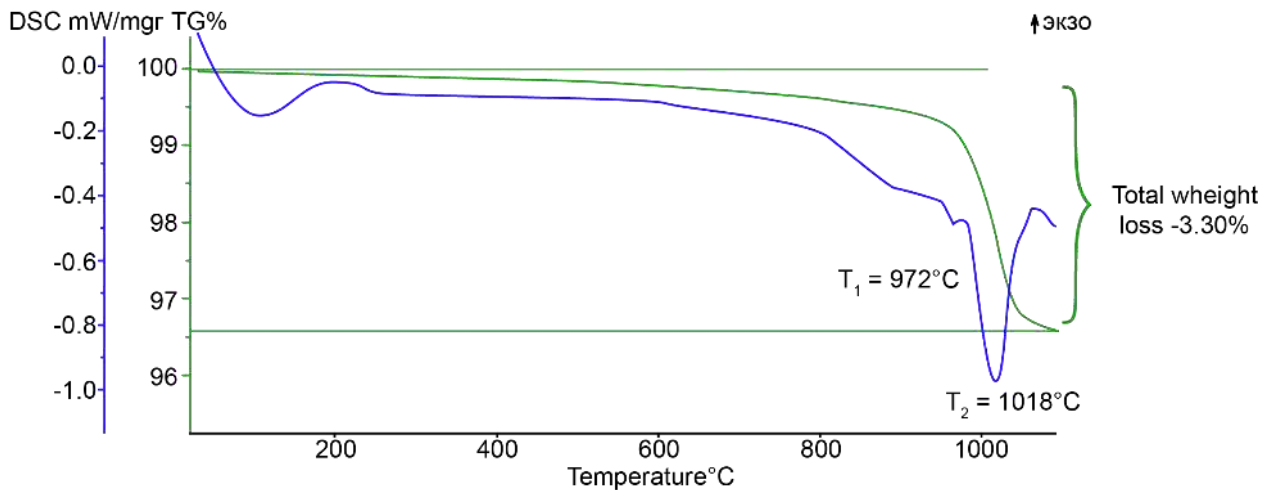


Figure 75. Thermogravimetry curves (green line, wt.%) and differential scanning calorimetry (blue line) of cyprine.

3.3.4. Infrared spectroscopy

The infrared spectrum of cyprine (Figure 76) is very similar to the spectrum of Mn, Cu-containing vesuvian from N'chaning III (South Africa), but differs significantly from the spectrum

of the Norwegian “cyprine” in the region of bending and stretching vibrations of silicate groups and stretching vibrations $M\cdots O$ bonds, and in the region of stretching vibrations of O–H bonds.

An additional band is observed in the spectrum of cyprine at 3375 cm^{-1} , which is absent in the review by (Groat et al. 1995b) and, probably, corresponding to the Cu–OH configuration O10A–H \cdots O10B hydrogen bond (Panikorovskii et al. 2017b). On the contrary, in the spectra of Norwegian Cu-containing vesuvianite there are no absorption lines in the most high-frequency region of $3600\text{--}3700\text{ cm}^{-1}$, corresponding to weak O10–H \cdots O7 bonds in low-symmetry VGM (Чуканов et al. 2018). In the region of stretching and bending vibrations of Si–O and Si–O–Si bonds, there are two bands of approximately equal intensity at 607 and 580 cm^{-1} in the spectrum of cyprine, characteristic of the VGM with $P4/n$ symmetry (Borovikova and Kurazhkovskaya 2006).

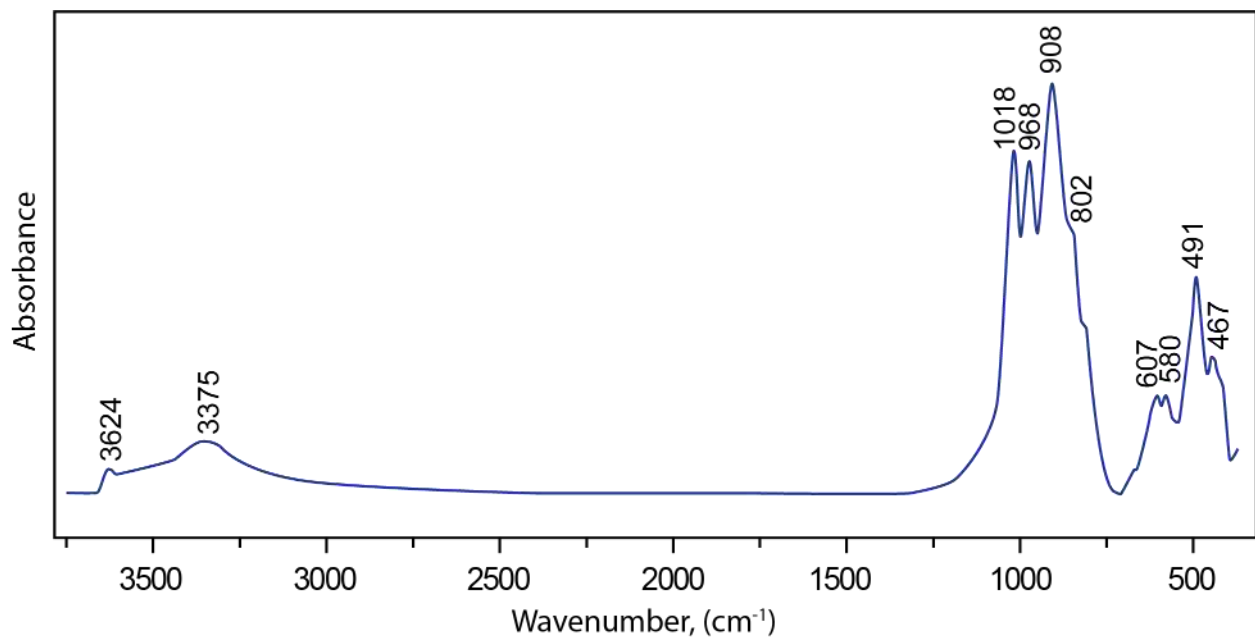


Figure 76. Infrared spectrum of cyprine.

3.3.5. Powder diffraction

The powder diffraction pattern of cyprine (Figure 77) is similar to that of most VGM. The values of the unit cell parameters for cyprine according to powder X-ray diffraction, $a = 15.5652(5)\text{ \AA}$, $c = 11.7921(4)\text{ \AA}$, lie between the values for its enriched by Mn ($a = 15.5699$, $c = 11.8042\text{ \AA}$) and Mg zones ($a = 15.5173$, $c = 11.8230\text{ \AA}$) according to single crystal data. On the graph of parameters $a: c$ (Figure 109), these values do not substantially differ from those of the majority of VGM, since the substitution of cations only in the Y1 position does not have a significant effect

on the UCP. Data on intensities, positions of lines and their hkl indices are given in [Appendix 3.4.2](#).

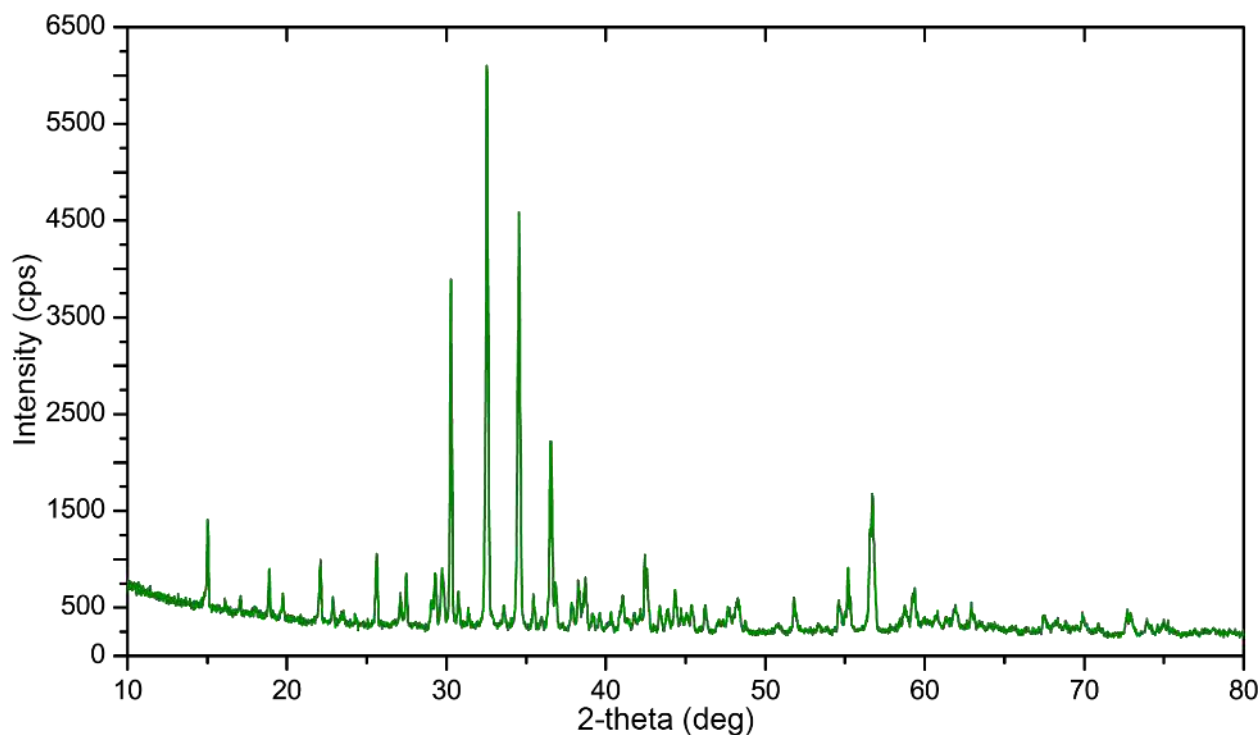


Figure 77. Diffraction pattern of cyprine.

3.3.6. Optical absorption spectroscopy

The optical spectra of cyprine (Figure 78) enriched in Mg contains lines at 23500, 21800, 18000, 15400 and 12000 cm^{-1} , and an additional peak is present in the spectra of its high manganese band at 24000 cm^{-1} . All bands, with the exception of the line 23500 cm^{-1} , are polarized along $E||O$. These lines, besides the peak at 15400 cm^{-1} , correspond to d–d transitions characteristic of Mn^{3+} with coordination of 5–6 (Platonov et al. 1995). Heating the samples to 600 $^{\circ}\text{C}$ in an acidic atmosphere leads to a decrease in the intensity of the peaks 18000, 12000 and 21800 cm^{-1} , corresponding to the reduction of Mn^{3+} in the positions Y2 and Y3. The peak at 15400 cm^{-1} corresponds to Cu^{2+} in the five-coordinated Y1 position (Dyrek et al. 1992).

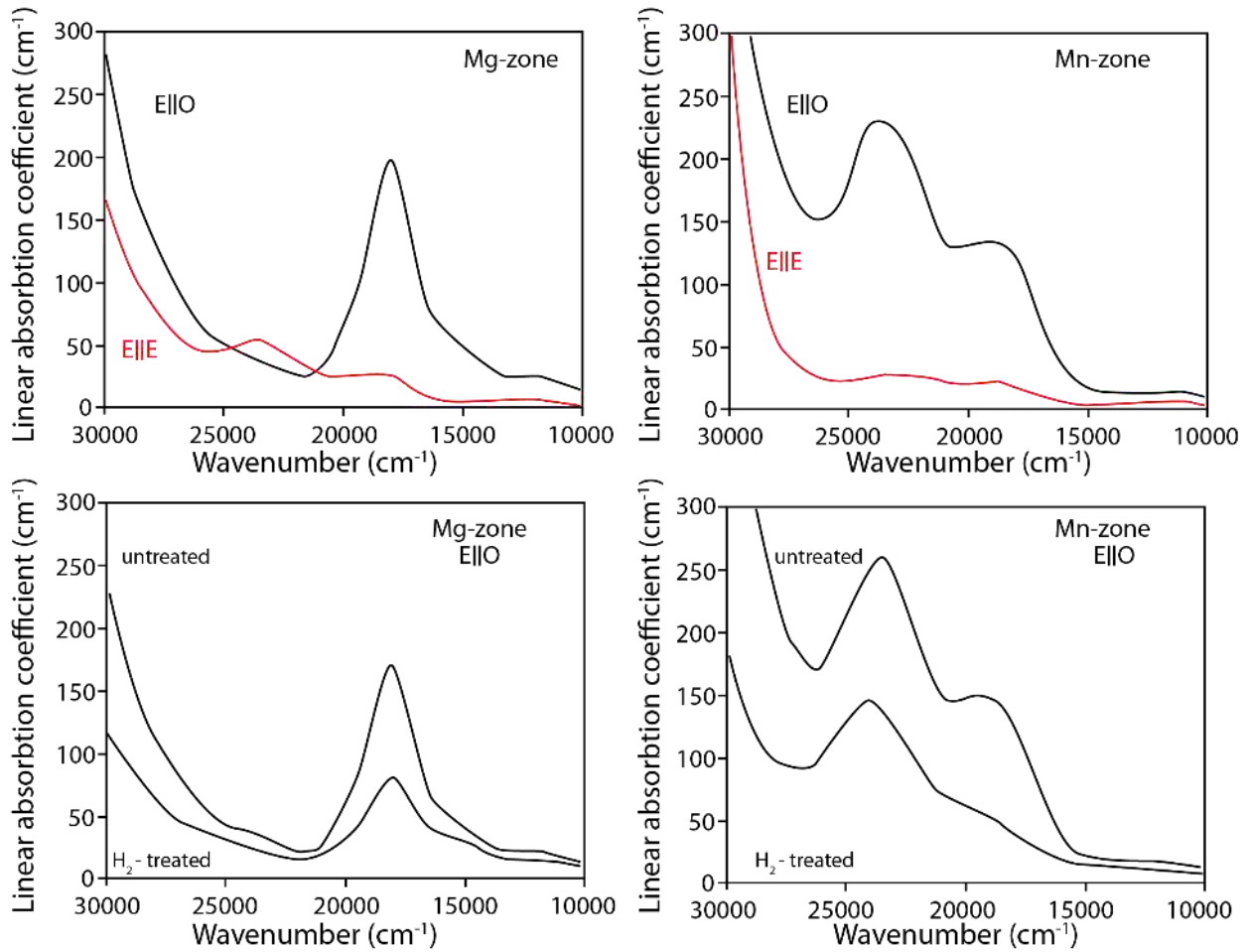


Figure 78. Optical absorption spectra of cyprine for zones enriched in Mg and Mn in normal conditions and after heating up to 600 °C in a hydrogen atmosphere (right)

3.3.7. Single-crystal X-ray diffraction analysis

Cyprine crystallizes in the $P4/nnc$ and $P4/n$ space groups. To date, a high-symmetric variety of this mineral is found in the Franklin Mine, New Jersey (USA) and Kleppan, Sauland (Norway) deposits (Fitzgerald et al. 1986a; Hålenius et al. 2016), while the low-symmetry modification is characteristic of the holotype cyprine from Wessels, Kalahari (South Africa) (Panikorovskii et al. 2017b).

For X-ray diffraction studies, fragments of cyprine from magnesian (1) and manganese (2) zones were selected (Figure 79). Analysis of the glide plane violating reflections showed that for both samples the $P4/n$ space group is most likely (only 3 and 23 $0kl$ -type reflections with $k + l \neq 2n$ and hkl -type, where $h = k$ and $l \neq 2n$, in while for the plane c , only 6 and 1 $hk0$ -type reflections were observed, for which $h+k \neq 2n$). A small number of violating reflections associated with a small difference between the population of channel position pairs Y1A, X4B and Y1B, X4A. The

structures were refined to $R_1 = 0.034$ and 0.035 for 2848 and 2071 independent reflections with intensity $|F_o| \geq 4\sigma$ for zones 1 and 2, respectively ([Appendix 3.4.3](#)).

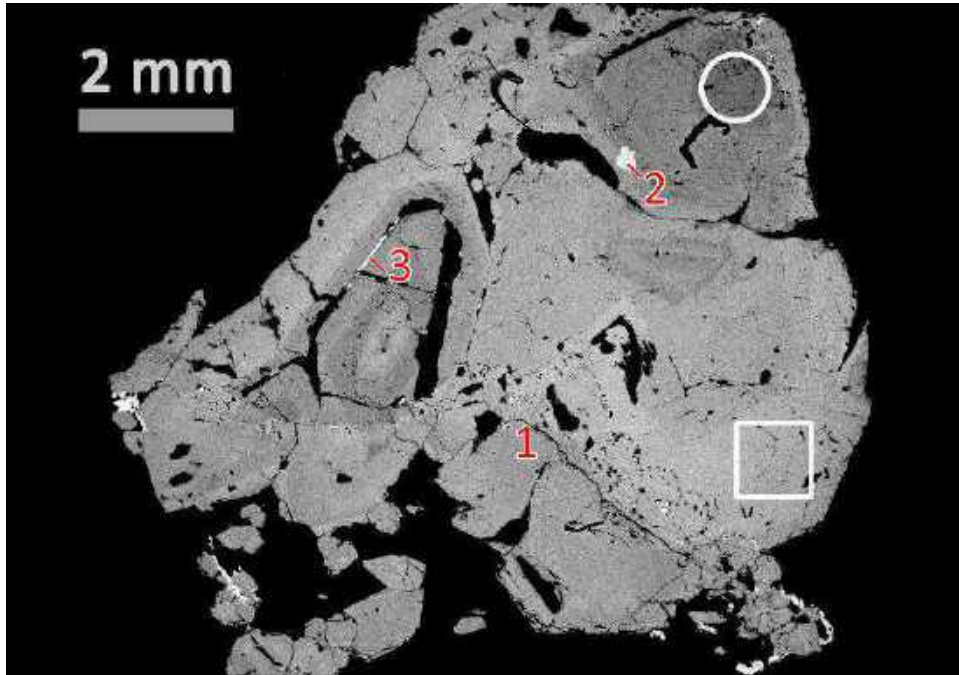


Figure 79. Image of a cyprine aggregate (1) with inclusions of henritermierite (2) and hydroxylapatite (3) in back-scattered electrons. The white circle indicates the area of Mg-containing cyprine, while the square shows the manganese cyprine studied by X-ray analysis.

In the structure of the cyprine, the positions Z1A, B, Z2A, B and Z3A,B are populated with silicon atoms ([Appendixes 3.4.4](#) and [3.4.5](#)). The refined occupancy factors of Z1A, B positions for both zones are equal to each other: 0.94 and 0.97 for Z1A and Z1B, which means the presence of a small number of hydrogarnet $\text{SiO}_4^{4-} \leftrightarrow [\text{H}_4\text{O}_4]^{4-}$ defects (Galuskin 2005) characteristic of low-temperature VGM (Armbruster, Gnos 2000c; Galuskin et al. 2003b).

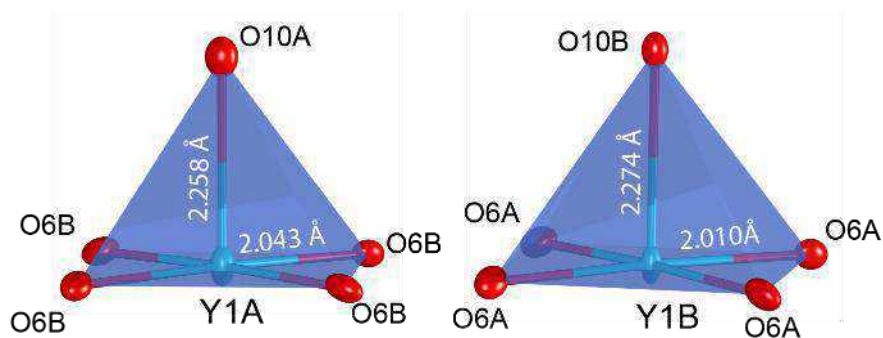
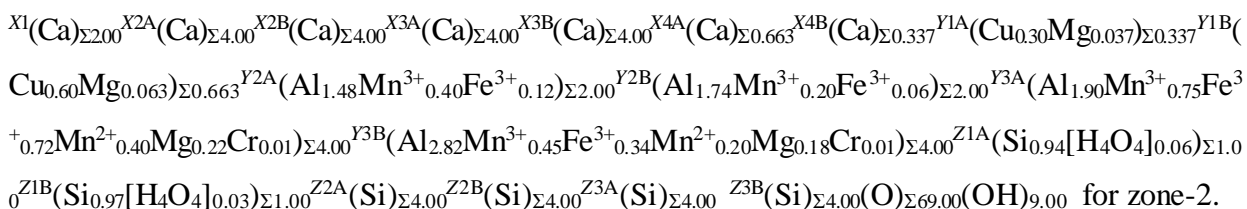
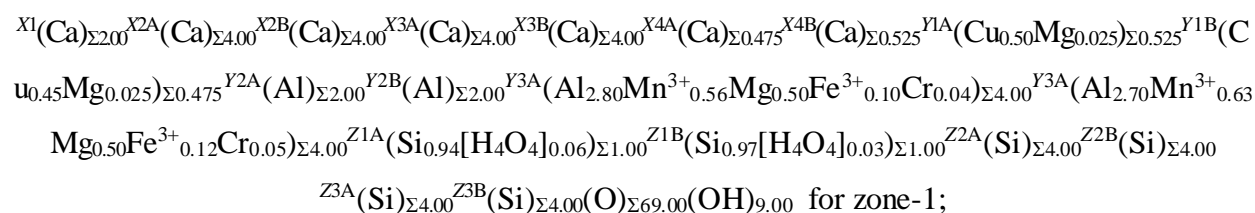


Figure 80. Coordination and bond lengths for Y1A,B positions in magnesian cyprine (zone 1) from Wessels, South Africa

The positions X1, X2A,B, X3A,B and X4A,B in the structure of both zones of the mineral are populated exclusively by Ca atoms. Channel positions (X4A and X4B) were refined with occupancy factors of 0.475 and 0.525 for zone-1 and 0.663 and 0.347 for zone-2, respectively.

The main difference in the structure of magnesian and manganese varieties of cyprine is the population of the Y-group and X4A,B positions. In the structure of cyprine, Cu²⁺ atoms (Figure 80) occupy the positions Y1A,B, as evidenced by the corresponding scattering factor of this position, close to 29 e⁻, and the Jan–Teller distortion of the Cu–O bonds Y1A–O6(4x) = 2.043(3) Å and Y1A–O10 = 2.258(6) Å for zone-1 and Y1B–O6(4x) = 2.010(4) Å and Y1B–O10 = 2.274(7) Å for zone-2 ([Appendixes 3.4.6](#) and [3.4.7](#)).

The crystal chemical formulas for magnesian (1) and manganese (2) zones of cyprine can be written as:



3.3. Alumovesuvianite

The content of Al₂O₃ in a vesuvianite varies within 5.54–21.62 wt. % (Fitzgerald et al. 1986b; Groat et al. 1992a) In the VGM structure, Al atoms usually occupy octahedral Y2 and Y3 positions (Groat et al. 1992a), and the presence of five-coordinated aluminum (at position Y1) was noted (Fitzgerald et al. 1986b; Phillips et al. 1987; Olejniczak, Żabiński 1996) only in samples of vesuvianite with low iron content and low temperature genesis from Asbestos (Canada), Luning (USA), Georgetown, (USA) and Pease Lunghin (Switzerland).

3.4.1. Occurrence and physical properties

Alumovesuvianite was found in an abandoned mine in the rodingite zone of the Jeffrey Mine field, Canada, in association with diopside and prehnite (Panikorovskii et al. 2017a). The formula of a mineral can be written as Ca₁₉Al³⁺(Al,Mg)₁₂(SiO₄)₁₀(Si₂O₇)₄O(OH)₉. Alumovesuvianite

(Figure 81) forms chaotic aggregates in granular diopside; the size of individual crystals is up to 4×4×6 mm. The crystals are usually colorless or with a pinkish tinge, associated with the presence of trivalent manganese in the composition of the mineral.



Figure 81. Aggregate of alumovesuvianite crystals.

The alumovesuvianite is characterized by a prismatic habit, sometimes with a wide range of dipyrramids, the main faces are {100}, {110}, {210}, {111}, {101}, {001}, {112}, {221}. Alumovesuvianite has a rather low refractive index: $\omega = 1.725$ (2), $\varepsilon = 1.722$ (2), pleochroism is absent.

3.4.2. Chemical composition

In the chemical composition of alumovesuvianite, as well as magnesiovesuvianite is practically absent iron ([Appendix 3.5.1](#)).

3.4.3. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry

The water content in the mineral was measured using DSC/TG analysis (Figure 82). The total weight loss was 2.61 wt. %, which is fully consistent with the theoretical content of 2.82 wt. % H₂O. The main step of the mass loss corresponds to the endothermic peak at 1035 °C, which is associated with the disappearance of OH groups from the mineral structure.

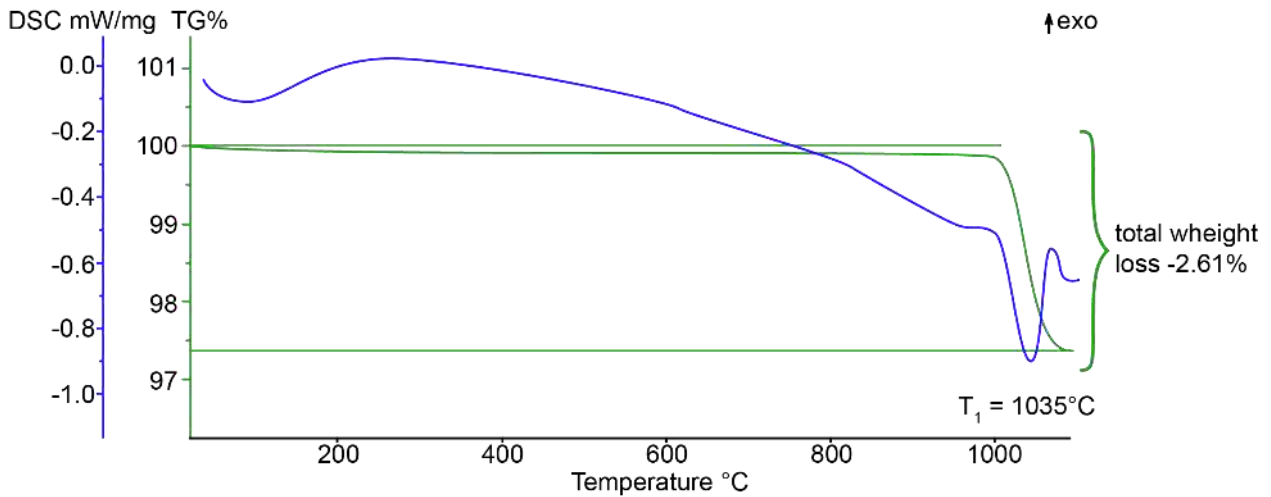


Figure 82. Curves of thermogravimetry (green line, wt.%) and differential scanning calorimetry (blue line) of alumovesuvianite.

3.4.4. Infrared spectroscopy

One of the most informative methods for identifying magnesio- and aluminosilicates is infrared spectroscopy, since there is not enough data on the chemical composition to correct diagnostics these two minerals. In this context, one should pay attention to the significant difference in the spectra of these minerals in the region of stretching vibrations of O–H bonds. In this region, the spectra of alumovesuvianite (figure 83) show the presence of the bands 3671, 3632, 3527, 3407, 3212 and 3051 cm^{-1} , corresponding to the bands A, B, E, G, J, and M in the work (Groat et al. 1995b), whereas in the spectrum of magnesiovesuvianite there are only lines of 3630, 3450 and 3200 cm^{-1} . It should also be noted that in the region of bending vibrations of the Si–O–Si bonds of the alumovesuvianite, the band at 908 cm^{-1} is split into two bands 919 and 897 cm^{-1} . It is also important to note the presence of a band at 713 cm^{-1} , which is rare for the VGM, corresponding to the bending vibrations of OH^- groups.

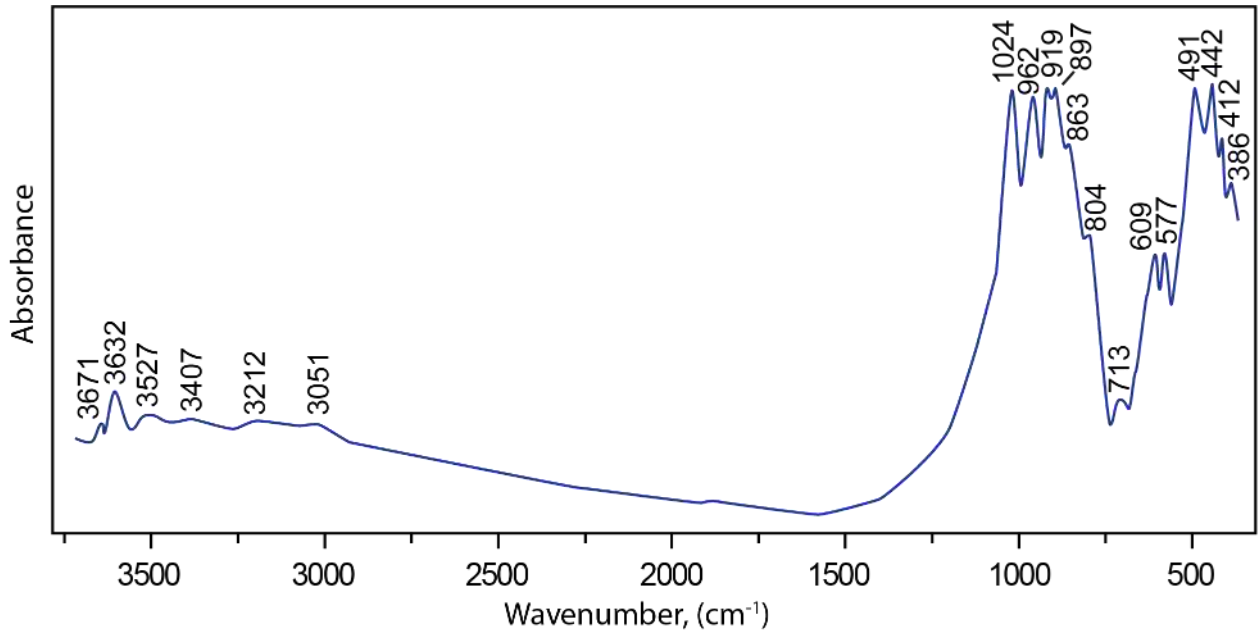


Figure 83. Infrared spectrum of alumovesuvianite.

3.4.5. Solid-state nuclear magnetic resonance

Similar to the spectra of other low-temperature low-iron VGM, the ^{27}Al spectrum of solid-state NMR alumovesuvianite contains two peaks (Figure 84). The peak with a chemical shift of -7.96 ppm corresponds to Al with octahedral coordination, the peak in the region of 39.2 ppm is assigned to Al with coordination 5. The areas of the $^{\text{VI}}\text{Al}$ and $^{\text{V}}\text{Al}$ peaks correspond to 91.8% to 8.2%, which corresponds to the total population of Y1A,B positions by aluminum. The bands in the region of ± 120 ppm assigned to spinning sidebands.

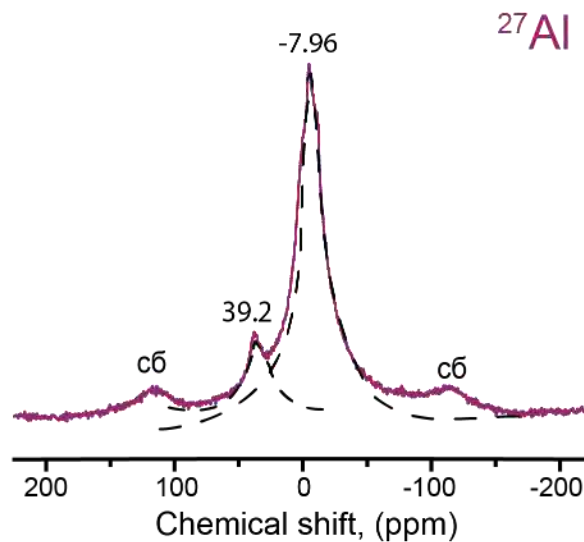


Figure 84. The ^{27}Al solid-state NMR spectrum of alumovesuvianite. The dotted line shows the approximating curves.

3.4.6. Powder diffraction

The powder diffraction pattern of alumovesuvianite is shown in Figure 85. The refined parameters of the unit cell were $a = 15.5603(5) \text{ \AA}$, $c = 11.8467(4) \text{ \AA}$, which is in good agreement with the single-crystal X-ray diffraction data. Data on the intensity, position of the lines and their hkl indices are given in [Appendix 3.5.2](#).

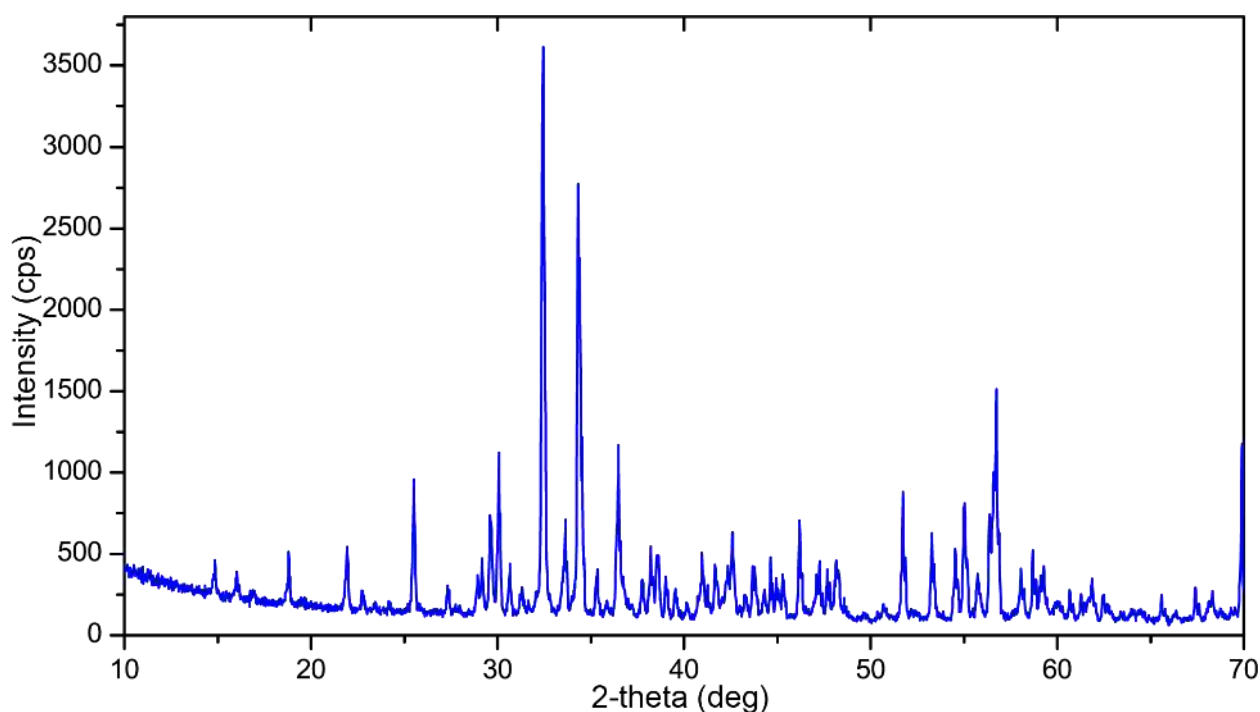


Figure 85. Powder diffraction pattern of alumovesuvianite.

3.4.7. Single-crystal X-ray diffraction analysis

For the structurally characterized specimen of alumovesuvianite, 624 violating reflections with intensity $I > 3\sigma(I)$ for the $P4/nnc$ space group were observed. Most of them (616) corresponded to $0kl$ and hkl reflections, for which $k + l \neq 2n$, where $h = k$ and $l \neq 2n$ (Armbruster, Gnos 2000b), which led to the choice of the space group $P4/n$. The presence of 8 $hk0$ -type reflections with an intensity of $3\sigma(I) < I < 8\sigma(I)$, for which $h+k \neq 2n$, is also noted. The presence of these reflections indicates the presence of a small number of domains with $P4nc$ symmetry. The structure of alumovesuvianite was refined to $R_1 = 0.036$ for 3098 independent reflections with intensity $|F_o| \geq 4\sigma$ ([Appendix 3.5.3](#)).

The average $\langle Z-O \rangle$ bond lengths, as well as the scattering factors of Z1A,B; Z2A,B and Z3A,B sites correspond to the population of Z-positions exclusively by silicon atoms ([Appendixes 3.5.4](#) and [3.5.5](#)). Positions X1, X2A,B, X3A,B and X4A,B with coordination 7-9 are populated by

calcium atoms. The refined population of the channel positions X4A and X4B was 0.07 and 0.93, respectively.

The species defining role of alumovesuvianite as an is the occupancy of channel positions in the tetragonal-pyramidal coordination Y1A,B. Previous structural studies (Fitzgerald et al. 1986b) of an aluminum-enriched iron-free vesuvianite from Asbestos (Quebec, Canada) showed that Al^{3+} cations can occupy the positions Y1A,B. In the structure of the studied sample, Al totally dominates in (Y1A,B) positions (Figure 86). The average lengths $\langle \text{Y1A-O} \rangle$ and $\langle \text{Y1B-O} \rangle$ of bonds were 1.916 (refined occupancy of $\text{Al}_{0.93}$) and 2.150 (refined occupancy of $\text{Fe}_{0.07}$) Å, respectively. The bond length obtained is 1.916 Å for the Y1A position with a population of 0.93 and is in good agreement with the theoretical $\langle \text{Al-O} \rangle$ bond length, which is 1.87 Å for Al^{3+} in coordination 5 (Shannon 1976). The total scattering factor for the Y1A,B group of positions was $16.31 e^-$, which, taking into account solid-state NMR data, corresponds to the total occupancy $(\text{Al}_{0.73}\text{Mn}_{0.20}^{3+}\text{Fe}_{0.07}^{3+})_{\Sigma 1.00}$ for this pair of positions. The octahedral positions are populated by aluminum atoms, as evidenced by the corresponding $\langle \text{Y2A-O} \rangle$ and $\langle \text{Y2A-O} \rangle$ bond lengths of 1.894 and 1.898 Å, respectively. The bond lengths $\langle \text{Y3A-O} \rangle$ and $\langle \text{Y3B-O} \rangle$ were 1.925 and 1.974 Å, and their significant difference is explained by the non-equivalent population of Y3A and Y3B positions: $(\text{Al}_{0.90}\text{Mg}_{0.10})_{\Sigma 1.00}$ and $(\text{Al}_{0.60}\text{Mg}_{0.40})_{\Sigma 1.00}$, respectively.

For alumovesuvianite were determined positions of hydrogen atoms (table 7). The geometry of hydrogen bonds is similar to that of low-temperature VGM without F atoms in the composition (Pavese et al. 1998; Lager et al. 1999).

Thus, alumovesuvianite is an almost completely ordered variety of $P4/n$ vesuvianite: pairs of positions Y1A, X4B are populated by 93%, positions Y1B, X4A are populated by 7%, respectively. The different occupancy of the positions of cationic rods causes local stresses in the structure and affects the distribution mechanisms of magnesium and aluminum in octahedral positions (which will be discussed in detail in the next chapter). The partial occupancy of the Y1A,B positions by aluminum in the structure of the magnesiovesuvianite indicates the possible existence of a continuous isomorphous series between these two minerals.

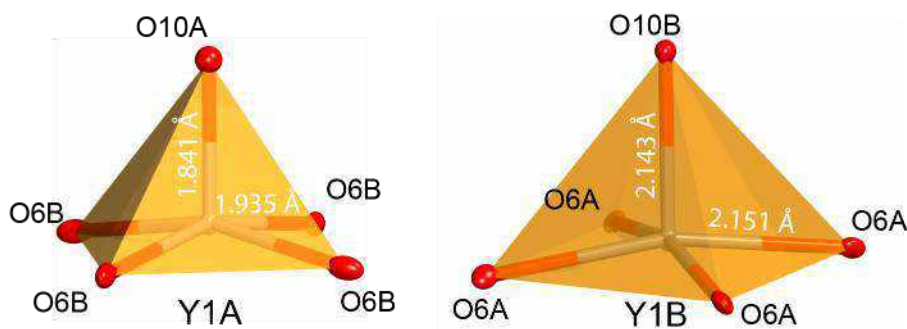
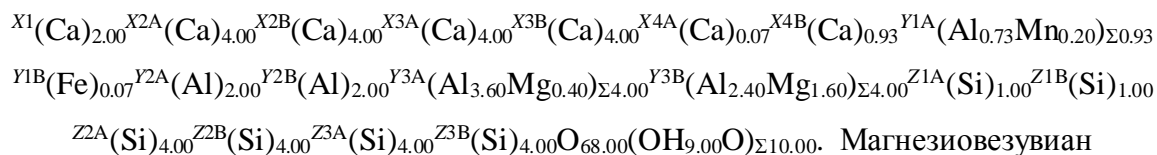


Figure 86. Coordination and bond lengths for Y1A,B positions in alumovesuvianite from Jeffrey Mine, Canada

The crystal chemical formula of alumovesuvianite, taking into account the data of solid-state NMR, can be written as follows:



3.4. Magnesiovesuvianite

Magnesium plays a significant role in the vesuvianite structure and always present in its chemical composition. This fact helps to distinguish VGM from the minerals of the grossular-andradite series using routine EDS analyzes. Studies of VGM using EXAFS and single crystal X-ray diffraction analysis (Valley et al. 1985; Ohkawa et al. 1992) showed that Mg dominates the Y1 position in vesuvianite samples from Georgetown (USA) and Chichibu (Japan). The role of magnesium in petrology and vesuvianite chemistry is discussed in work (Hoisch 1985), for the first time it was noted that the group of positions Y (cations in octahedral and tetragonal-pyramidal positions) always contains two divalent cations (from 13), primarily magnesium, on the formula. The work is devoted to the peculiarities of the synthesis of Mg-enriched species of vesuvianite (Hochella et al. 1982).

3.5.1. Occurrence and physical properties

Magnesiovesuvianite (Panikorovskii et al. 2017c) was discovered during study of samples from the systematic collection of the A.E. Fersman Mineralogical Museum RAS in Moscow. A holotype mineral sample (catalog number 59783, available from 1957) was taken from Tuydo ravine (according to the label), not far from Lojane in Macedonia.

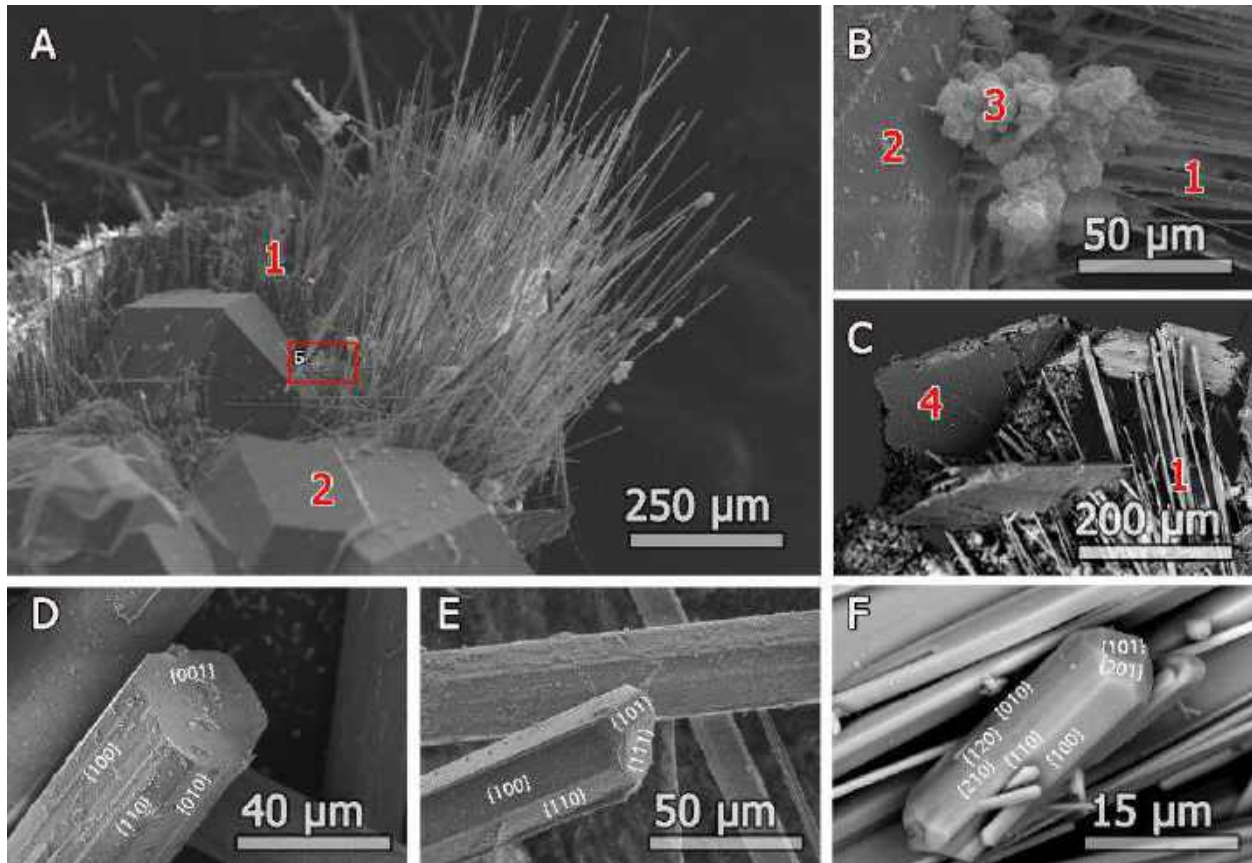


Figure 87. BSE image of aggregates of acicular magnesiovesuvianite (sample № 59783 FM): (A) general view, (B) powder mass of unknown manganese phase, (C) diopside overgrowth on magnesiovesuvianite, D – F magnesiovesuvianite crystals. 1 - magnesiovesuvianite, 2 - grossular, 3 - unknown manganese phase, 4 – diopside

The mineral is found in association with grossular, calcite, diopside, clinocllore, an unknown manganese phase, has a hydrothermal origin and forms radial needle aggregates (Figures 87, 88A – B) 5-40 μm thick and up to 7 mm long with fiber optic effect. Individual magnesiovesuvianite crystals (Figures 88G, D) have an elongation of [001] and are faceted with the following simple forms: {100}, {110}, {111}, {101}, {001}. Sometimes crystals are characterized by a more complex habit (Figure 88E).

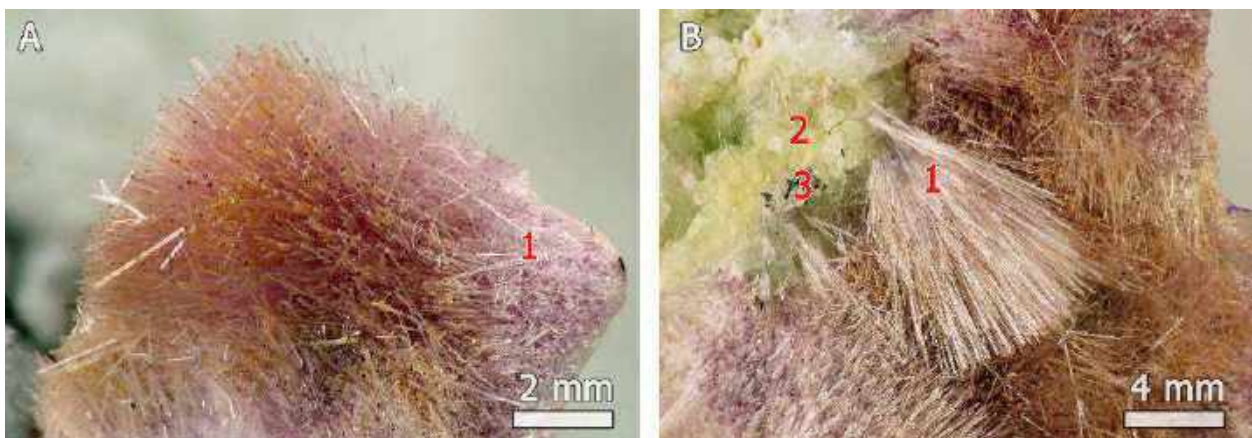


Figure 88. BSE image of acicular aggregates of magnesiovesuvianite (A) general view (B) of powdery aggregates of unknown manganese phase (C) diopside overgrowth on magnesiovesuvianite (sample № 59783 FM). 1 - magnesiovesuvianite, 2 - grossular, 3 - unknown manganese phase, 4 – diopside

3.5.2. Chemical composition

Iron is practically absent in the chemical composition of magnesiovesuvianite ([Appendix 3.6.1](#)), as a result of which Mg and Al occupy the five-coordinated Y1 position.

3.5.3. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry

The water content in the mineral (3.10 wt.%), Determined using TGA (Figure 89), is in accordance with the theoretical content of 2.83 wt. % The obtained spectrum corresponds to low-symmetry vesuvianite (Żabiński et al. 1996) and contains one significant mass loss step, which is responsible for the endothermic peak at 1024 ° C.

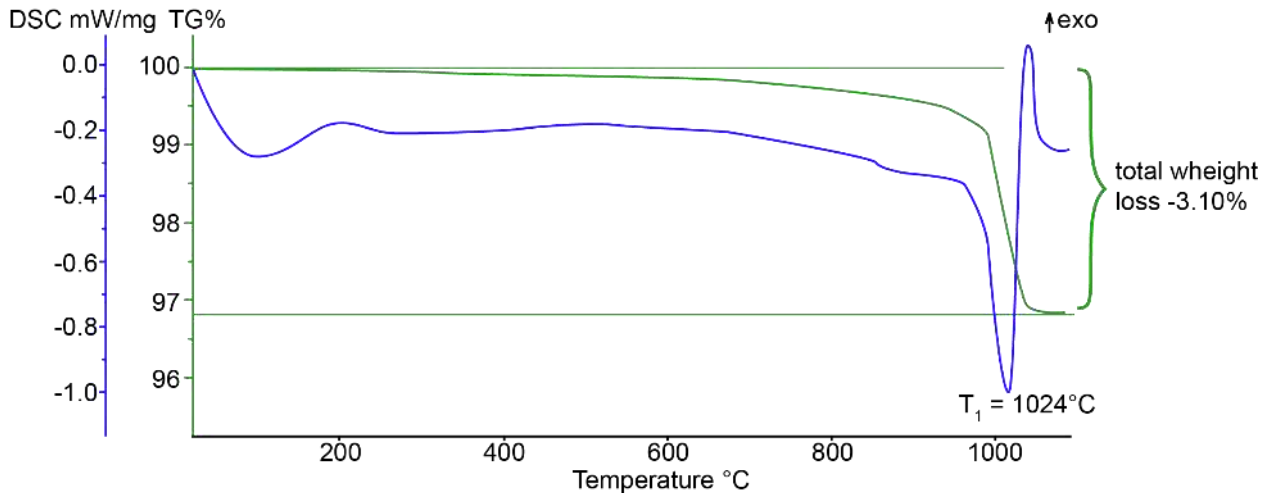


Figure 89. Curves of thermogravimetry (green line, wt.%) and differential scanning calorimetry (blue line) of magnesiovesuvianite.

3.5.4. Infrared spectroscopy

In the IR spectrum of the magnesiovesuvianite (Figure 90), corresponding to the stretching vibrations of O–H bonds, peaks are observed at 3630, 3450, and 3200 cm^{-1} . According to the works (Borovikova and Kurazhkovskaya 2006), the presence of a line at 3630 cm^{-1} is characteristic of low-temperature species of the vesuvianite (space groups $P4/n$ and $P4nc$). In the region of deformation vibrations of silicate groups, as well as stretching vibrations in octahedra, there are

two bands of approximately equal intensity at 606 and 576 cm^{-1} , characteristic of VGM with $P4/n$ symmetry (Chukanov et al. 2018).

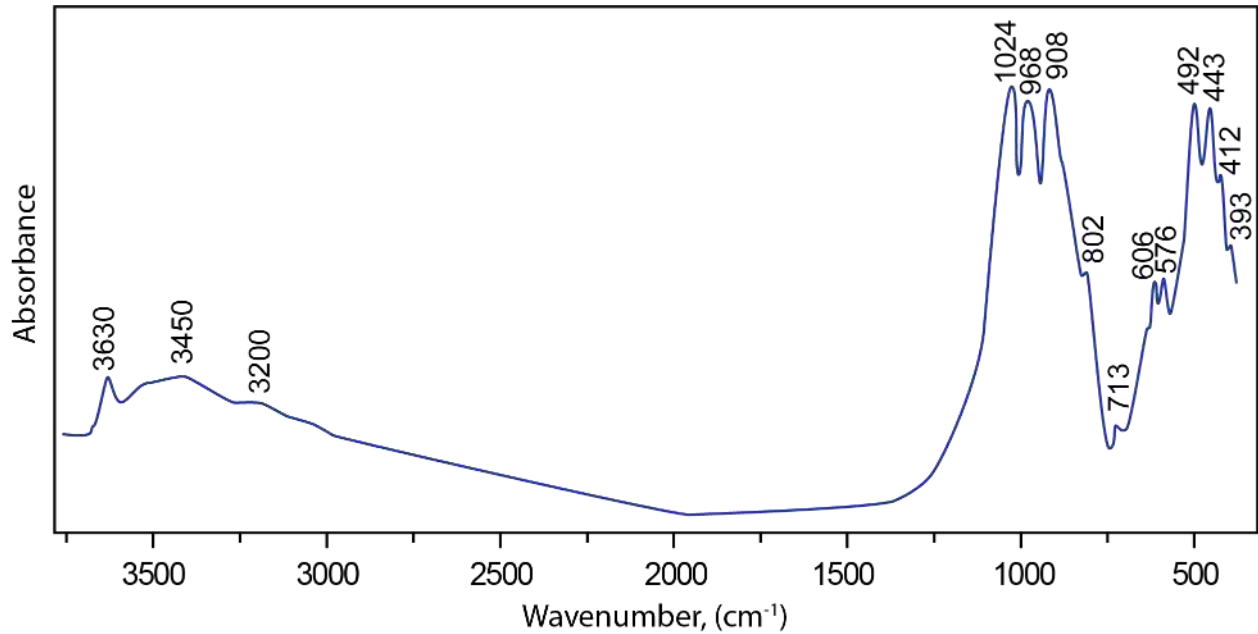


Figure 90. Infrared spectrum of magnesiovesuvianite.

3.5.5. Solid-state nuclear magnetic resonance

Unlike the proton NMR spectrum of the «hydrovesuvianite» (Panikorovskii et al. 2016), which contains three lines (6.74, 3.38 and -0.95 ppm), the analogous spectrum of magnesiovesuvianite (Figure 91A) contains only two peaks with chemical shifts 6.52 and -0.95 ppm. The absence of a peak at 3.38 ppm indicates a small role (or absence) of the hydrogarnet-type substitution in magnesiovesuvianite. Calculations of (O–H···O) distances by the formula (Yesinowski et al. 1988) gave a distance of 2.84 and 3.13 Å. The peak in the region of 6.74 ppm corresponds to the O(11)–H(1a)···O(7) and O(10)–H(2)···O(10) hydrogen bonds, the distances for which are 2.784 (4) and 2.74–2.82 Å, respectively. As in the spectra of other VGM, a peak in the region of -0.95 ppm corresponds to O(11)–H(1b)···O(11) bonds with 3.01–3.04 Å distances (Pavese et al. 1998; Lager et al. 1999).

The ^{27}Al NMR spectrum of magnesiovesuvianite (Figure 91B) contains two peaks with chemical shifts of -3.29 and 39.41 ppm. The most intense peak in the region of -3.29 ppm corresponds to $^{\text{VI}}\text{Al}$ in the octahedral Y2(A,B) and Y3(A,B) positions. The second peak in the magnitude of the chemical shift corresponds to $^{\text{V}}\text{Al}$ in the five-coordinated Y1(A,B) site. Integral peak intensities ratio is 96.5 to 4.5%. Weak broad peaks in the region of ± 190 ppm are assigned as sidebands. It should be noted that similar ^{27}Al NMR spectra with the presence of $^{\text{V}}\text{Al}$ and $^{\text{VI}}\text{Al}$

in vesuvians are noted in (Phillips et al. 1987; Olejniczak, Żabiński 1996) for samples of vesuvianite from Asbestos (Canada), Piz Lunghin (Switzerland).

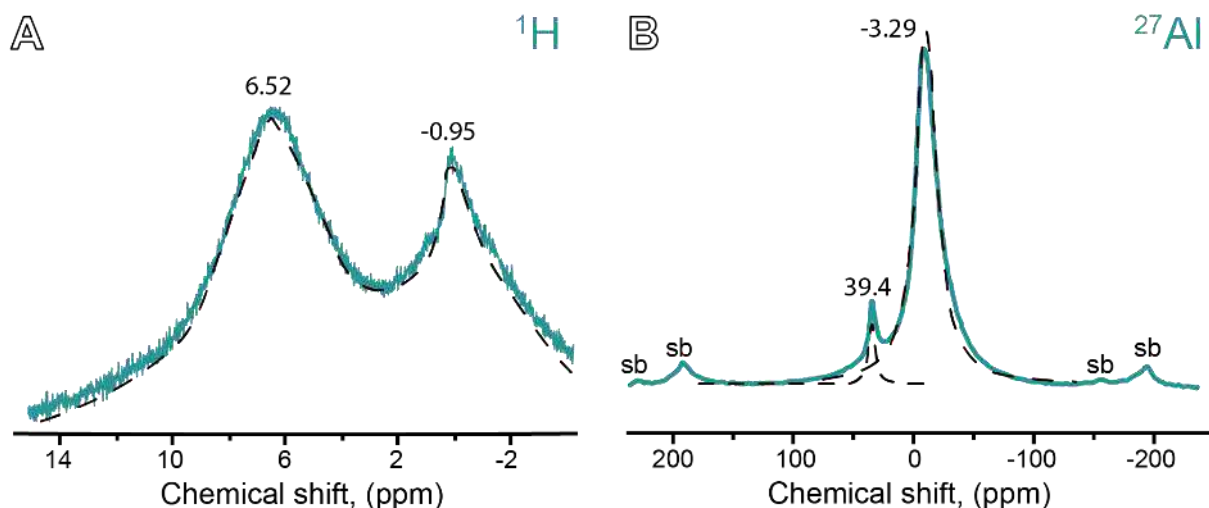


Figure 91. ^1H MAS NMR spectrum of magnesiovesuvianite (A), ^{27}Al spectrum (B). The dotted line shows the approximating curves.

3.5.6. Powder diffraction

Powder pattern of magnesiovesuvianite is characteristic for VGM (Figure 92). The refined unit cell parameters is $a = 15.5026(3)$ Å, $c = 11.7856(5)$ Å, which is in good agreement with the data obtained using single-crystal XRD data. Data on the intensity, position of the lines and their hkl indexes are given in [Appendix 3.6.2](#).

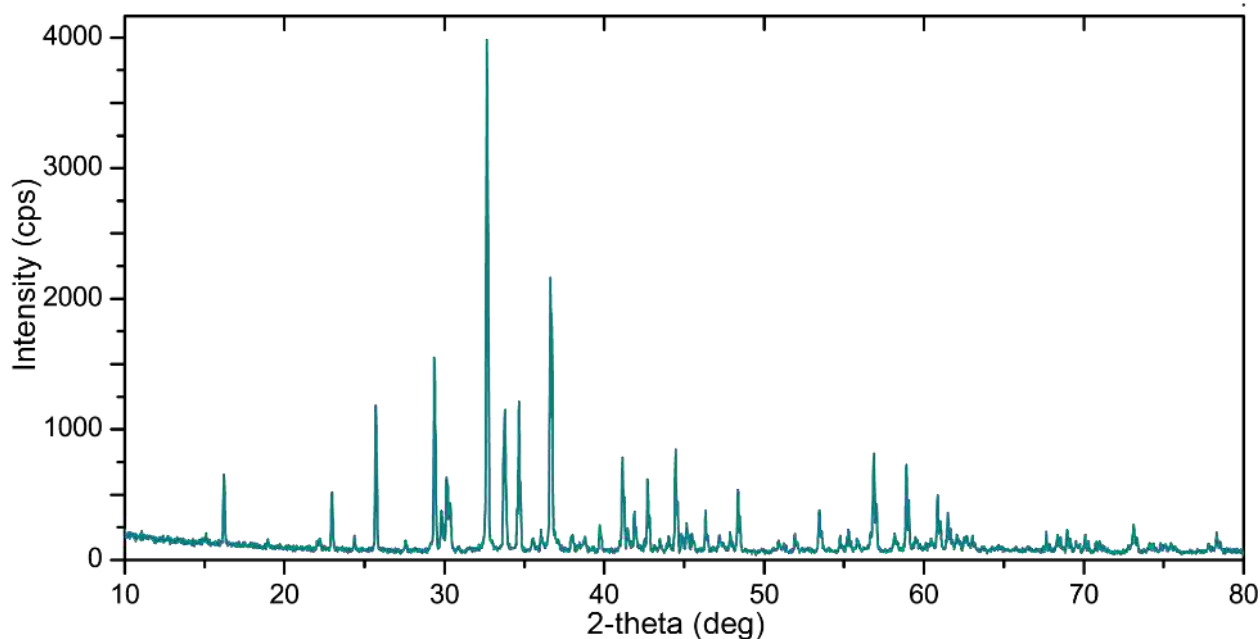


Figure 92. Powder diffraction pattern of magnesiovesuvianite.

3.5.7. Single-crystal X-ray diffraction analysis

For the studied sample of magnesiovesuvianite, 208 reflections of $0kl$ and hhl type were observed, for which $k + l \neq 2n$ and $l \neq 2n$, and 14 reflections of $hk0$ type, for which $h+k \neq 2n$. Thus, the observed systematic violations is in agreement with $P4/n$ symmetry (Armbruster, Gnos 2000b). Attempts to refine the structure in the $P4nc$ space group led to a large number of atoms with negative thermal parameters.

Magnesiovesuvianite structure were refined to $R_1 = 0.027$ for 3266 independent reflections with intensity $|F_o| \geq 4\sigma_F$ as a merohedral twin (twinning on the second order axis along $[110]$) with a component ratio of 0.485 / 0.515 ([Appendix 3.6.3](#)).

All tetrahedral positions are occupied by Si atoms ([Appendix 3.6.4](#)), but the refined populations for the Z1A, B positions, which were $Si_{0.95}$ and $Si_{0.88}$, confirm the presence of a small number of garnet defects. The bond lengths $\langle Z1A-O \rangle$ and $\langle Z1B-O \rangle$ were 1.647 and 1.666 Å ([Appendix 3.6.5](#)), the scattering factors of the corresponding positions are 13.3 and 12.3 e^- , which also agrees with the substitution according to the scheme $SiO_4^{4-} \leftrightarrow [H_4O_4]^{4-}$.

The refined populations of the positions of the cations of the X-group correspond to their complete occupancy by Ca atoms. The occupancy of channel positions X4A and X4B refined as 0.73 and 0.27, respectively.

In magnesiovesuvianite, tetragonal-pyramidal coordinated Y1A,B positions are predominantly populated by Mg (Figure 93). The lengths of the $\langle Y1A-O \rangle$ and $\langle Y1B-O \rangle$ bonds are 2.140 and 2.002 Å, respectively, which is in agreement with their refined occupancies of $Mg_{0.19}Al_{0.08}$ and $Mg_{0.41}Al_{0.32}$. The total scattering of the Y1A,B positions was 11.55 e^- (the calculated value was 12.40 e^-). Taking into account the data of solid-state NMR, the final total population of the Y1A, B positions is $(Mg_{0.60}Al_{0.40})_{\Sigma 1.00}$. The octahedral positions of Y2A and Y2B are fully populated with Al atoms; the corresponding bond lengths $\langle Y2A-O \rangle$ and $\langle Y2A-O \rangle$ were 1.904 and 1.898 Å. The average bond length $\langle Y3A-O \rangle = 1.953$ and $\langle Y3A-O \rangle = 1.932$ Å is in good agreement with the estimated population of these positions: $(Al_{0.86}Mg_{0.125}Mn_{0.015})_{\Sigma 1.00}$ and Y3A is $(Al_{0.905}Mg_{0.09}Fe_{0.005})_{\Sigma 1.00}$ for Y3B.

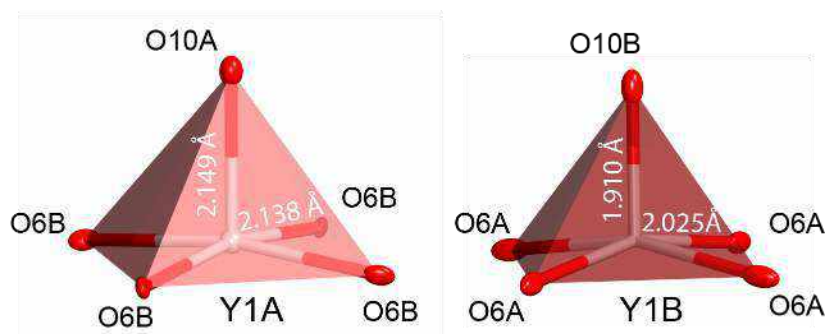
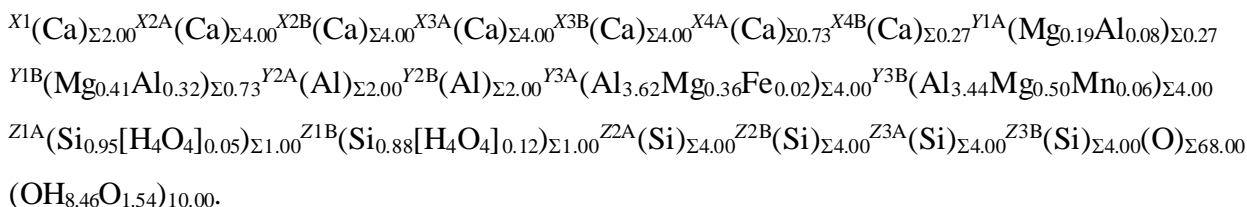


Figure 93. Coordination and bond lengths for Y1A,B positions in magnesiovesuvianite (zone-1) from Tuydo, Lojane, Macedonia.

The refined formula for magnesiovesuvianite, which also includes solid-state NMR data, can be written as:



3.5. Fluorvesuvianite and F-bearing vesuvianite

The presence of fluorine in vesuvianite has been known since the 19th century (Jannasch, Weingarten 1896; Weibull 1896), in particular, a significant fluorine content (up to 3.2 wt.%) is typical of Richardson samples (USA) and from Kleppan deposit (Norway). The structural mechanism for the substitution of hydroxyl groups by fluorine and its effect on the infrared spectra of VGM studied in detail in the works of L. Groat (Groat et al. 1992b, 1995b).

3.6.1. Occurrence and physical properties

Fluorvesuvian was discovered by S.N. Britvin and co-authors in the vicinity of the Lupikko ore field in Karelia (Britvin et al. 2003). The radial aggregates of fluorvesuvianite was found in a chloritized diopside skarn in (Figure 94) in association with calcite, sphalerite, and clinocllore. Mineral needles have a length of up to 1.5 cm and 20-30 μm in thickness. Fluorvesuvianite, unlike other group minerals, has a particularly low refractive index: $\omega = 1.702$ (1), $\varepsilon = 1.699$ (1) for $\lambda = 589$ nm. The unit cell parameters: $a = 15.516(2)$ Å, $c = 11.772(3)$ Å

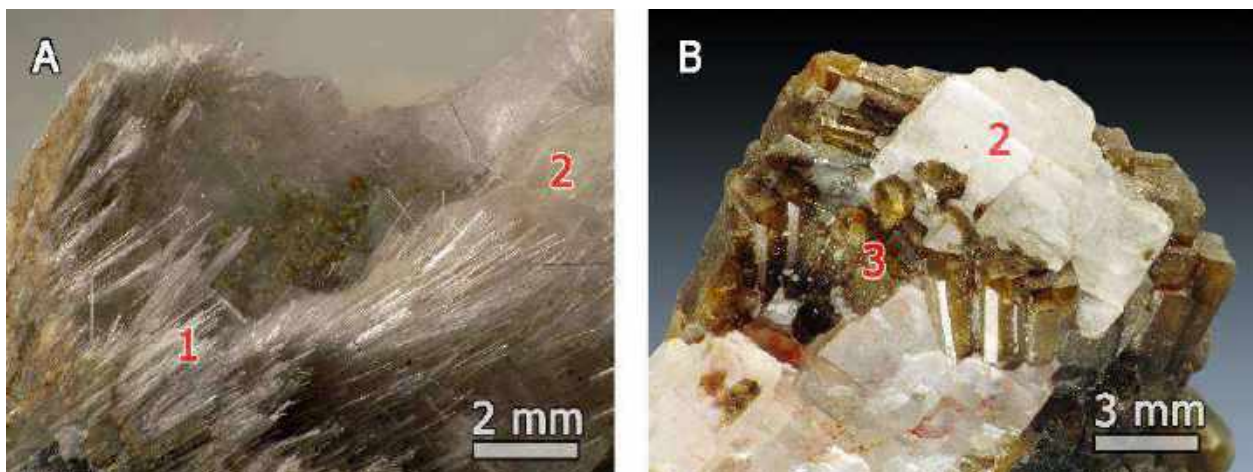


Figure 94. The photograph aggregates needle crystals of fluorvesuvianite (A, V.N. Yakovenchuk's sample) and rock-forming F-containing vesuvianite of the Lyupikko deposit (B, sample №. 189/12409 SM). 1 — fluorvesuvianite, 2 - calcite, 3 - F-bearing vesuvianite.

The genesis of fluorvesuvianite is not associated with the formation of rock-forming vesuvianite, which is widespread in Lupikko. The mineral appears at the late stage of the hydrothermal-metasomatic change of vesuvianite-containing skarns at the temperature of about 400 ° C, corresponding to the typical conditions for the formation of *P4nc* and *P4/n* vesuvianite modifications (Allen, Burnham 1992). In E.V. Galuskin's work (Galuskin et al. 2003a) also described a low-temperature vesuvianite with a high content of fluorine (*P4/nnc*), associating with a datolite in voids of modified magnesian skarn Dokuchan River (North Yakutia). The authors of the work propose two variants of the formation of a low-temperature disordered species of vesuvianite. In the first case, the epitaxial growth of low-temperature fluorvesuvianite occurs on the already existing substrate of high-temperature VGM (*P4/nnc*), i.e. structural disorder was inherited from the substrate. According to the second hypothesis, low-temperature F-metasomatism causes specific growth mechanisms, leading to the formation of structurally disordered fluorovesuvianite fibrous crystals (Britvin et al. 2003).

3.6.2. Chemical composition

As of today, only one locality of fluorvesuvianite in Lupikko skarns in Karelia is known. Its chemical composition in comparison with that of the F-containing vesuvianite from various deposits is given in [Appendix 3.7.1](#).

3.6.3. Infrared spectroscopy

In the chemical composition of F-rich VGM samples (usually from skarns) usually occurs significant amount of boron (up to 2-3 wt.%), which is confirmed by IR spectrum of F-enriched vesuvianite from Lupikko (Figure 95). Additional bands corresponding to bond vibrations oscillations in BO_3 triangles are observed in the range of $1570\text{--}1420\text{ cm}^{-1}$. In the region of stretching vibrations of the O–H bonds in the composition of the holotype fluorvesuvianite were observed at $3625, 3555, 3400, 3170\text{ cm}^{-1}$ bands. Whereas for the rock-forming F-containing vesuvianite there is no band at 3400 cm^{-1} , and the band 3170 cm^{-1} is offset in a higher wavenumbers region (which may mean different local coordination for hydrogen atoms coordinates the O11 oxygen position *o* in the low-temperature fluorvesuvianite). The spectral lines in the region of $1020\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ of the spectrum of the holotype material are identical to those described in the work (Britvin et al. 2003).

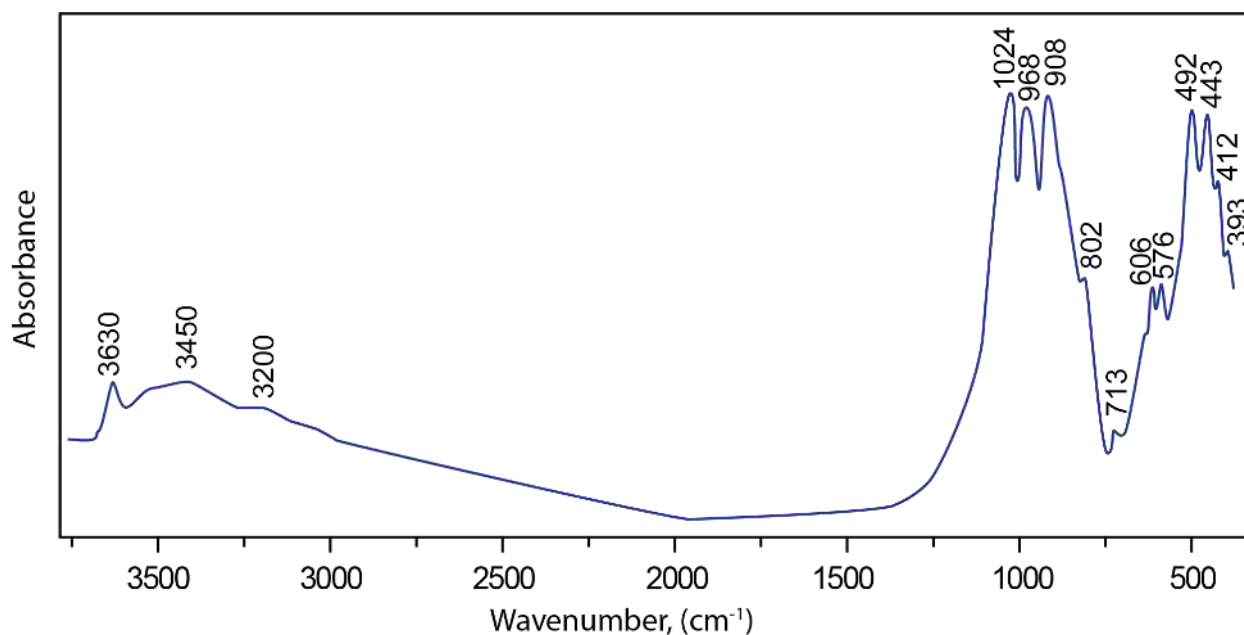


Figure 95. The infrared spectrum of an F-containing vesuvianite from Lupikko.

In the fluorovesuvianite structure, fluorine atoms replace the hydroxyl ion in the O11 position, which is in agreement with previously published works (Groat et al. 1992b; Ohkawa 1994).

Similar to the Si-deficient vesuvianite varieties described in the works (Galuskin et al. 2003b; Panikorovskii et al. 2016), the $\langle \text{Z1-O} \rangle$ bond lengths in fluorvesuvianite reached (1.664 \AA), incomplete population of Z1 site $0.803(8)$ should be also noted. In this connection, the authors proposed the following substitution model: $(\text{SiO}_4)^{4-} \leftrightarrow 4\text{F}^-$. However, for a vesuvianite, substitution is more likely according to the $\text{H}_4\text{O}_4 \rightarrow \text{SiO}_4$ scheme, which explains the lack of silicon in the structure of fluorine-enriched vesuvianite from the skarn on the Dokuchan River (Galuskin et al. 2003a).

3.6.4. Single-crystal X-ray diffraction analysis

An X-ray diffraction study of the samples shown in Figure 94 showed their compliance with the $P4/nnc$ group, despite differences in morphology, formation time, and Fe, Al, Mg, and B contents, so here and below the data for the needle sample most similar in composition to holotype fluorvesuvianite.

The crystal structure of the F-containing vesuvianite (4.39 *apfu*) refined with the $R_1 = 0.029$ ([Appendix 3.7.2](#)). The relative elongation of the $\langle Z1-O \rangle$ bond (1.664 Å) and the incomplete population of this position $Z1_{0.87}$ ([Appendix 3.7.3](#)) are in agreement with the previously obtained data and the low-temperature genesis of the sample (Britvin et al. 2003).

The $Z2$ and $Z3$ positions are completely occupied by Si^{4+} atoms; the corresponding bond lengths are 1.650 and 1.631 Å. The additional positions $T1$ и $T2$ are vacant, whereas in the rock-forming prismatic F-containing vesuvianite they are partially occupied by Al^{3+} and B^{3+} atoms. The scattering of cations at X sites corresponds to that for calcium atoms. The position of $Y1$ is predominantly populated by Fe^{2+} atoms. The refined population for this position was $(Fe_{0.44}Mg_{0.06})_{0.50}$. Iron valence calculations based on the recommendations presented in [section 1.5](#). The occupancy of the octahedral positions of $Y2$ and $Y3$ are $(Al)_{1.00}$ and $(Al_{0.96}Fe_{0.04})_{1.00}$, respectively, which are in good agreement with the average length of the $\langle Y2-O \rangle$ and $\langle Y3-O \rangle$ bonds, which were 1.901 and 1.940 Å, accordingly ([Appendix 3.7.4](#)).

According to (Groat et al. 1992b; Ohkawa et al. 1992; Britvin et al. 2003), in the VGM structure, fluorine atoms substituting by (OH^-) groups at $O10$ and $O11$ positions, which is in agreement with our data. The position of fluorine in the structure of the F-containing vesuvianite from Lupikko is shown in Figure 96. The calculated population for the $O11$ position was $(O_{0.60}F_{0.40})_{1.00}$.

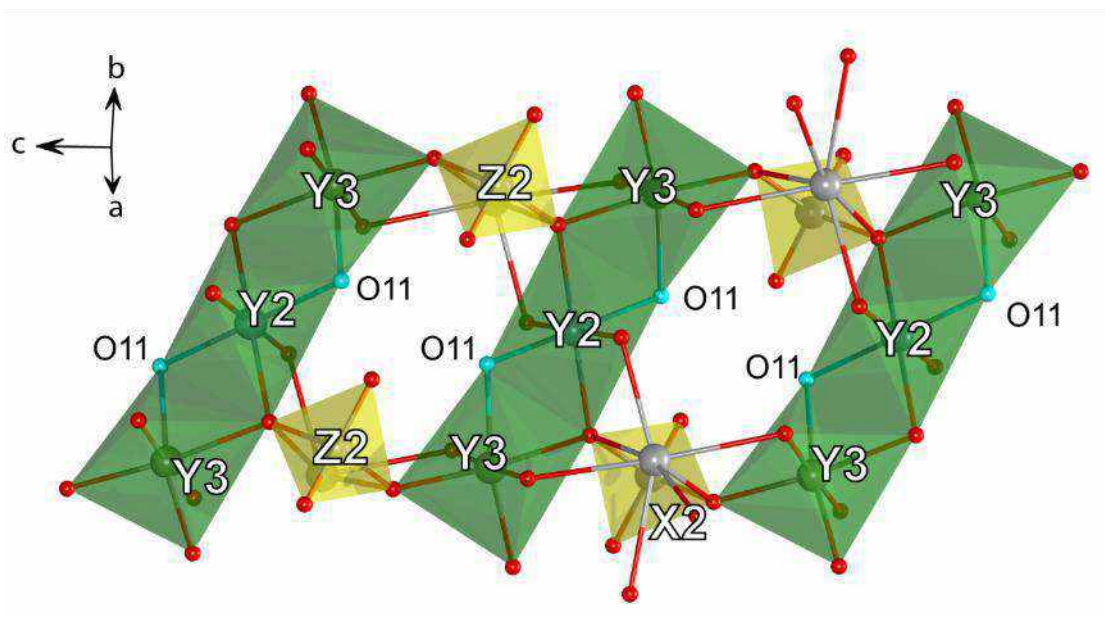
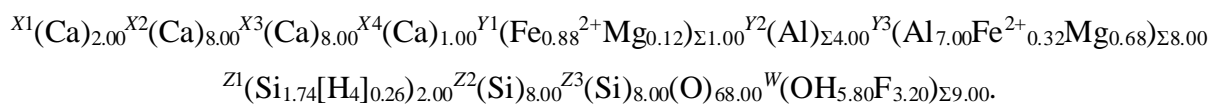


Figure 96. Fragment of the structure of F-containing vesuvianite from Lupikko. Fluorine (O11) positions are shown in blue.

The general crystal-chemical formula of an F-bearing vesuvianite from Lupikko can be written as:



3.6. Manganvesuvianite

The presence of up to 1.5 wt. % Mn_2O_3 in the pink translucent vesuvianite crystals from the Jordanow, Poland, is noted in the work (Lasaulx 1883), significant manganese contents up to 14.3 wt. % were noted only for the VGM from the N'chanwaning series of South African manganese ore deposits (Armbruster, Gnos 2000c). Significant manganese contents (up to 1.5 wt.% Mn_2O_3) are also recorded for Bi-containing samples of vesuvian from Longban (Sweden) (Groat, Evans 2012; Hålenius et al. 2013). To date, there are two found two localities of manganvesuvianite: Hotazel Province, South Africa, Pajsberg, Sweden).

3.7.1. Occurrence and physical properties

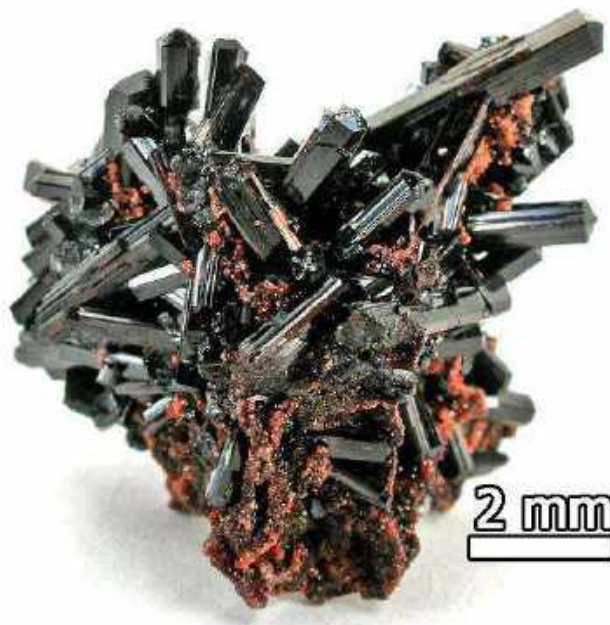


Figure 97. Aggregates of prismatic manganvesuvian crystals (Robert Lavinski photo).

Manganvesuvianite (Figure 97) is the first mineral of the vesuvianite group distinguished by the predominant cation at the five-coordinated $Y1$ site (Armbruster et al. 2002). The mineral was found in the zone of the hydrothermal (250-400 °C) alteration in manganese ores (Cairncross et al. 1997), where it fills cracks in the ore body in association with apatite, holstamite-henritermierite garnet or grossular, xonolite, serandite, tweddellite and calcite. Manganvesuvianite forms long-prismatic (up to 1.5 cm) dark red crystals with a clear chemical zonality from the center to the edge zones and distinct growth shading on the faces of the prisms $\{100\}$, $\{110\}$, $\{120\}$. The optical and basic physical properties of manganvesuvianite are given in Tables 1 and 11. The refractive indices: $\omega = 1.731$ (1), $\epsilon = 1.719$ (1) for $\lambda = 589$ nm. The unit cell parameters: $a = 15.575$ (2) Å, $c = 11.824$ (2) Å. Space group $P4/n$.

3.7.2. Chemical composition

Chemical composition of holotype manganvesuvianite are given in [Appendix 3.8.1](#).

3.7.3. Infrared spectroscopy

unlike the spectra of most low-temperature VGM, the infrared spectrum of the Mn-bearing cyprine from N'chwaning III (South Africa) contains one intense line at 611 cm^{-1} instead two bands of approximately equal intensity at 610 and 580 cm^{-1} in the region of bending vibrations of silicate

groups and also the stretching vibrations of $M \cdots O$ bonds. In the range of Si–O and Si–O–Si – stretching vibrations, the spectrum is characteristic of the VGM with $P4/n$ symmetry (Чуканов et al. 2018).

In the region of stretching vibrations of O–H bonds (Figure 98), in addition to the bands at 3635 (B) and 3496 (F), there is an additional band at 3354 cm^{-1} observed in cyprine and, probably, corresponding to the Cu–OH configuration O10A–H \cdots O10B hydrogen bond (Panikorovskii et al. 2017b).

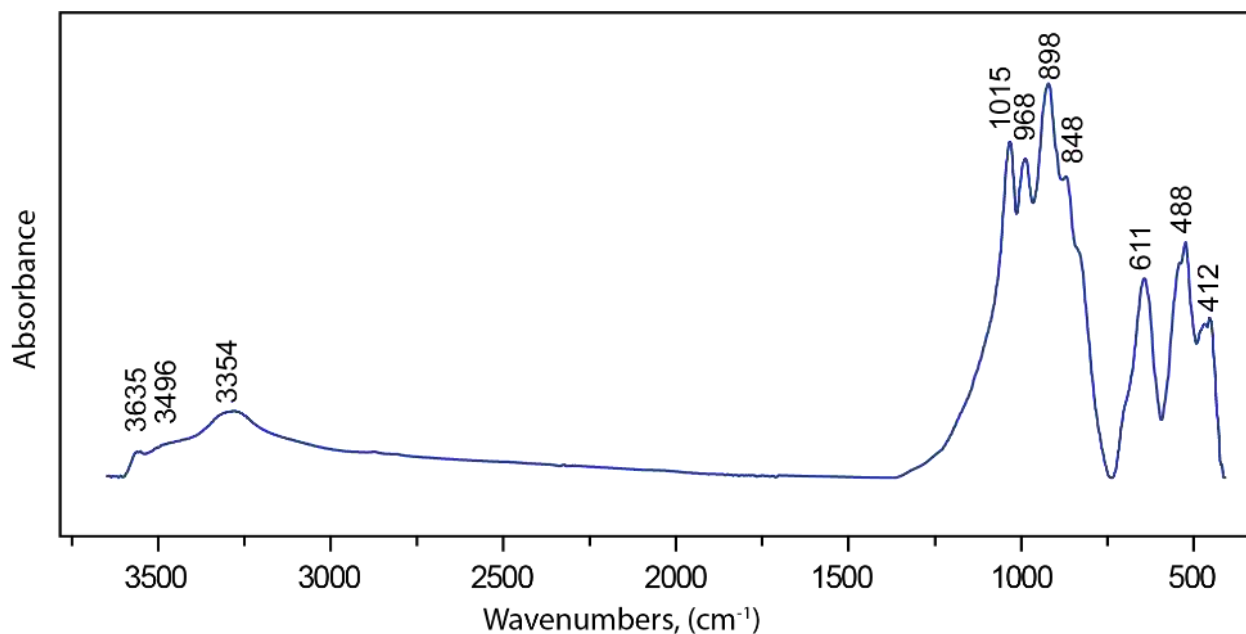


Figure 98. Infrared spectrum of Mn-bearing cyprine from из N'chwanning III (South Africa).

3.7.4. Single-crystal X-ray diffraction analysis

For the holotype manganvesuvianite from N'chwanning II, was determined $P4/n$ symmetry (Armbruster et al. 2002), however, the presence of domains with $P4nc$ symmetry was noted. When refining the crystal structure of the Mn-containing vesuvianite from N'chwanning III in South Africa, we also found the presence of $P4nc$ symmetry domains, but during refinement the $P4nc$ model, were observed a significant number of atoms with negative displacement parameters. There are observed 86 violating reflections for the $P4nnc$ space group, only 18 $hk0$ -type reflections were observed, where $h + k \neq 2n$, which indicates the correctness of the choice of the space group.

The atom coordinates and occupancies for the X and Z positions in the Mn-containing vesuvianite is to be similar to those given in [section 3.1.10](#), therefore, below we provide a description only atoms in Y-groups of positions.

The structure of Mn-bearing vesuvianite refined with $R_1 = 0.041$ ([Appendix 3.8.2](#)). In the VGM, the octahedral Y2A,B positions usually populated exclusively by Al atoms, but in the

manganvesuvianite these positions are partially filled by Mn^{3+} as in our case. The refined occupancy of Y2A and Y2B positions are $(\text{Al}_{0.89}\text{Mn}_{0.11})_{1.00}$ and $\text{Al}_{1.00}$, respectively ([Appendix 3.8.3](#)). The average bond lengths $\langle \text{Y2A-O} \rangle$ and $\langle \text{Y2B-O} \rangle$ are almost equal (1.907 and 1.908 Å), the occurrence of Mn^{3+} in the first of them is compensated by the occurrence of Mg^{2+} in the second. The refined occupancy of the octahedral Y3A and Y3B positions are $(\text{Al}_{0.77}\text{Mn}_{0.23})_{1.00}$ and $(\text{Al}_{0.78}\text{Mn}_{0.22})_{1.00}$, the length of the corresponding $\langle \text{Y3A-O} \rangle$ and $\langle \text{Y3B-O} \rangle$ bonds are 1.949 and 1.948 Å ([Appendix 3.8.4](#)). Thus, manganese occupies predominantly octahedral Y2 and Y3 positions in the vesuvianite structure.

The most interesting aspect of the studied structure is the predominant occupancy of the Y1A and Y1B positions by the Cu^{2+} atoms; the total scattering of these positions is $29 e^-$. The lengths of the $\langle \text{Y1A-O} \rangle$ and $\langle \text{Y1B-O} \rangle$ bonds were 2.091 and 2.086 Å, respectively (Figure 99). The pronounced elongation of the Y1A–O10A and Y1B–O10B bonds along the *c* axis, as well as the relative compression along Y1A–O6B and Y1B–O6A, caused by Jahn–Teller effect, characteristic for transition metal ions such as Cu^{2+} . The predominant population of this position by atoms of divalent copper in the presence of Fe^{3+} and Mn^{3+} in the mineral composition makes it possible to classify it to cyprine.

It should be noted that the affinity of copper to this position is higher than that of the Fe^{3+} and Mn^{3+} ions; therefore, at Cu contents $> 0.5 \text{ apfu}$, the mineral will be cyprine, and not manganvesuvianite or vesuvianite. Taking into account the data of X-ray structural analysis, chemical composition, EPR, absorption spectra and photoluminescence for VGM (Platonov et al. 1995; Armbruster, Gnos 2000c; Hålenius 2000; Armbruster et al. 2002; Czaja et al. 2017; Panikorovskii et al. 2017a, 2017b), we can construct the following elemental series according to the degree of affinity (from the highest to the lowest) to the five-vertex coordination: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+/2+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$.

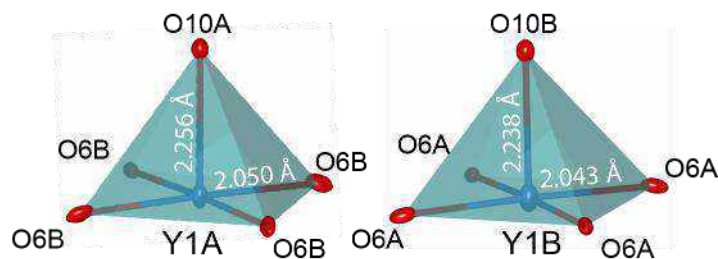
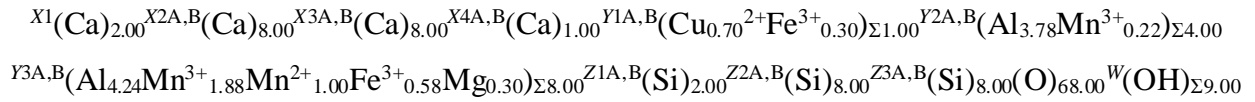


Figure 99. Coordination and bond lengths for Y1A,B positions in Mn-bearing vesuvianite from N'chwaning III, South Africa.

The crystal-chemical formula for Mn-bearing cyprine from N'chwaning III can be written as:



3.7. Hongheite

Despite the fact that the new vesuvianite-group mineral was approved in 2017 (IMA 2017-027), its status is being actively discussed by the vesuvianite nomenclature working group. The description of the mineral and the interpretation of experimental data are taken from (Xu et al. 2019).

3.8.1. Occurrence and physical properties

This mineral, $\text{Ca}_{19}\text{Fe}^{2+}\text{Al}_4(\text{Fe}^{3+},\text{Mg},\text{Al})_8(\square,\text{B})_4\text{BSi}_{18}\text{O}_{69}(\text{O},\text{OH})_9$, was found in the endoskarn zone of the Malage mine, located on the northern border of the Gejiu tin ore field, Hong Prefecture, Yunnan Province, China (Xu et al. 2019). The unit cell parameters for this mineral are $a = 15.667(1) \text{ \AA}$, $c = 11.725(2) \text{ \AA}$. Hongheite is found in the form of radial-needle aggregates with a diameter of 4 to 25 mm (Figure 100A). In the voids there are some well-formed crystals up to 2 cm in length (Figure 100B). In association with hongheite, there are such minerals as hydroxylapatite, danburite, fluorite, axinite-(Fe), datolite, cuspidine, and also rare calcium borate and tin borate, Nordenskiöldine.

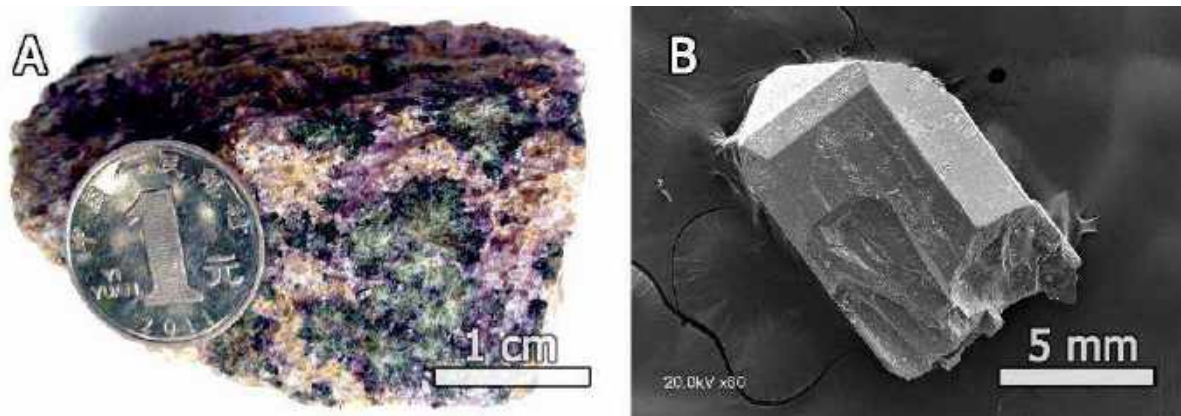


Figure 100. Radial aggregates of hongheite in the rock (A) and individual crystals (B), photographs taken from the work (Xu et al. 2019).

The mineral is optically positive, $\omega = 1.720(2)$, $\varepsilon = 1.725(2)$ in white light, pleochroism is weakly expressed.

3.8.2. Chemical composition.

The chemical composition of the mineral according to (Xu et al. 2019) is given in [Appendix 3.9.1](#). It should be noted significant content of FeO up to 10 wt.%, a small content of H₂O, associated with a significant amount of B₂O₃ (2.82).

3.8.3. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry

The H₂O content in the mineral (1.45 wt.%), obtained using DSC data (Xu et al. 2019) (Figure 101), exceeds the theoretical content of 0.75 wt. % The TG curve contains one significant mass loss step, to which the endothermic peak at 1028 ° C corresponds to the decomposition of the mineral.

Figure 101. Curves of thermogravimetry (green line, wt.%) and differential scanning calorimetry (blue line) of hongheite, figure taken from (Xu et al. 2019).

3.8.4. Infrared spectroscopy

The authors of the work (Xu et al. 2019) gave the following interpretation of the lines of the infra-red spectrum of hongheite (Figure 102): The line at 479 cm⁻¹ relate to the stretching vibrations of Fe³⁺-O in the Y₃ octahedra. The peaks in the wave region of 530 - 1002 cm⁻¹ are assigned to different modes of vibration of the Si – O – Si and O Si – O bonds. The band at 1271 cm⁻¹ is related to the vibrations of B – O in the BO₃ group. The lines at 1385, 1472, 1558 cm⁻¹ correspond to the stretching vibrations inside the CO₂ groups. In the region of stretching vibrations of O – H bonds, bands were observed at 3556, 3493 cm⁻¹.

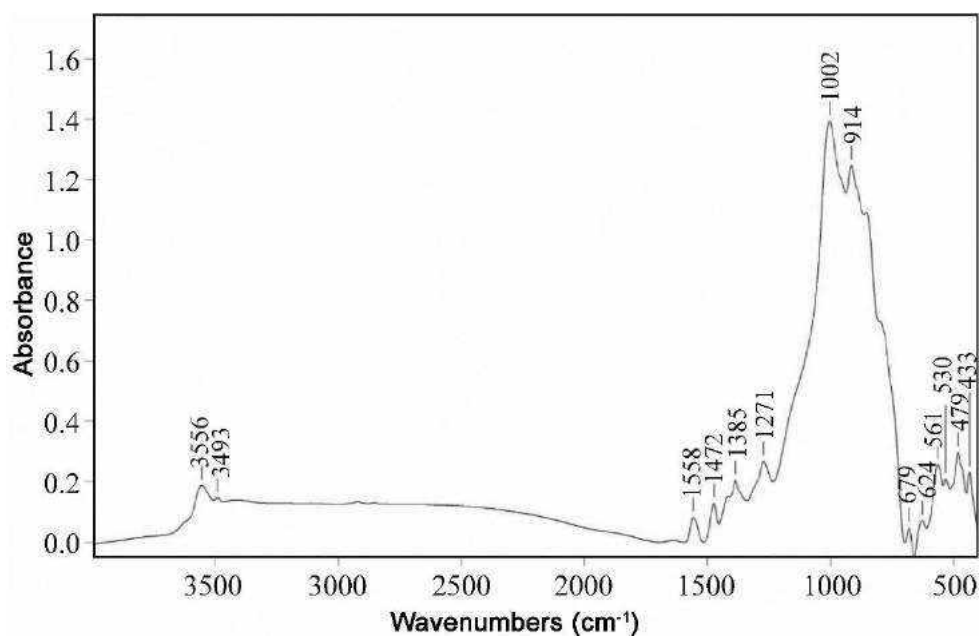


Figure 102. Hongheite infrared spectrum (Xu et al. 2019).

3.8.5. Mössbauer spectroscopy

Experimental data on Mössbauer spectroscopy are shown at Figure 103. The obtained spectrum described as a superposition of two symmetric doublets corresponding to Fe²⁺ in positions Y1 and Fe³⁺ in position Y3 (table 15).

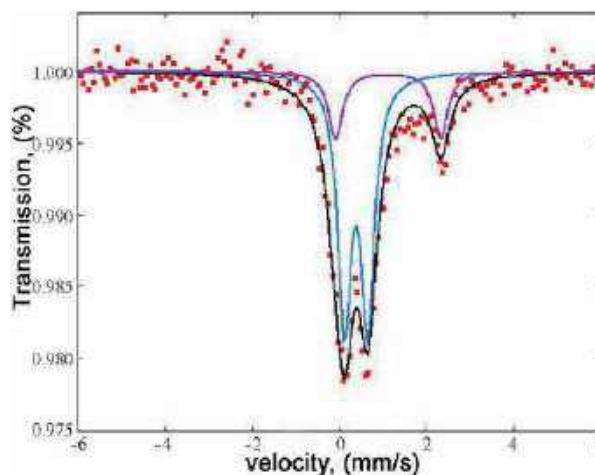


Figure 103. Mössbauer spectrum of hongheite (Xu et al. 2019).

Table 15. Hyperfine parameters of the Mössbauer spectrum of hongheite and interpretation

Isomer shift, mm/s	Quadrupole shift, mm/sc	Line width, mm/s	Peak area, %	Assigning
1.12 ± 0.02	2.41 ± 0.04	0.39 ± 0.07	23 ± 5	Fe ²⁺ B Y1
0.39 ± 0.02	0.54 ± 0.02	0.36 ± 0.02	77 ± 5	Fe ³⁺ B Y3

3.8.6. Single-crystal X-ray diffraction analysis

The crystal structure of hongheite refined in the space group *P4/nnc* with $R_1 = 0.063$. Distinctive features of this mineral among the other VGM are:

- dominance of vacancy over Ca at X4 position
- the dominant role of Fe³⁺ at Y3 position
- the dominant role of the vacancy in the T1 position with the full population of the T2 position by B³⁺ atoms

Data on the occupancy of key sites are given in [Appendix 3.9.2](#).

3.8. Manaevite-(Ce) and REE-bearing vesuvianite

To date, several VGM localities with a significant rare earth elements content (up to 21 wt% REE_2O_3) have been discovered, all of which are associated with altered alkaline rocks (Orlov and Martyanov 1960; Crook and Oswald 1979; Himmelberg and Miller 1980; Batieva et al. 1987; Fitzgerald et al. 1987) from San Benito and Seward (USA), Keivy and Dahu Unur (Russia).

3.9.1. Occurrence and physical properties

«Manaevite- (Ce)» was found in the Phlogopite quarry of the Kovdor alkaline ultrabasic massif in the Murmansk region. The mineral is found in lensed bodies in association with calcite, natrolite, pectolite, vesuvian, pargasite, phlogopite, diopside and glagolevite, which were formed in the final stages of the formation of skarnoid (Kaverin et al. 1988; Seredkin 2001; Ivanyuk et al. 2002). The mineral is largely hydrated and is represented by dark orange rims (1-2 mm in thickness), growing on short-prismatic dark brown REE-containing vesuvianite crystals (up to 5 mm in diameter, figure 104), interspersed in coarse-grained calcite in association with andradite. The mineral is uniaxial, negative, its refractive indices significantly exceed those for other VGM: $n_{\omega} = 1.760$ (5), $n_{\varepsilon} = 1.750$ (5).

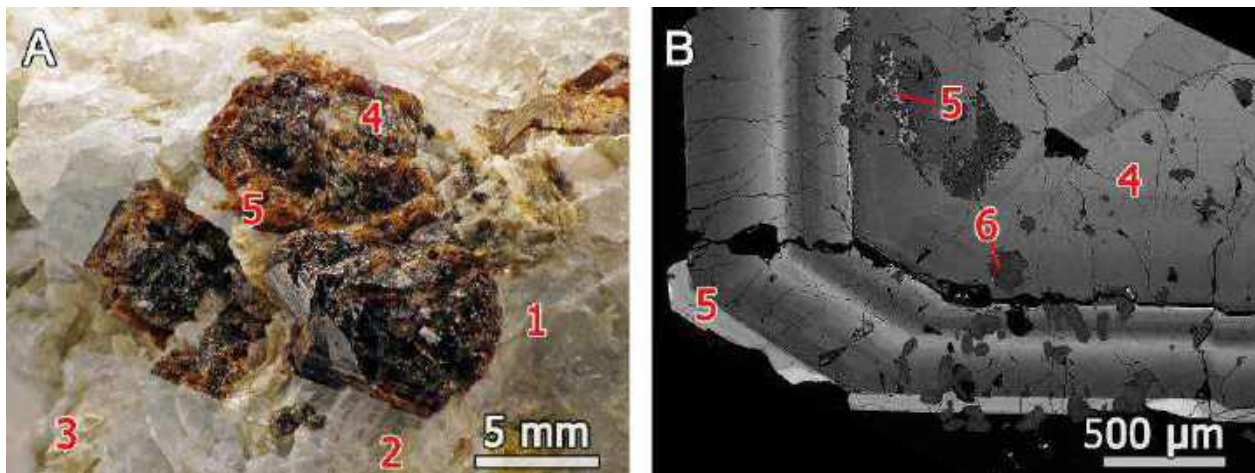


Figure 104. Manaevite-(Ce) photograph (A) BSE-image (B) of zonal REE-bearing vesuvianite (4) and «Manaevite-(Ce)» (5) in calcite matrix (1), with andradite inclusions (2), glagolevite (3) and hydroxylapatite (6).

3.9.2. Chemical composition

REE-bearing vesuvianite and «manaevite-(Ce)» have a distinctive chemical zonality (Figure 105). The Ti-enriched marginal zones are enriched by REE and magnesium, while the central part

contains a significant amount of aluminum ([Appendix 3.10.1](#)). A significant (up to 3 wt.%) ThO₂ content in “manaevite- (Ce)” does not cause complete metamictization of the mineral, which indicates its high resistance to self-radiation.

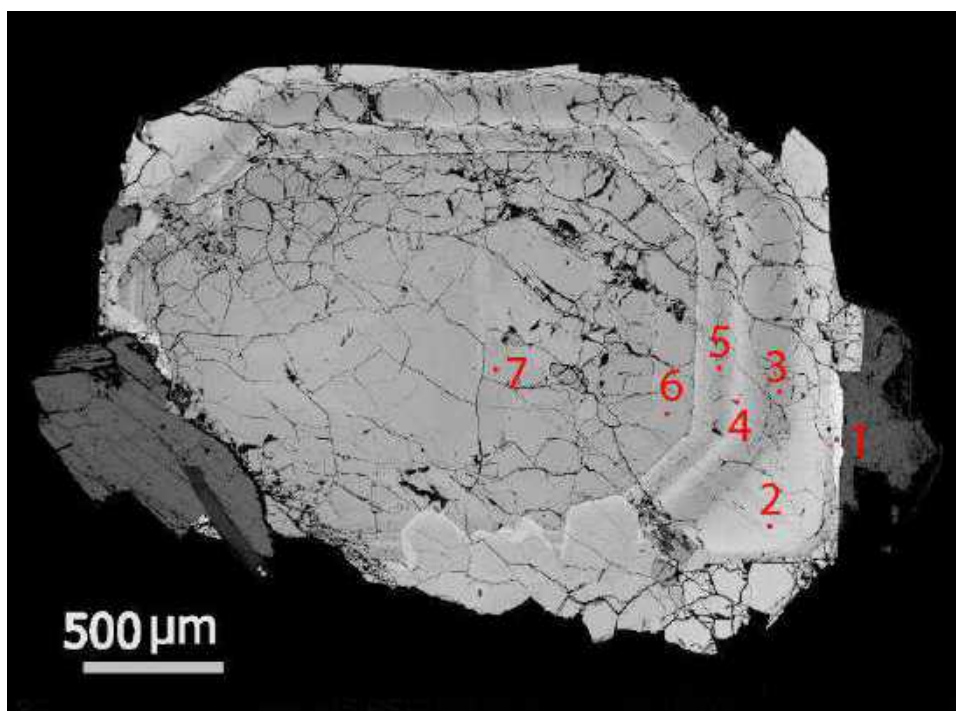


Figure 105. The BSE image of the zonal *REE*-bearing vesuvianite from the Kovdor massif the red circles indicates analysis points given in [Appendix 3.10.1](#).

3.9.3. Thermogravimetry and differential scanning calorimetry

«Manaevite- (Ce)» demonstrates anomalous for VGM 2-step weight loss (Figure 106), also observed for epitaxial Si-deficient B-containing vesuvianite described in ((Panikorovskii et al. 2016). The first stage of mass loss (1.87 wt.%) in the temperature range of 300–600 ° C probably corresponds to the loss of (H₄O₄)⁺ groups (Rivas-Mercury et al. 2008). The second stage of weight loss is accompanied by an endothermic peak at a temperature of 1018 ° C (-4.24 wt.%) And corresponds to the loss of OH-groups at O10 and O11 oxygen positions (Karwowski et al. 1996; Żabiński et al. 1996) and water molecules associated with vacancies in X3 positions or present in metamict blocks.

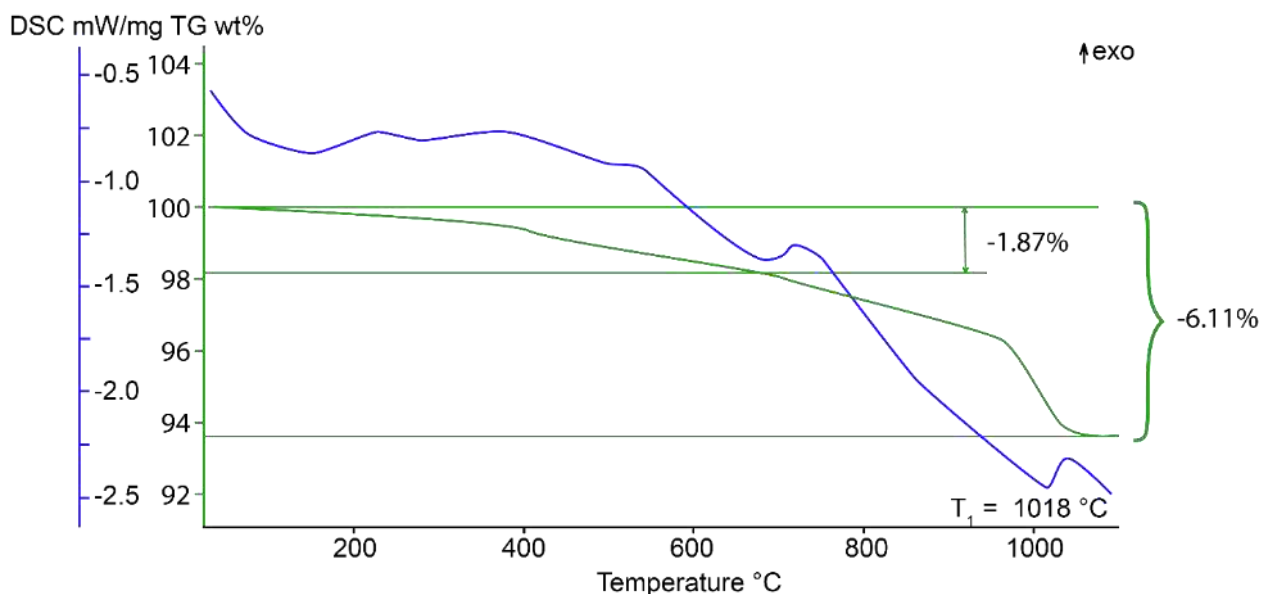


Figure 106. Thermogravimetry curves (green line, wt.%) And differential scanning calorimetry (blue line) «manaevite- (Ce)».

3.9.4. CHN analysis

According to the analysis data, the manaevite-Ce contains 1.57 (5) wt. % CO₂ and 5.8 (1) wt. % H₂O, since the research material contained a large number of calcite inclusions, carbonate anion was associated with these inclusions.

3.9.5. Infrared spectroscopy

Manaevite-(Ce) has a unusual for VGM IR spectrum (Figure 107). In addition to stretching vibrations of O–H bonds (peaks at 3620, 3430 and 3200 cm⁻¹) also observed peak at 1630 cm⁻¹, characteristic of bending vibrations of H–O–H bonds in water molecules. It should also be noted complex spectrum character in the region of both stretching and bending vibrations of Si–O bonds, probably due to partial substitution of Si in the tetrahedra by Al.

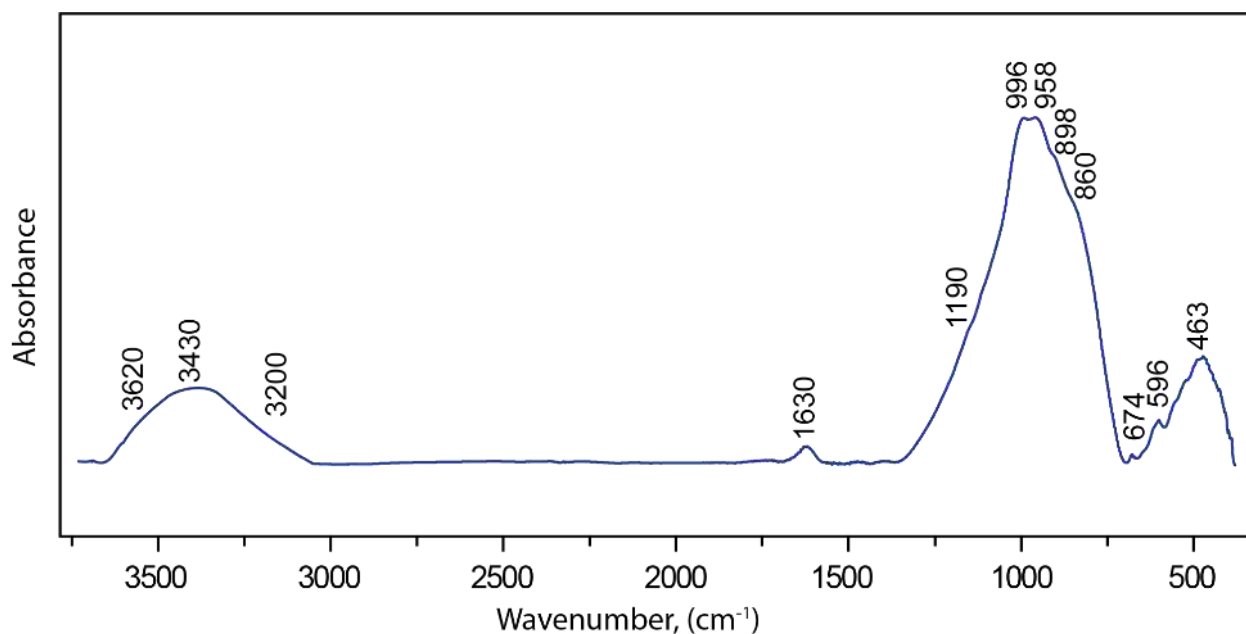


Figure 107. Infrared spectrum of manaeprite-(Ce).

3.9.6. Solid-state nuclear magnetic resonance

The ^{27}Al solid-state NMR spectrum of manaeprite-(Ce) (Figure 108A) contains two peaks located in the region of 59.9 and 1.66 ppm with different half-widths. The broad peak at 1.66 ppm is attributed to $^{\text{VI}}\text{Al}$ in the $Y2$ and $Y3$ positions (Phillips et al. 1987). A narrow intense peak at 59.90 ppm can be attributed to $^{\text{IV}}\text{Al}$ (Singh et al. 2005; Panikorovskii et al. 2017e). The integral intensities of the peaks ratio ($^{\text{IV}}\text{Al} : ^{\text{VI}}\text{Al}$) in percentage terms are 46% to 54%, which corresponds to ~ 2 *apfu* Al in tetrahedral coordination.

The spectrum of ^{139}La (Figure 108B) is represented by a broad peak with a chemical shift of -603 ppm, corresponding to La^{3+} (in the $X3$ position, according to structural data).

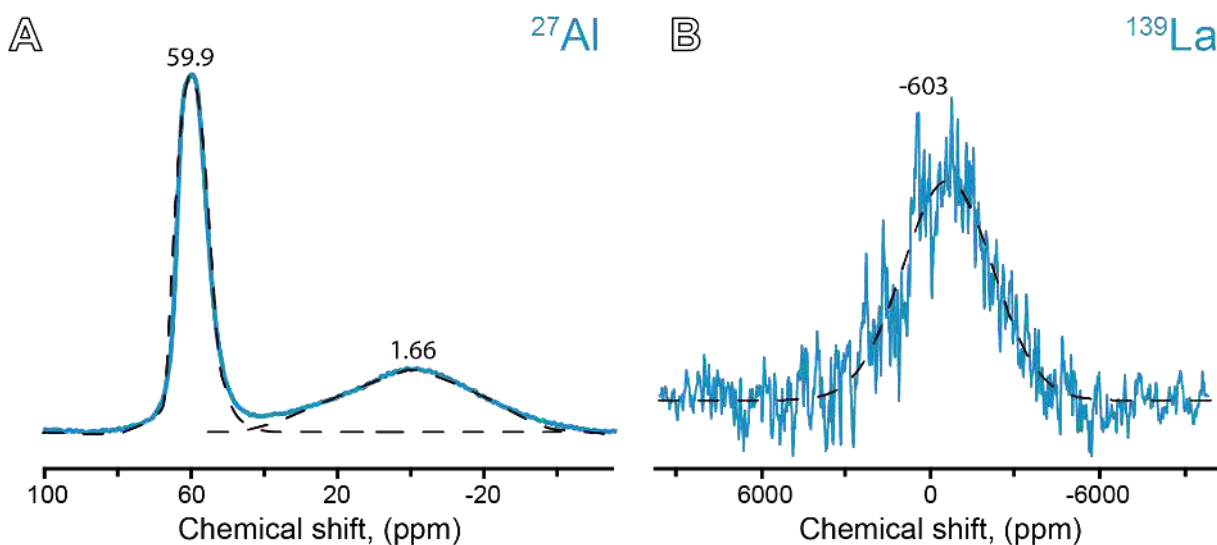


Figure 108. ^{27}Al (A) and ^{139}La (B) spectra of manaevite-(Ce) solid-state NMR. The dotted line shows the approximating curves.

3.9.7. Powder diffraction

The powder diffraction pattern of manaevite-(Ce) is shown in (Figure 109). The refined unit cell parameters are $a = 15.7957(5) \text{ \AA}$, $c = 11.9180(5) \text{ \AA}$ less than according to single-crystal XRD data: $a = 15.925(1)$, $c = 11.966(1) \text{ \AA}$ due to the strong zonality of the studied crystals with respect to Al, Mg and Ti. The increased values of the manaevite-(Ce) UCP in comparison with the usual values for a VGM are $a \sim 15.55$, $b = 11.80 \text{ \AA}$ due to the occurrence of magnesium and titanium instead of aluminum in the octahedral Y2 and Y3 positions. Data on the intensity, position of the lines and their hkl indexes are given in [Appendix 3.10.2](#).

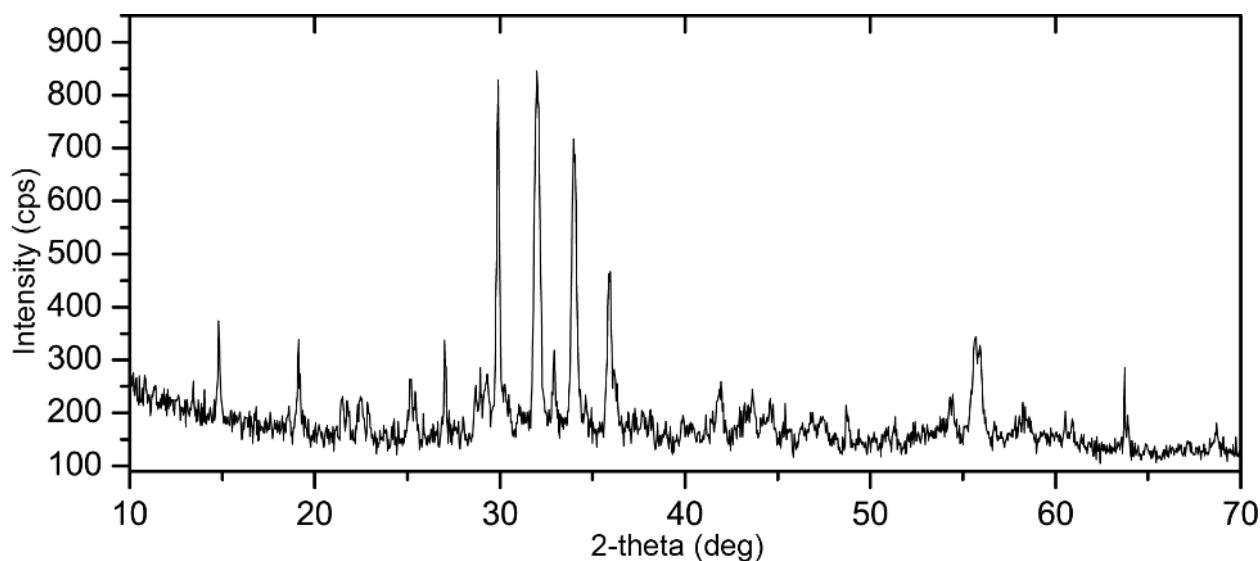


Figure109. Powder diffraction pattern of manaevite-(Ce).

3.9.8. Mössbauer spectroscopy

The Mössbauer spectrum of manaevite-(Ce) (Figure 110) can be described as a superposition of four symmetric doublets. The Mössbauer parameters of these doublets (isomer shift IS , quadrupole splitting QS , line width and areas under resonance doublets S) and assignments based on crystal structure refinement are listed in Table 16. In accordance with (Rusakov et al. 2006; Groat et al. 2013) data all iron in manaevite (Ce) occupies octahedral positions Y2 and Y3. The ratio $Y^2(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+}) : Y^3(\text{Fe}^{2+}+\text{Fe}^{3+})$, are 0.28 : 0.72, and the absence of iron with coordination 5 is in agreement with the single-crystal X-ray diffraction data.

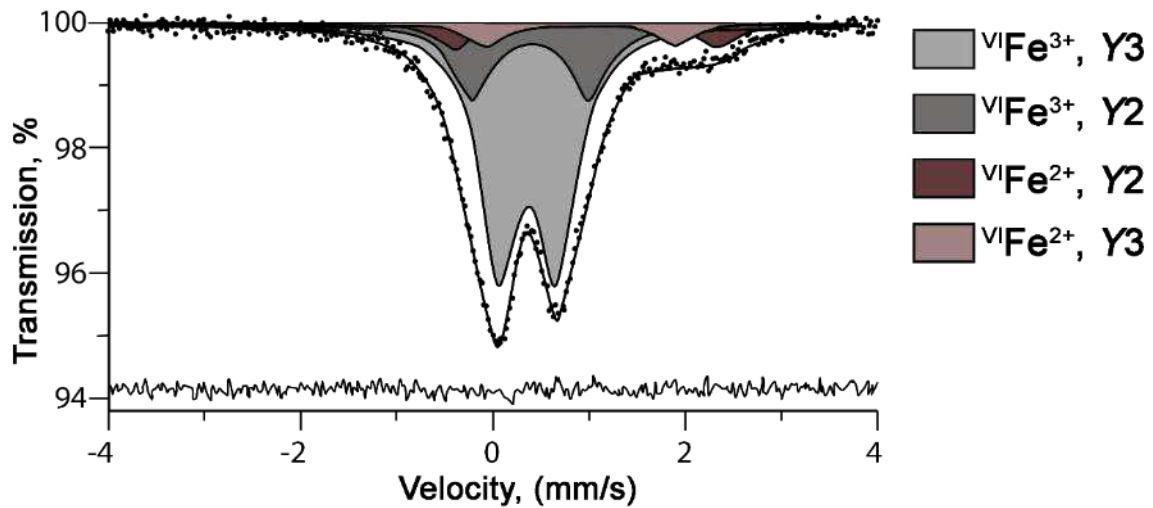


Figure 110. Mössbauer spectrum of manaeveite-(Ce).

Table 16. The values of the hyperfine parameters of the Mössbauer spectra for manaeveite- (Ce).

Quadrupole splitting, (mm/s)	Isomer shift, (mm/s)	Line width, (mm/s)	Area, (%)	Assignment
0.366±0.003	0.300±0.003	0.487±0.007	66.2±1.0	$^{VI}\text{Fe}^{3+}$ at Y3
0.399±0.006	0.613±0.007		21.0±0.9	$^{VI}\text{Fe}^{3+}$ at Y2
0.925±0.026	0.984±0.026		6.1±0.5	$^{VI}\text{Fe}^{2+}$ at Y3
1.119±0.005	1.380±0.018		6.8±0.6	$^{VI}\text{Fe}^{2+}$ at Y2

3.9.9. Single-crystal X-ray diffraction analysis

The crystal structure of manaeveite-(Ce) were refined in the $P4/nnc$ space group with $R_1 = 0.035$ for 1527 independent reflections with intensity $|F_o| \geq 4\sigma_F$ (Appendix 3.10.3). Only one low-intense violating reflection for the $P4/nnc$ space group. Despite the increased unit cell parameters: $a = 15.9247(13)$, $b = 11.9661(10)$ Å), the structure of manaeveite- (Ce) (figure 111) does not have significant differences from that of the vesuvianite.

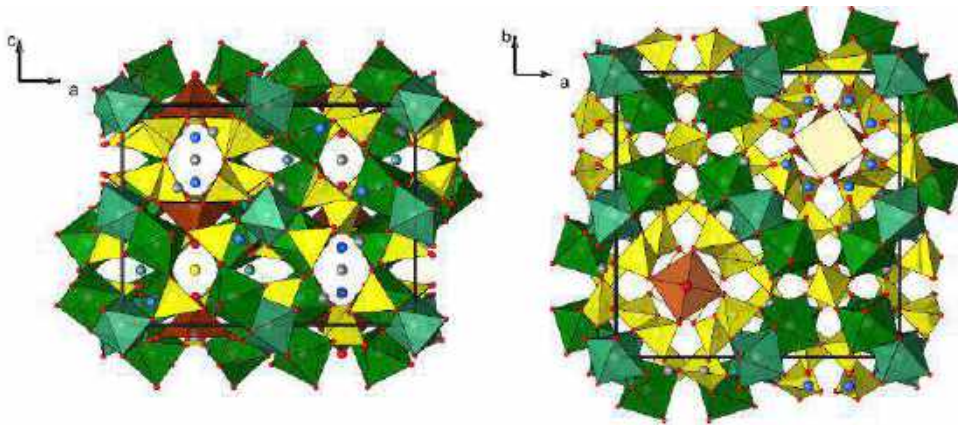


Figure 111. The projection of the structure of manaeveite- (Ce) along the b (left) and c (right) axes. Z tetrahedra are yellow; the Y2 and Y3 octahedra are green, the five-coordinated Y1 site is orange.

The O atoms are highlighted in red, the Ca atoms highlighted in gray (*X1*, *X2*), the *REE* (including dominant positions) in blue (*X4* and *X3*). Yellow and green spheres indicate the low populated positions of sulfur *T1* and aluminum *T2*. The borders of the unit cell are black lines.

The structure refinement with a fixed total occupancy of Z-group cations, lead to the values of $R_1 = 0.05$ and unusual significant displacement parameters for the *Z1* and *Z2* positions. The scattering factor for the *Z1* position is $8.40 e^-$, which, together with the significantly increased length of the $\langle Z1-O \rangle$ bond of 1.718 \AA , corresponds to 40% vacancy at this site. According to chemical data, vacancies occupied by H_4O_4 clusters according to the $SiO_4^{4-} \leftrightarrow [H_4O_4]^{4-}$ substitution scheme (Galuskin 2005). Once again should be noted that this type of substitution common for low temperature (200-300 ° C) VGM (Galuskin et al. 2003a, 2003b)., There is a lack of silicon at *Z2* and *Z3* positions, the scattering factors of these sites are 10.50 and $12.04 e^-$, respectively. The average lengths of $\langle Z2-O \rangle$ and $\langle Z3-O \rangle$ bonds are 1.691 and 1.644 \AA , respectively, which is in good agreement with the refined occupancy of these positions: $Si_{0.75}$ and $Si_{0.86}$. Since the hydrogarnetsubstitution, $SiO_4^{4-} \leftrightarrow [H_4O_4]^{4-}$ is impossible for nesosilicate sites. Deficiency of the Si at the *Z3* position probably due to the incorporation of Al^{3+} into this position, which is confirmed by solid-state NMR data (Figure 108A). Thus, the final occupancy of the *Z3* position is $(Si_{0.75}Al_{0.25})_{1.00}$.

The *X1* и *X2* positions with coordination number 7-8 occupied exclusively by Ca atoms, while the largest in polyhedral volume *X3* position incorporates *REE* and Bi (Fitzgerald et al. 1987; Hålenius et al. 2013). The refined occupancy of the *X3* position $Ce_{0.44}Ca_{0.36}\square_{0.20}$ (Figure 112) is in good agreement with its scattering factor of $32.72 e^-$, $\langle X3-O \rangle$ bond length of 2.584 \AA and solid-state NMR data on ^{139}La nuclei (Figure 108B). Rare-earth elements can also partially incorporate into the *X4* position, the refined population of which are $Ca_{0.74}Ce_{0.26}$. The vacancy at the *X3* position is associated with the incorporation of Th^{4+} and REE^{3+} cations into the manaevite- (Ce) structure by means of substitutions: $2Ca^{2+} \leftrightarrow Th^{4+} \square$; $3Ca^{2+} \leftrightarrow 2REE^{3+} + \square$.

In the manaevite-(Ce) structure Mg prevails at the *Y1* and *Y3* positions. The scattering factor of tetragonal-pyramidal *Y1* position is $6.0 e^-$ corresponds to the half-population of this position by $Mg_{0.50}$ ([Appendix 3.10.4](#)). The bond lengths in *Y2* and *Y3* octahedra significantly increased compared with the other VGM, the $\langle Y2-O \rangle$ and $\langle Y3-O \rangle$ are 1.976 and 2.019 \AA , respectively. For comparison, the length of analogous bonds for vesuvianite from Vesuvius volcano (Panikorovskii et al. 2017d) lies within $1.895-1.896 \text{ \AA}$ for $\langle Y2-O \rangle$ and $1.961-1.966 \text{ \AA}$ for $\langle Y3-O \rangle$ ([Appendix 3.10.5](#)). The refined scattering factors are 14.66 and $15.78 e^-$, which corresponds to the $[(Al, Mg)_{0.82}(Fe, Ti)_{0.18}]_{1.00}$ и $[(Mg, Al)_{0.73}(Fe, Ti)_{0.27}]_{1.00}$ populations for the *Y2* and *Y3* positions, respectively.

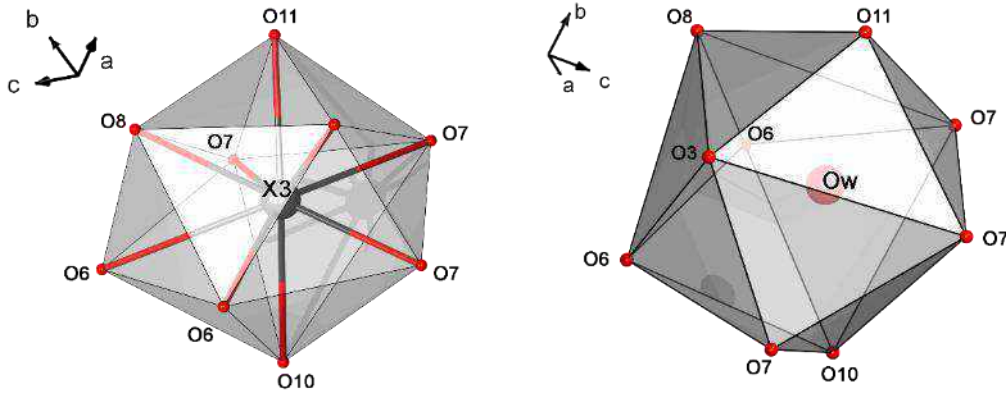
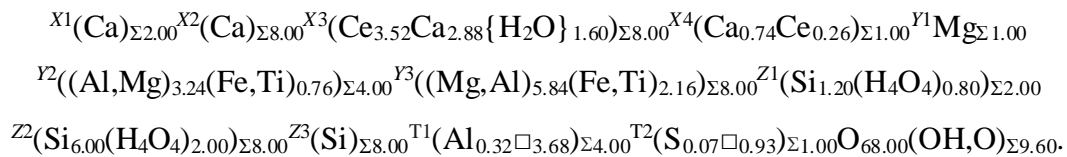


Figure 112. Local environment of the X3 and Ow sites.

Additional $T1$ and $T2$ positions are partially populated with Al^{3+} and S^{6+} atoms, respectively, their refined occupancy are $Al_{0.08}$ and $S_{0.07}$. According to photoelectron spectroscopy data for the $S2p$ level, sulfur in the vesuvianite structure occupies a position at the center of the $T2$ triangles.

Molecular water Ow site were localized close to X3 position (the X3-Ow distance is 0.35 \AA) (figure 112), its refined population is $Ow_{0.20}$. Thus, the Ow position populated when the X3 position is vacant. The presence of molecular water in the structure of manaevite-(Ce) confirmed by TG/DSC and CHN-analyzes and the corresponding peak in the IR spectrum.

Manaevite- (Ce) crystal-chemical formula taking into account the data of solid-state NMR and infrared spectroscopy, can be written as follows:



3.9. Milanriederite

Incorporation of rare earth elements into vesuvianite structure via substitution $X^3Ca^{2+} + Y^3Al^{3+} \leftrightarrow X^3REE^{3+} + Y^3Mg^{2+}$ may lead to predominance of nMg at $Y3$ site, whereas X3 site still remain Ca-dominant (Chukanov et al. 2019).

3.10.1. Occurrence and physical properties

Milanriederite occurs in a jacobsite-hausmannite ore of the Kombat deposit situated in the Grootfontein district, Otjozondjupa region, Northern Namibia. The mineral assemblage including milanriederite was formed by hydrothermal and metasomatic replacement and fracture-fill of dolostones of the Upper Proterozoic Hüttenberg Formation by polymineral aggregates containing

Mn-rich spinels, calcite, dolomite, baryte, as well as various subordinate components including different lead oxychlorides (Innes and Chaplin 1986).

Milanriederite occurs as dark brownish red dipyrnidal crystals up to 3 mm across embedded in granular baryte-calcite-jacobsite-hausmannite aggregates with minor glaucochroite and native copper (Figure 113A,B). The major crystal form is {111} and the minor forms (observed on some crystals) are {001}, {110}, and {100}. Based on morphological features, one can conclude that milanriederite is the earliest mineral in this association, whereas native copper belongs to a late stage of mineral formation.

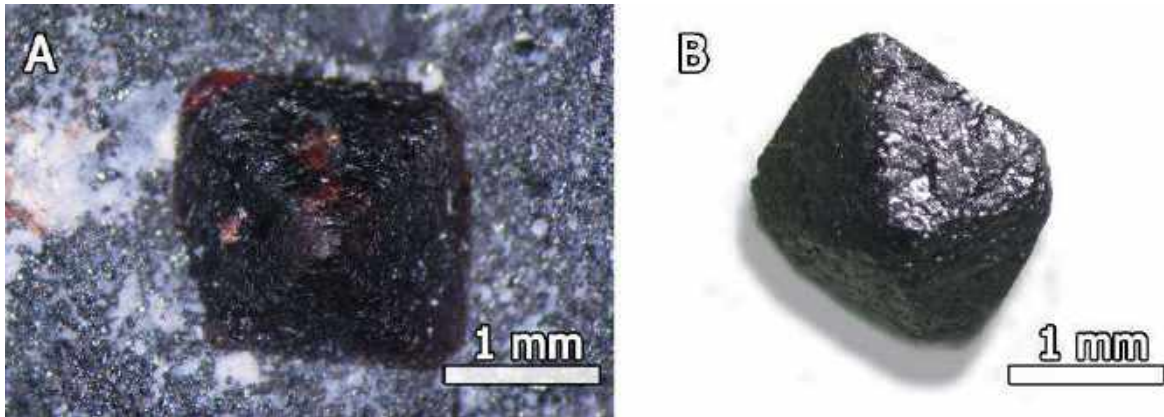


Figure 113. Crystal of milanriederite in a hausmannite-jacobsite ore, FOV width 4 mm (A) and separate crystal of milanriederite, FOV width 4 mm (B)

Milanriederite is brittle, has a Mohs' hardness of 6 and an uneven fracture. Neither cleavage nor parting is observed. The density measured by hydrostatic weighing is 3.53(2) g/cm³. Density calculated using the empirical formula and unit-cell dimensions obtained from single-crystal X-ray diffraction data is 3.547 g/cm³. Milanriederite is optically uniaxial (-), $\omega = 1.744(3)$, $\varepsilon = 1.737(3)$ (589 nm). The extinction is straight. Inspected with the polarizing microscope, the mineral is pleochroic from brownish-pink (*O*) to nearly colorless (*E*).

3.10.2. Chemical composition

The empirical formula of milanriederite (based on 78 O atoms *pfu*, *i.e.* $Z = 2$) is $[\text{Ca}_{16.48}(\text{La}_{0.84}\text{Y}_{0.67}\text{Ce}_{0.16}\text{Nd}_{0.24}\text{Pr}_{0.06})\text{Na}_{0.47}]_{\Sigma 18.92}(\text{Al}_{5.92}\text{Mg}_{4.22}\text{Fe}^{3+}_{2.34}\text{Mn}^{3+}_{0.55})_{\Sigma 13.03}\text{Si}_{17.95}\text{O}_{68.04}(\text{OH})_{9.96}$. The simplified formula written in accordance with the structural data is $(\text{Ca}, \text{REE})_{19}\text{Fe}^{3+}\text{Al}_4(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_8\text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{OH}, \text{O})_{10}$. Chemical composition of Milanriederite is given in [Appendix 3.11.1](#).

3.10.3. Infrared spectroscopy

The IR spectrum of a milanriederite (figure 114) contains bands of O–H-stretching vibrations (in the range from 3000 to 3700 cm^{-1}), strong bands of Si–O-stretching vibrations of the groups SiO_4 and Si_2O_7 (in the range from 860 to 1080 cm^{-1}), as well as mixed lattice modes involving Si–O–Si and O–Si–O bending and M –O-stretching ($M = \text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+}$) vibrations (below 660 cm^{-1}). The shoulder at 805 cm^{-1} is assigned to $M \cdots \text{O}-\text{H}$ bending vibrations. The absence of absorption bands in the range 1100 – 1500 cm^{-1} indicates the absence of boron-bearing groups.

The bands of O–H-stretching vibrations at 3670, 3629, 3567 and 3200 cm^{-1} correspond to the bands A, B, D and J, respectively, which are predominantly polarized along c and correspond to differently coordinated OH groups at the sites O11 (the bands A, B and D) and O10 (the band J)(Groat et al. 1995b). The band at 3320 cm^{-1} does not have analogues among O–H-stretching bands discussed by Groat *et al.* (1995) and is a specific feature of milanriederite.

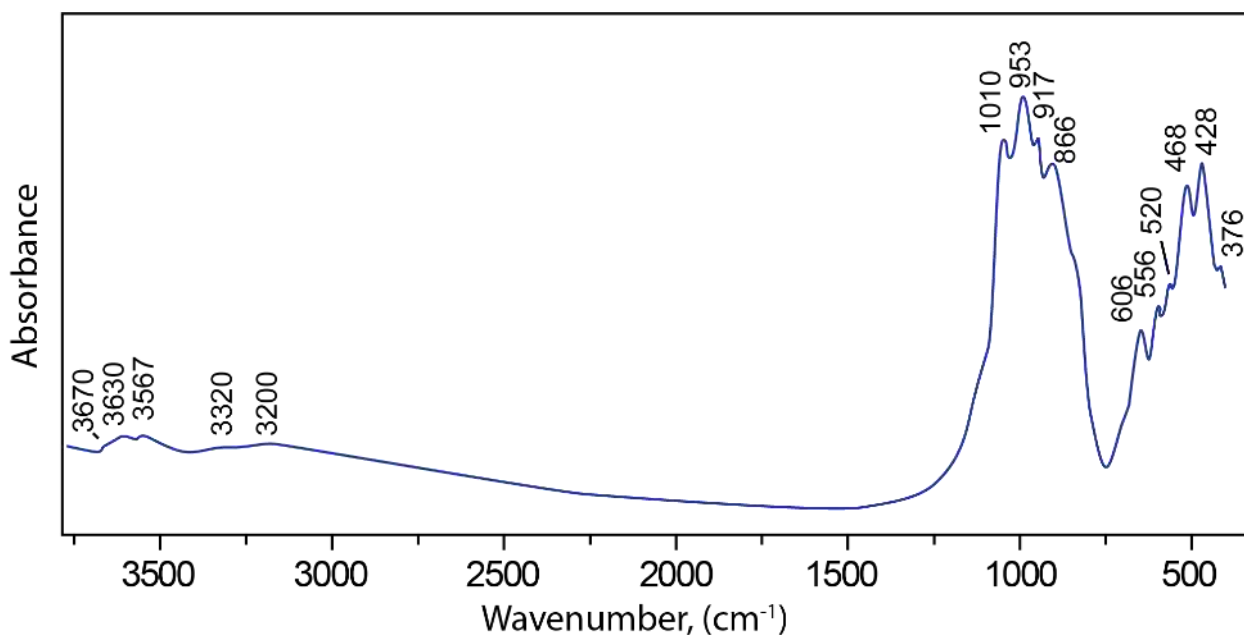


Figure 114. Infrared spectrum of milanriederite.

3.10.4. Mössbauer spectroscopy

The milanriederite spectrum can be approximated by a symmetric QS doublet with $IS = 0.363(3)$ mm/s, $QS = 0.513(4)$ mm/s and $FWHM = 0.461(8)$ mm/s (Figure 115) which corresponds to trivalent iron. Unfortunately, a correct and unambiguous division of the Mössbauer spectrum into individual doublets is impossible because of their proximity.

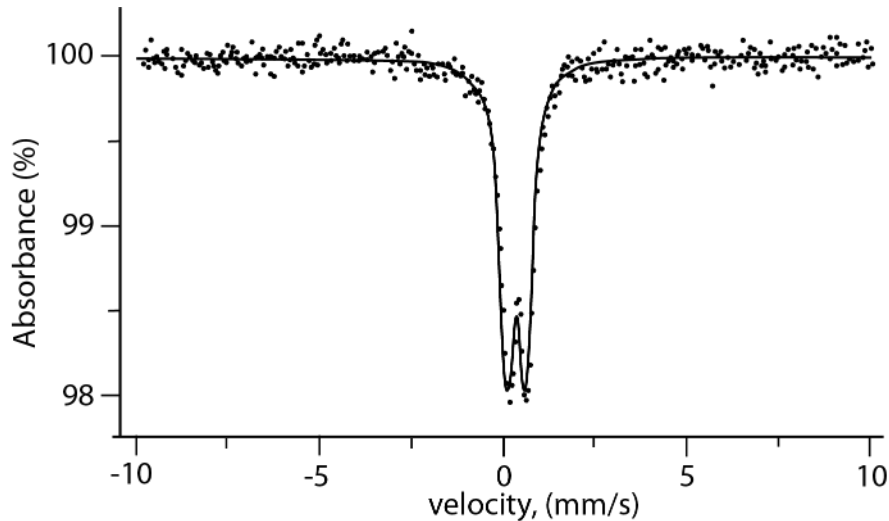


Figure 115. Mössbauer spectrum of milanriederite.

3.10.5. Powder diffraction

The refined unit cell parameters of Milanriederite are $a = 15.679(2)$, $c = 11.888(3)$ Å, $V = 2922(2)$ Å³, data on intensities, line positions and their hkl indices are given in [Appendix 3.11.2](#).

3.10.6. Single-crystal X-ray diffraction analysis

The crystal structure of milanriederite was solved based on single-crystal X-ray diffraction data and refined to $R_1 = 0.027$ in the $P4/nnc$ space group (because only 49 weak reflections were observed violating absence conditions for this space group) for 1684 independent reflections with intensity $|F_o| \geq 4\sigma_F$ ([Appendix 3.11.3](#)). Final atom coordinates, displacement parameters and site occupancies are given in [Appendix 3.11.4](#). Selected interatomic distances are reported in [Appendix 3.11.5](#). According to the chemical data, milanriederite contains significant amounts of *REE* (both *Ln* and *Y*), and during the structure refinement their mean atomic number was accepted to be 51.

In milanriederite, tetrahedrally coordinated sites are occupied by Si atoms only, with mean $\langle\text{Si-O}\rangle$ distances in the range 1.631 – 1.646 Å. The bond-valence sums (BVS) for the Z-sites of 3.88, 3.77 and 3.99 valence units indicate the absence of a hydrogarnet-type substitution. The X2 and X4 sites are occupied by Ca atoms only, while X1 (BVS 2.16) and X3 (BVS 2.20) sites contain admixtures of REE^{3+} which is typical for vesuvianite-group minerals (see Fitzgerald *et al.*, 1987). The refined number of electrons (e_{ref}) at the X3 site (Fig. 5) is 26.82, and the mean distance $\langle X3-O \rangle$ is 2.593 Å, which is in accordance with the refined occupancy $Ca_{0.78}REE_{0.22}$. Rare earth elements and sodium also occur at the X1 site with the total refined occupancy $Ca_{0.75}Na_{0.15}REE_{0.10}$.

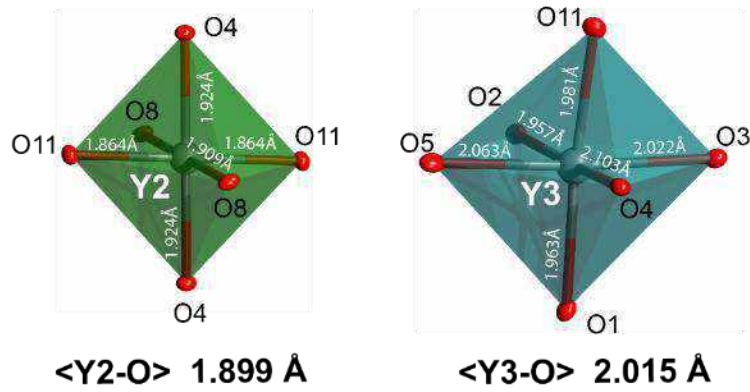
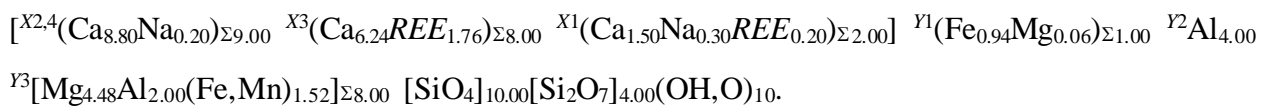


Figure 116. Local coordination of the Mg-dominant $Y3$ site in the crystal structure of milanriederite.

In the crystal structure of milanriederite, magnesium prevails over aluminum at the $Y3$ site, which is confirmed by the mean $\langle Y3-O \rangle$ distance of 2.015 Å. For comparison, corresponding mean distances for two samples of vesuvianite from its type locality, the famous Vesuvius volcano in Campania, Italy, are 1.966 and 1.961 Å (Panikorovskii et al. 2017e).

The total scattering of $Y2$ (BVS 3.04) and $Y3$ sites are 13 and 14.94, which is in agreement with refined occupancies $[Al]_{1.00}$ for the $Y2$ site and $[Mg_{0.56}Al_{0.25}Fe^{3+}_{0.19}]_{1.00}$ for the $Y3$ site (Figure 116). The refined populations of the $Y2$ and $Y3$ sites are also in agreement with the total chemical composition of milanriederite and BVS values for the mixed $Y3$ site (2.54 for Mg at $Y3$ and 2.27 for Al at $Y3$). The low BVS values of 1.79, 1.22 and 1.31 observed for O7, O10 and O11 sites, respectively, indicate their involvement in the hydrogen bonding system.

The refined crystal-chemical formula of milanriederite is:



4. Chapter 4. Mechanisms of cooperative crystal-chemical adaptation in the vesuvianite structure as the basis of its homeostasis

The crystal structure of the VGM in terms of the modular approach (Ferraris et al. 2014) can be represented as consisting of sufficiently rigid modules of the grossular structure, connected to “vesuvianite” modules through the common vertices of the Y_2 octahedron (Figure 117). The ordering of cations of channel positions in “vesuvianite” modules in low-symmetric varieties of VGM leads to a change in the volume of the corresponding polyhedra and is compensated by cooperative crystal-chemical adaptation, in other words, causes a change in the polyhedral volume of the octahedral (and not only) positions of the garnet module.

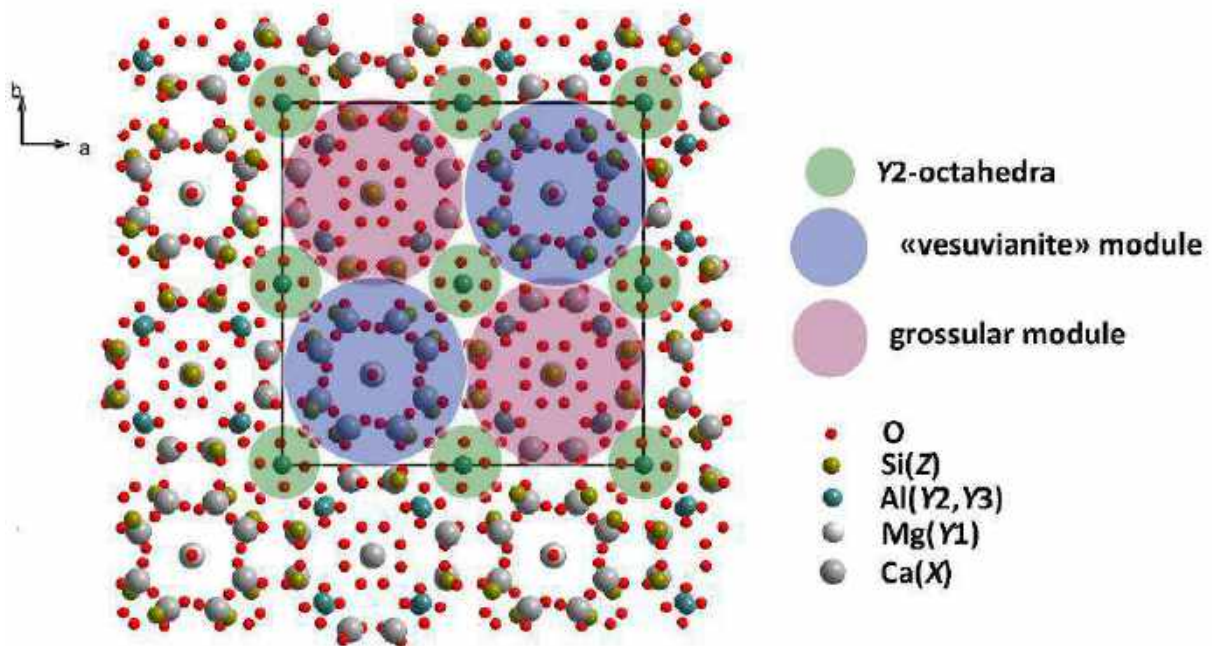


Figure 117. The projection of the magnesiovesuvianite crystal structure along the c axis. Selection of garnet structure fragments and “vesuvianite” modules connected through the vertices of the Y_2 octahedra.

Various mechanisms of the adaptation in the VGM crystal structure through changes in the chemical composition is the most important factor of its structural stability. Another important consequence of this compensation mechanism is the presence of a large number of complex substitution schemes, which discussed in detail in this chapter. The change in the chemical composition and, as a result, the structure of the VGM is reflected in a regular change in their spectroscopic characteristics (IR spectra, TG/DSC, NMR spectra). The information on the features

of crystal chemistry presented in this chapter allows us to reveal the correlation between the structural stability and the diversity of minerals of this group.

8.1 Substitution schemes

The widespread occurrence in various geological settings (skarns, achtarandite rocks, rodingites, altered alkaline rocks, calcareous schists, volcanogenic-sedimentary rocks of the trap formation) leads to a significant number of structural substitutions schemes, given in Table 17.

Table 17. Structural substitution schemes in VGM

Substitution scheme	Reference
$T1B^{3+} + YMg^{2+} + 2O^{10,11}O^{2-} \leftrightarrow T1\Box + YAl^{3+} + 2O^{10,11}(OH)^{-}$	(Groat et al. 1992a)
$T2B^{3+} + 2O^{10,11}O^{2-} \leftrightarrow T2\Box + O^{10,11}(OH)^{-}$	(Groat et al. 1992a)
$Z1,2(SiO_4)^{4-} \leftrightarrow Z1,2(H_4O_4)^{4-}$	(Galuskin et al. 2003b)
$Y2Mg^{2+} + Y3Ti^{4+} \leftrightarrow Y2Al^{3+} + Y3Al^{3+}$	(Aksenov et al. 2016)
$X1,4Ca^{2+} + Y2,3Al^{3+} \leftrightarrow X1,4Na^{+} + Y2,3Ti^{4+}$	(Panikorovskii et al. 2016c)
$X3Ca^{2+} + Y2,3Al^{3+} \leftrightarrow X3REE^{3+} + Y2,3Mg^{2+}$	(Fitzgerald et al. 1987)
$O^{10,11}OH^{-} \leftrightarrow O^{10,11}F^{-}$	(Groat et al. 1992b)
$Y1Mn^{3+} \leftrightarrow Y1Fe^{3+}$	(Armbruster et al. 2002)
$O^{10}OH^{-} \leftrightarrow O^{10}Cl^{-}$	(Galuskin et al. 2005)
$Y1Cu^{2+} + Y2,3Mn^{3+} \leftrightarrow Y1Fe^{3+} + Y2,3Mg^{2+}$	(Panikorovskii et al. 2017b)
$Y3Mg^{2+} + Y2Al^{3+} \leftrightarrow Y3Fe^{3+} + Y2Mn^{2+}$	(Panikorovskii et al. 2017b)
$Y3Al^{3+} \leftrightarrow Y3Mn^{3+}$	(Panikorovskii et al. 2017b)
$Y3Cr^{3+} \leftrightarrow Y3Fe^{3+}$	(Hålenius 2000)
$X3Bi^{3+} + Y2,3Mg^{2+} \leftrightarrow X3Ca^{2+} + Y2,3Al^{3+}$	(Hålenius et al. 2013)
$X3Pb^{2+} \leftrightarrow X3Ca^{2+}$	(Hålenius et al. 2013)
$Y1Al^{3+} \leftrightarrow Y1Fe^{3+}$	(Fitzgerald et al. 1986b)
$Y1Mn^{2+} \leftrightarrow Y1Fe^{2+}$	(Groat, Evans 2012)
$X3Fe^{2+} \leftrightarrow X3Ca^{2+}$	(Groat et al. 2013)
$Z2As^{5+} + Y3Mg^{2+} \leftrightarrow Z2Si^{4+} + Y3Al^{3+}$	(Groat et al. 2013)
$Y1Mg^{2+} + Y3Al^{3+} \leftrightarrow Y1Fe^{3+} + Y3Mg^{2+}$	(Panikorovskii et al. 2017c)
$T1Al^{3+} + Y1-3Mg^{2+} + H12\Box \leftrightarrow 2H^{+} + Y1-3Fe^{3+} + T1\Box$	(Groat et al. 1994a)
$XU, Th^{4+} + YFe^{2+} \leftrightarrow XCa^{2+} + YTi^{4+}$	(Kononova V. A. 1960; Himmelberg, Miller 1980)
$YTi^{4+} + O^{10,11}O^{2-} \leftrightarrow YFe^{3+} + O^{10,11}OH^{-}$	(Kurazhkovskaya et al. 2005)
$Z1Si^{4+} + X3Ca^{2+} \leftrightarrow Z1Al^{3+} + X3REE^{3+}$	Данная работа

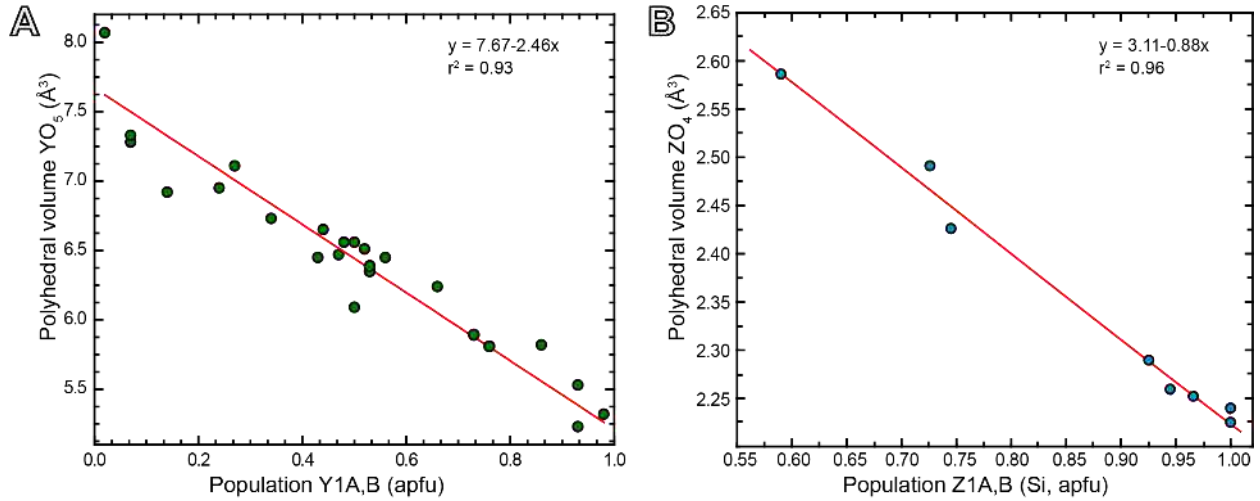


Figure 118. A plot of the volume (\AA^3) of the five-vertex pyramid in VGM structure the versus the degree of filling of this position. According to the works (Кривовичев и др. 2013; Паникоровский и др. 2016a; Panikorovskii et al. 2017b, 2017c, 2017a) and X-ray data for vesuvianite samples from the Akhmatovskaya Kop' (sample № 28975 FM), wiluite (E.V. Galuskin's sample), Kovdor *REE*-bearing vesuvianite (M.M.Moiseev's sample), Kovdor Fe-rich vesuvianite (V.N. Yakovenchuk's sample), the rock-forming vesuvianite from Pitkäranta (sample № 189/12409 SM) and from Shishimskaya Kop' (sample № 180/12292 SM).

It is assumed that the different formation temperature for VGM (from 250 to 800° C) leads to different ratios of structural modules with different symmetry and, as a result, to different general symmetry of mineral ($P4nc \rightarrow P4/n \rightarrow P4/nnc$). This most strongly affects on the size of Y1A,B positions (Figure 118) and is the main reason for the cation diversity of this site. Depending on the degree of the Y1 site-occupancy, the polyhedral volume difference can reach more than 30% (Figure 15), which makes it possible for incorporation of different cations at this site (in order of increasing ionic radius, Figure 119): Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} (Fitzgerald et al. 1986a; Phillips et al. 1987; Ohkawa et al. 1992; Armbruster et al. 2002; Panikorovskii et al. 2017b, 2017c, 2017a)

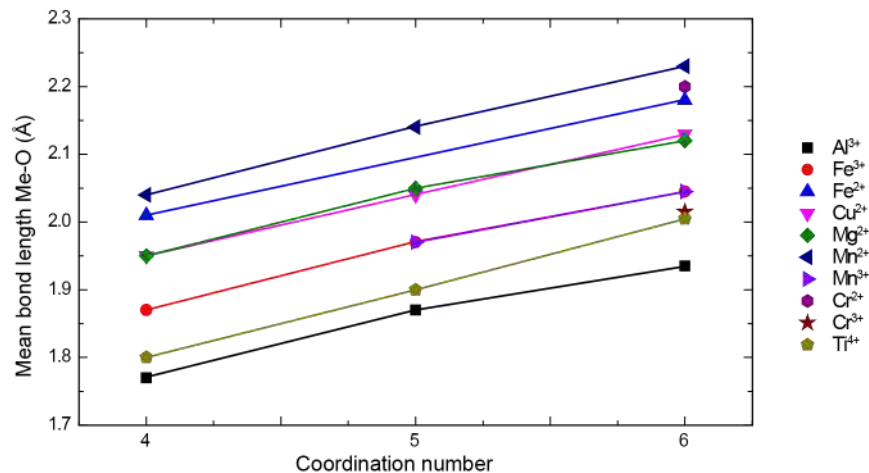


Figure 119. The relationship between the average bond length Me – O and the coordination number of Y-cations (Shannon 1976).

From the ten VGM minerals approved by the (CNMNC IMA) in the present dissertation, seven are distinguished by the predominant cation in the Y1A,B positions, which confirms the correctness of our assumption. Thus, taking into account presented material, we can formulate the first protected position:

The key role in the diversity of the vesuvianite group of minerals plays tetragonal-pyramidal position Y1, which can be occupied by Fe³⁺ (vesuvianite, milanriederite), Fe²⁺ (fluorvesuvianite and hongheite), Mg²⁺ (magnesiovesuvianite, wiluite, manaevite-(Ce)), Mn³⁺ (manganvesuvianite), Al³⁺ (alumovesuvianite) and Cu²⁺ (cyprine).

3.10. Incorporation of rare-earth elements into VGM structure

The Ca sites is the most chemical stable in the VGM and the structural changes associated with the incorporation of cations with different charge into the X group of sites are of particular interest.

The unit cell parameters of the VGM linearly increase from *REE* content; therefore, the lanthanide-enriched vesuvianite samples (in particular, from the Kovdor massif) show significant deviations from the mean values of the *a* and *c* parameters (Figure 120C). The maximum content of rare-earth elements in the minerals of the vesuvianite group indicated for late crusts of manaevite-(Ce) from the Kovdor massif (> 4 apfu), for these samples the minimum Al content (< 4 apfu) and a significant Mg content (> 4 apfu). In the composition-parameter diagram of the unit cell is clearly observed additional trend associated with an increasing Mg with a significant amount of B, noted earlier in the work (Groat et al. 1992a).

Refinement of the crystal structure of VGM samples with different *REE* content from Kovdor massif showed an increase the polyhedral volume of sorosilicate groups from 2.21 to 2.45 Å³, caused by an increase in the proportion of Al in the Z1 and Z2 positions (note that according to (Groat et al. 1992a), Al does not replace Si). The presence of aluminum with tetrahedral coordination in the VGM structure confirmed by the presence of the corresponding peak at 60 ppm in ²⁷Al NMR spectrum (Figure 108A). The integral intensities of the peaks ⁶Al and ⁴Al are related as 46% to 54%, which, taking into account the chemical composition, means the presence of 2 Al atoms with tetrahedral coordination in the VGM formula. In other words, the replacement of Ca by *REE* is compensated by the introduction of Al in the tetrahedron of the position according

to the scheme $Z_{1,2}Si^{4+} + X_{3,4}Ca^{2+} \leftrightarrow Z_{1,2}Al^{3+} + X_{3,4}REE^{3+}$, by the $(H_4O_4)^{4-}$ cluster, which also leads to an increase in the volume of ZO_4 tetrahedra (Panikorovskii et al. 2016).

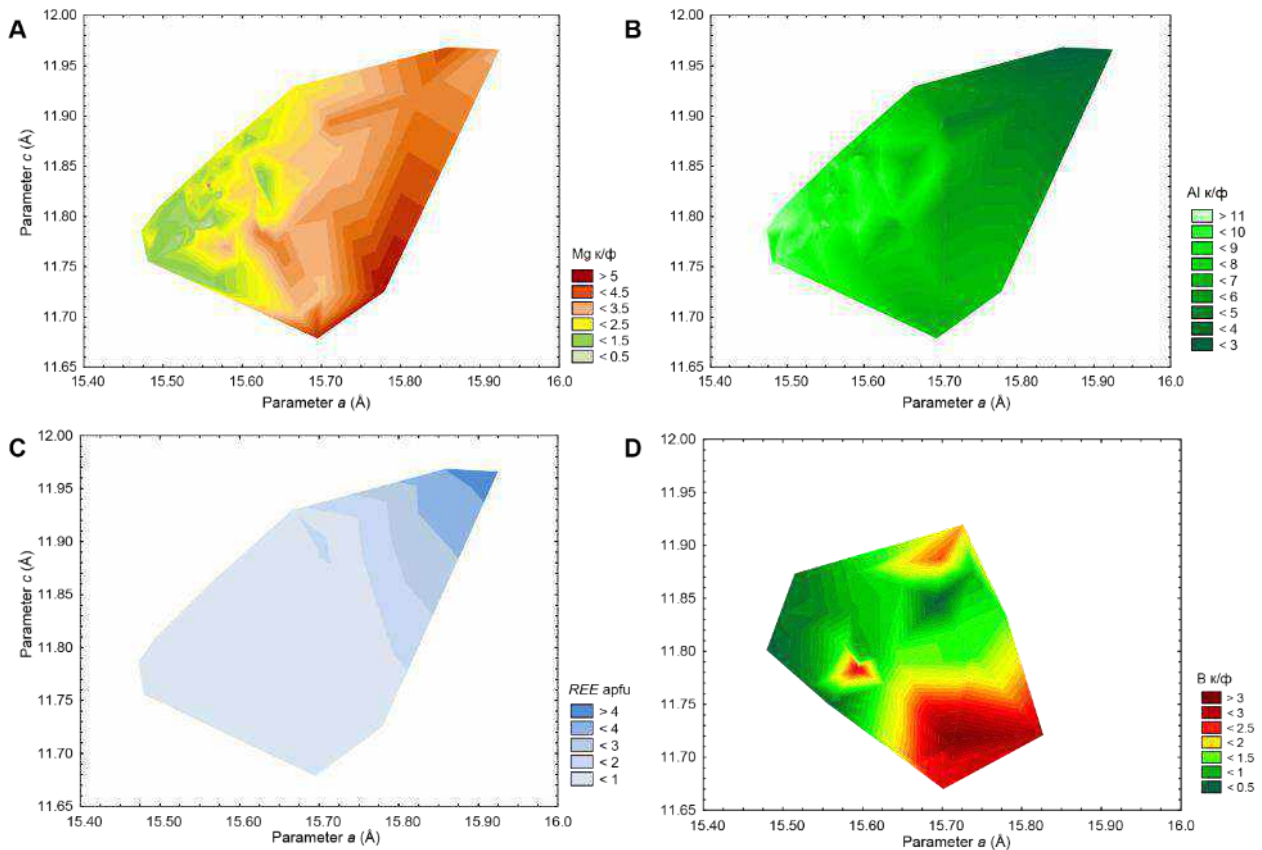


Figure 120. A graph of the dependence VGM unit cell parameters on the content of aluminum (A), magnesium (B), rare earth elements (C), and boron (D).

With an increasing share of *REE* in the VGM composition and the parameters of its unit cell, there is an increase amount of magnesium in the Y_2 and Y_3 octahedral positions, which is confirmed by an increase the corresponding bond lengths $\langle Y-O \rangle$ and polyhedral volume (Figure 121). The decreasing number violating reflections for the $P4/nnc$ c space group (table 2) and the increase in the symmetry $P4nc \rightarrow P4/n \rightarrow P4/nnc$ probably connected with increasing crystallization temperature (Panikorovskii et al. 2017d).

Taking into account presented material, we can formulate the second protected position:

Incorporation of rare earth elements into calcium (X_3 и X_4) sites in vesuvianite structure compensated by the substitution silicon by aluminum atoms into sorosilicate sites Z_{1O_4} and Z_{2O_4} or/and via substitution aluminum by magnesium into octahedral Y_2 and Y_3B sites by schemes: $Z_{1,2}Si^{4+} + X_{3,4}Ca^{2+} \leftrightarrow Z_{1,2}Al^{3+} + X_{3,4}REE^{3+}$ and $Y_{1,2}Al^{3+} + X_{3,4}Ca^{2+} \leftrightarrow Y_{2,3}Mg^{2+} + X_{3,4}REE^{3+}$ connected with increasing of unite cell volume.

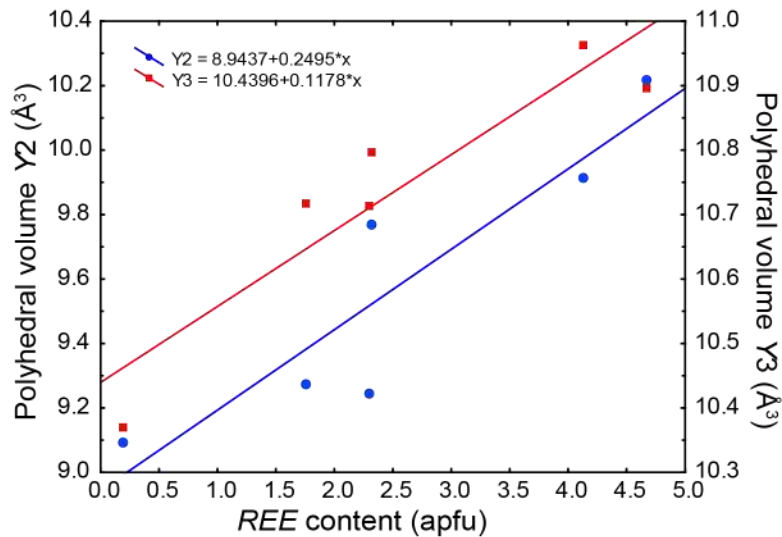


Figure 121. Polyhedral volume of octahedra Y_2O_6 and Y_3O_6 versus *REE* content.

4.3. Incorporation of sodium into vesuvianite structure

Sodium is *minor* component in VGM and its significant amount together with Ti and *REE* is noted in altered alkaline, basic or ultrabasic rocks. In the literature described Na-containing VGM in jadeite inclusions in Myanmar (Nyunt et al. 2009), alpine type alkaline veins of the Alchuri valley, Pakistan (Aksenov et al. 2016). The works (Chumakov et al. 1948; Batieva and Bel'kov 1984; Batieva et al. 1987) mentioned the Na-containing vesuvianite from the contact zone of the gneiss-amphibolite rocks of the Keivskaya series with alkaline granites of the West Keivy and nepheline syenites of the Sakharjok massif, crystal chemistry and has been studied in detail by us.

Refinement of the crystal structure of three samples of Na-containing vesuvian (0.5, 0.6 and 1.3 *apfu*, table 2) showed that sodium selectively occupies positions with a coordination number of 8 (Figure 122). In samples from the West Keiv massif (Figure 123), the X2 (coordination number 7) and X3 (coordination number 9) positions are fully occupied by Ca atoms. The X1 position includes an insignificant amount of sodium, - the calculated population corresponds to $Ca_{0.96}Na_{0.04}$ for sample № 979 BM and $Ca_{0.93}Na_{0.07}$ for sample № 50578 FM. Located in the structural channels the X4 position contains a significant amount of sodium: $Ca_{0.54}Na_{0.46}$ (№ 979 BM) и $Ca_{0.68}Na_{0.32}$ (№ 50578 FM); the corresponding scattering factors are $15.4 e^-$ and $16.8 e^-$. In the sample from Alchuri (Pakistan), all Na localized at X1 site. The refined scattering factor for this position is $16 e^-$, which corresponds to the population of $Ca_{0.55}Na_{0.45}$.

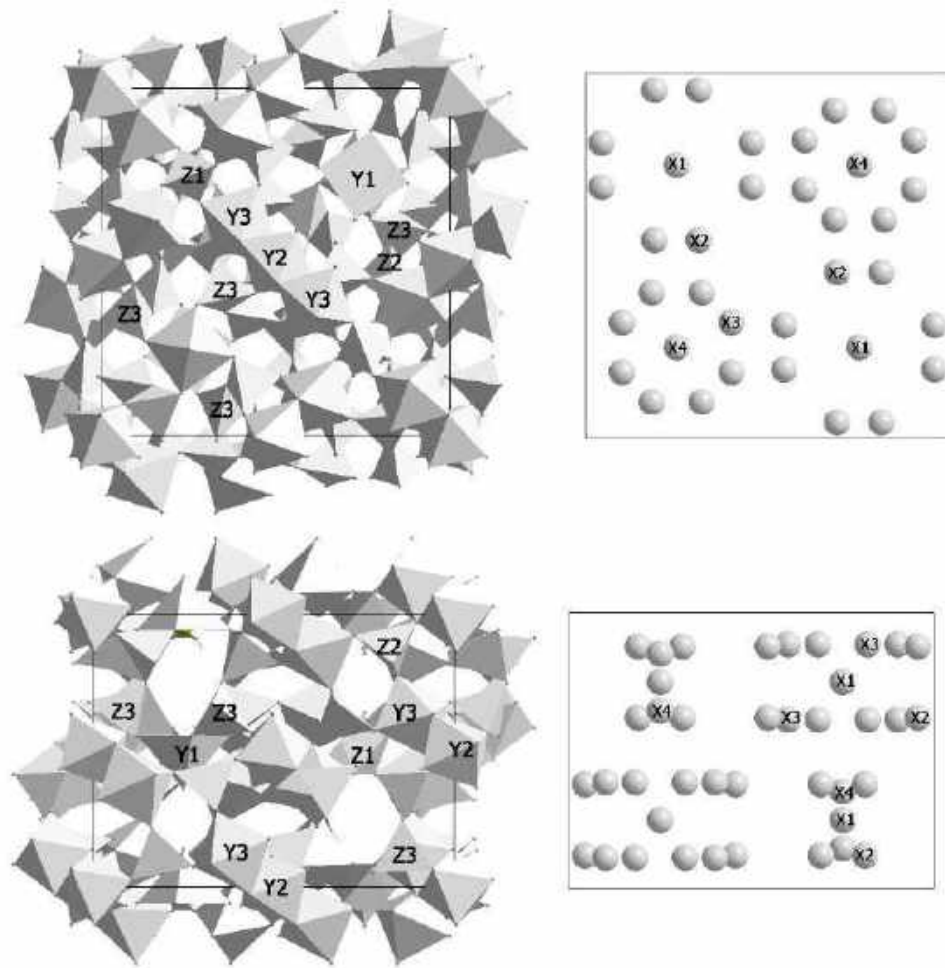


Figure 122. Crystal structure of Na-bearing vesuvianite: A) the framework projection on the *c* axis B) projection of X positions on the *c* axis C) the framework frame projection on the *a* axis D) projection of X positions on the *a* axis.

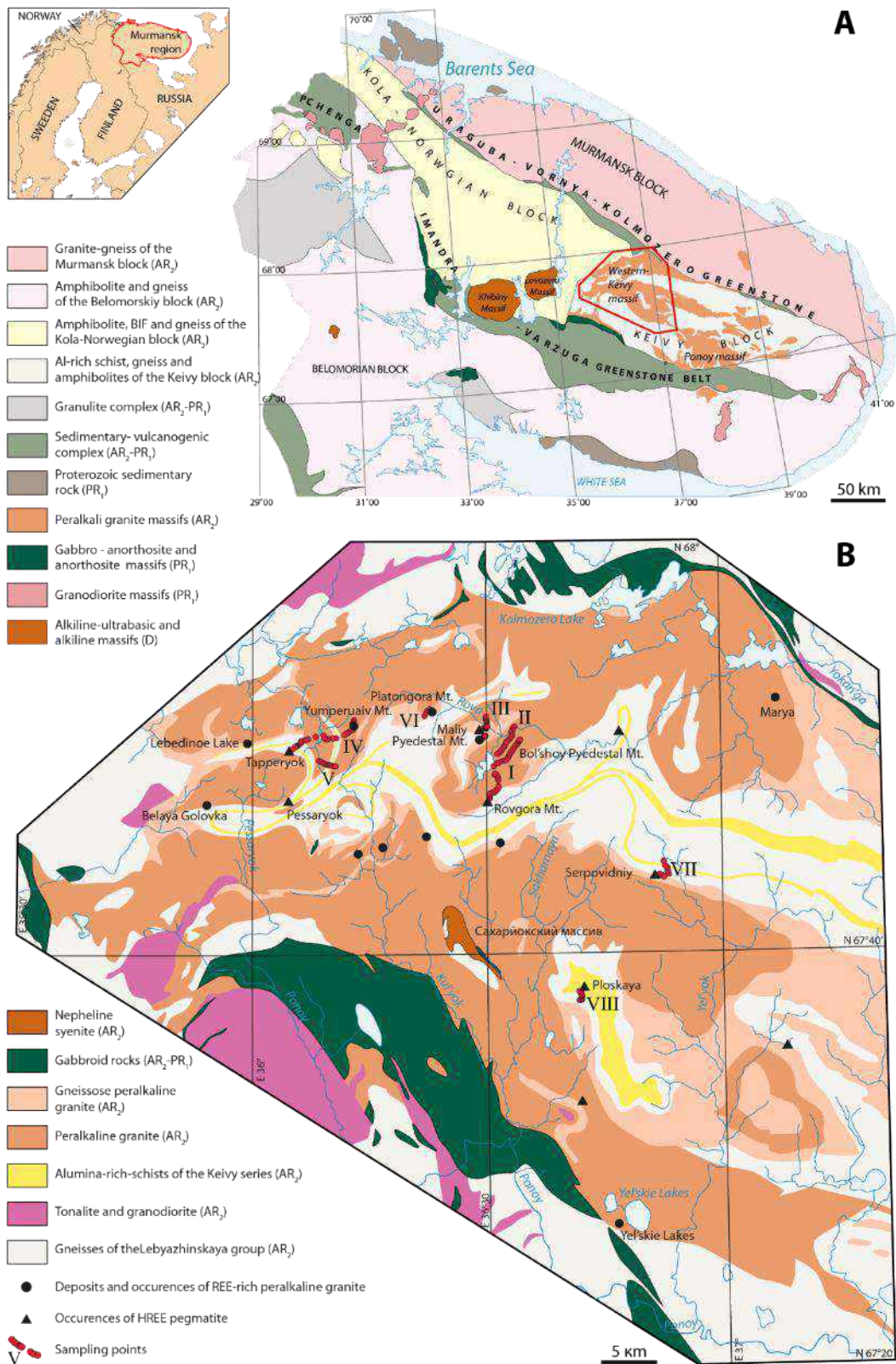


Figure 123. Geological scheme of the Baltic Shield, A - simplified by (Gaskelberg et al. 1978; Balagansky et al. 1996) and the alkaline granite massif of the Western Keivy, B with simplified by (Gaskelberg et al. 1978).

The data of solid-state NMR on ^{23}Na nuclei (Figure 46A) confirm the results of single-crystal XRD data. The observed peak in the region of -15.8 (ppm) corresponds to Na with coordination number of 8–9 (Xue, Stebbins 1993; Fechtelkord et al. 2001).

The lack of charges caused by the replacement of Na by Ca in positions X1 and X4 is compensated by Ti incorporation instead Al. According to statistics, all samples with a content of $\text{Na} > 0.1$ apfu contain a significant amount of Ti, i.e. Sodium is incorporated via scheme $\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Na}^{+} + \text{Ti}^{4+}$ (Figure 124, trend 1). In turn, the incorporation of Ti into the VGM structure may be realized via an alternative non-sodium scheme: $\text{Ti}^{4+} + \text{Mg}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Al}^{3+}$ (Figure 124, trend 2).

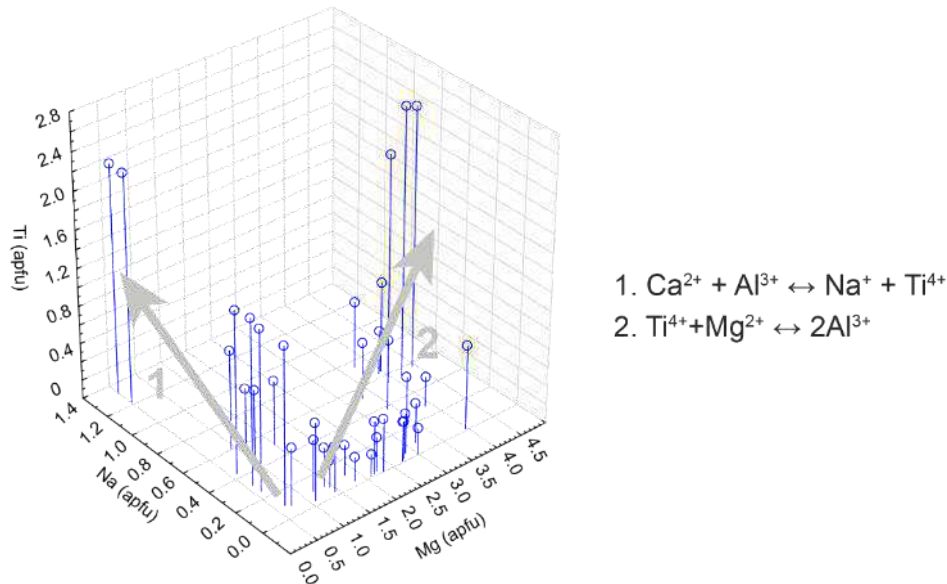
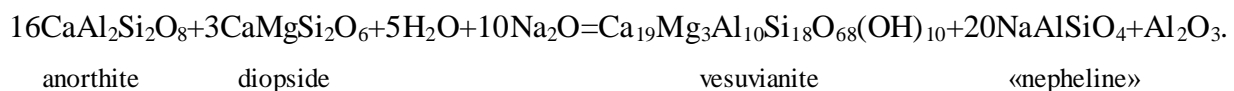


Figure 124. Graph of Na, Mg and Ti contents in VGM.

Vesuvianite in from gabbroids in Keivy, metasomatically altered on contact with alkaline intrusions, formed from clinopyroxene and plagioclase at 500–600 ° C and 2–4 kbar (Батиева et al. 1987). The process of vesuvianite formation in such rocks can be realized via reaction:



Due to the high content of Na and F in alkaline fluids, part of the calcium in the vesuvianite structure replaced by sodium according to the scheme $\text{Ca}^{2+} + \text{Al}^{3+} = \text{Na}^{+} + \text{Ti}^{4+}$, and part of the OH groups by fluorine. Sodium is localized in the intrachannel positions X1 and X4 of the mineral structure (Figure 123), mainly concentrating in the last of them. This is also indicated by the increased average bond length $\langle X4\text{-O} \rangle$, equal to 2.470 Å, which is due to the excess of the atomic radius of sodium over the calcium radius (for comparison, the average bond length $\langle X4\text{-O} \rangle$ in the Cu-containing Norwegian vesuvianite in which position X4 fully populated with calcium, is 2.456–2.458 Å (Паниковский et al. 2016a). The interesting features of the studied samples also

include the dominance of Fe^{2+} over Fe^{3+} in the Y1 position, - unlike most of the samples we studied from other localities.

The data obtained indicate a high probability of the discovery in nature of “natrovesuvianite and “natrofluorvesuvianite”, the formation of which is quite possible under conditions of fenitization of high calcium aluminous rocks. This situation is typical for both exocontacts of the West Keivy alkaline granitic massif and for fenitized basalt xenoliths in nepheline syenites and foidolites of the Khibiny and Lovozero massifs.

4.4. Incorporation of H_4O_4 cluster into vesuvianite structure

The hydrogarnet-type substitution $(\text{SiO}_4)^{4-} \leftrightarrow (\text{H}_4\text{O}_4)^{4-}$ can play a significant role in the VGM crystal chemistry. However, the latest crystal chemistry review of the VGM (Groat et al. 1992a) does not take this into account. In the mentioned work present chemical data of vesuvianite from the Sevard Peninsula (Alaska, USA) with a significant Si deficiency and an excess of H_2O , unfortunately has insufficient attention to this problem by the authors. We have studied the mechanism of the incorporation of $[\text{H}_4\text{O}_4]^{4-}$ clusters into VGM structure of the by XRD, TGA/DSC, solid-state NMR, IR spectroscopy and chemical analysis. The obtained data are in complete agreement with the results of the studies by E.V. Galuskin and co-authors (Galuskin et al. 2003b; Galuskin 2005). This VGM type usually called “hydrovesuvianite”.

The samples of Si-deficient B-bearing vesuvianite were studied in detail. They forms fractured white or yellowish crusts on wiluite (Figure 60B), ted “hydrovesuvianite” crystals (Figure 7H), growing on the surface of the “hibshite”. The limit of theoretical replacement $(\text{SiO}_4)^{4-} \leftrightarrow (\text{H}_4\text{O}_4)^{4-}$ in the structure of VGM was determined.

The average length of the Z–O bonds in the VGM for fully populated Z1 and Z2 sites are in the range of 1.63-1.64 and 1.64-1.65 Å, respectively (Groat et al. 1992a; Ohkawa 1994; Armbruster, Gnos 2000c, 2000a; Galuskin et al. 2003b; Bellatreccia et al. 2005a). For Si-deficient vesuvianite (Galuskin et al. 2007b), the bond lengths $\langle \text{Z1-O} \rangle$ and $\langle \text{Z2-O} \rangle$ were 1.687 (occupancy factor = 0.75) and 1.660 Å (occupancy factor = 0.84), respectively.

Among the 8 structurally characterized Si-deficient VGM, the maximum silicon deficiency (up to 40%) were observed in Z1 and Z2 positions (Figure 125), and the bond length for sorosilicate positions $\langle \text{Z1,2-O} \rangle$ reached 1.710 Å. At the same time, the refined population of the positions of nesosilicate groups (Z3) was close to full, and the maximum values of the bond lengths $\langle \text{Z3-O} \rangle$ did not exceed 1.640 Å. The calculation of the local balance of valences for the sample with 27% (Z1) and 10% (Z2) vacancies are 3.28 and 3.69 *v.u.*, respectively (Panikorovskii et al. 2016).

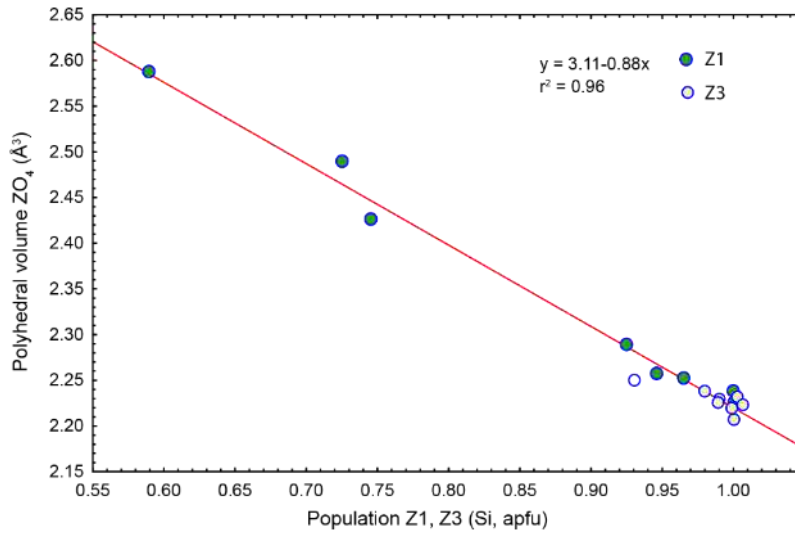


Figure 125. A plot of volume (\AA^3) sorosilicate Z1 and nesosilicate Z3 sites in VGM versus the degree of their occupancy.

According thermogravimetric studies, “hydrovesuvianite” demonstrate two-stage weight loss of 4.30 wt. % during the calcination sample to 1200 ° C (Figure 38A). The first stage of weight loss (2.08 wt.%) corresponds to disappearing of $(H_4O_4)^+$ clusters, the second stage weight loss with endothermic peak at a temperature of 1014 ° C (2.22 wt.%) corresponds to the loss of OH groups and the subsequent melting of the mineral. The total water content in the sample is 13.81 OH^- , which exceeds the maximum content of hydroxyl positions 9.00 OH^- . In the 1H MAS NMR spectrum of “hydrovesuvianite” compared with the analogous spectrum of magnesiovesuvianite observed an additional peak (see [section 3.1.6](#)) (figure 126), which corresponds to the appearance of an additional hydrogen position.

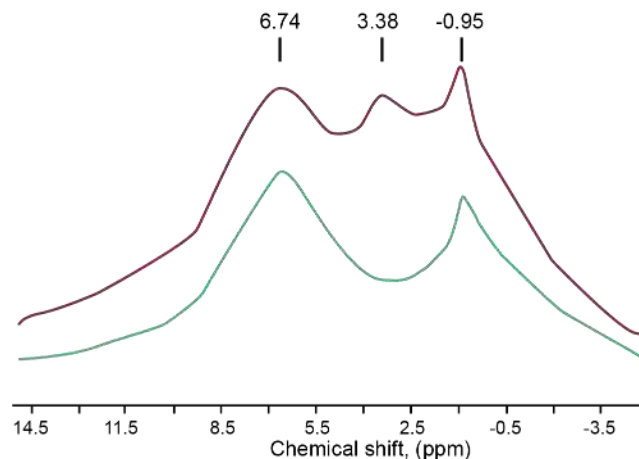


Figure 126. The 1H NMR spectrum of “hydrovesuvianite” (red curve) and magnesiovesuvianite (green curve) with a measured OH content of 9.11 *apfu*.

A significant number of vacancies at Z1 and Z2 sites and increasing of corresponding ZO_4 tetrahedral volume do not significantly affect to the unit cell parameters, because increasing of the Z1 tetrahedron is compensated by compressing the X1 polyhedra (Ca dodecahedron) along the *c*

axis (Figure 127). The height of the tetrahedron Z1 along the c axis is 2.02 Å for fluorine-rich vesuvianite (Galuskin et al. 2003a) and the corresponding height of the dodecahedron X1 is 3.87 Å. In our structure, the average height of the tetrahedron Z1 is 2.089 Å, and the corresponding height of the dodecahedron X1 is 3.812 Å. Thus, the size of the cationic chains of the positions ...Z1–X1–Z1–X1–Z1... regulated by the size of the X1-polyhedron in response to a change in the size of the ZO4 tetrahedron.

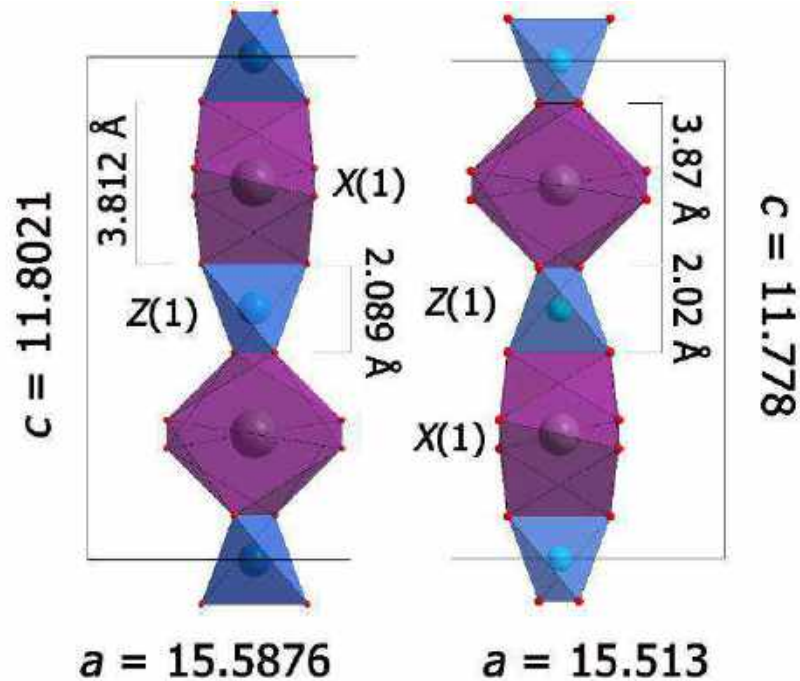


Figure 127. Projection of Z1–X1–Z1–X1–Z1 rods along c axis in the ‘hydrovesuvianite’ structure (left) in fluorine-rich vesuvianite (right) (Galuskin et al. 2003a). Distances is given in Å.

Thus, the limit of theoretical substitution $(\text{SiO}_4)^{4-} \leftrightarrow (\text{H}_4\text{O}_4)^{4-}$ in the VGM formula is the number of orthosilicate groups, since the incorporation of $[\text{H}_4\text{O}_4]$ complexes into the sorosilicate sites Z3 should be accompanied by the formation of vacancies in channel X4 positions.

4.5. Cooperative adaptation of X4A,B и Y3A,B polyhedra

In the VGM structure the symmetry changes according to the $P4/nnc \rightarrow P4/n$ or $P4/nnc \rightarrow P4nc$ schemes due to the ordering of the cations in the tetragonal antiprism X4A,B and the tetragonal pyramid Y1A,B positions (Figure 19). These positions are located in the channels of the structure in the sequence Y1–X4–X4–Y1. In the $P4/nnc$ structure due to the short distance between neighboring X4 and Y1 positions of about 1.3 Å, the occupancy of each of the positions is 50%.

The population of the channel positions differs and the population of the Y1A and X4B positions is equal, as is the population of the X4A and Y1B positions in the low-symmetric VGM. The total occupancy of the positions Y1A and Y1B, X4A and X4B is 100%. Depending on the degree of filling, the polyhedral volume of the channel positions can vary significantly.

Increasing the size of the X4A square antiprism (refined occupancy of $\text{Ca}_{0.66}$ and $V = 24.43 \text{ \AA}^3$) in the structure of cyprine leads to an increase in stresses in the polyhedral layer (Figure 128A) and causes compression of the Y3B octahedron (refined occupancy of $\text{Al}_{0.75}\text{Mn}_{0.25}$ and $V = 9.73 \text{ \AA}^3$). The relative compression of the X4B polyhedron (Figure 128B) with a refined occupancy of $\text{Ca}_{0.34}$ and $V = 24.05 \text{ \AA}^3$ is compensated by an increase the Y3A octahedron size (the refined occupancy of $\text{Al}_{0.52}\text{Mn}_{0.48}$ and $V = 10.11 \text{ \AA}^3$) due to the substitution ${}^{Y3A,B}\text{Al}^{3+} \leftrightarrow {}^{Y3A,B}\text{Mn}^{3+}$.

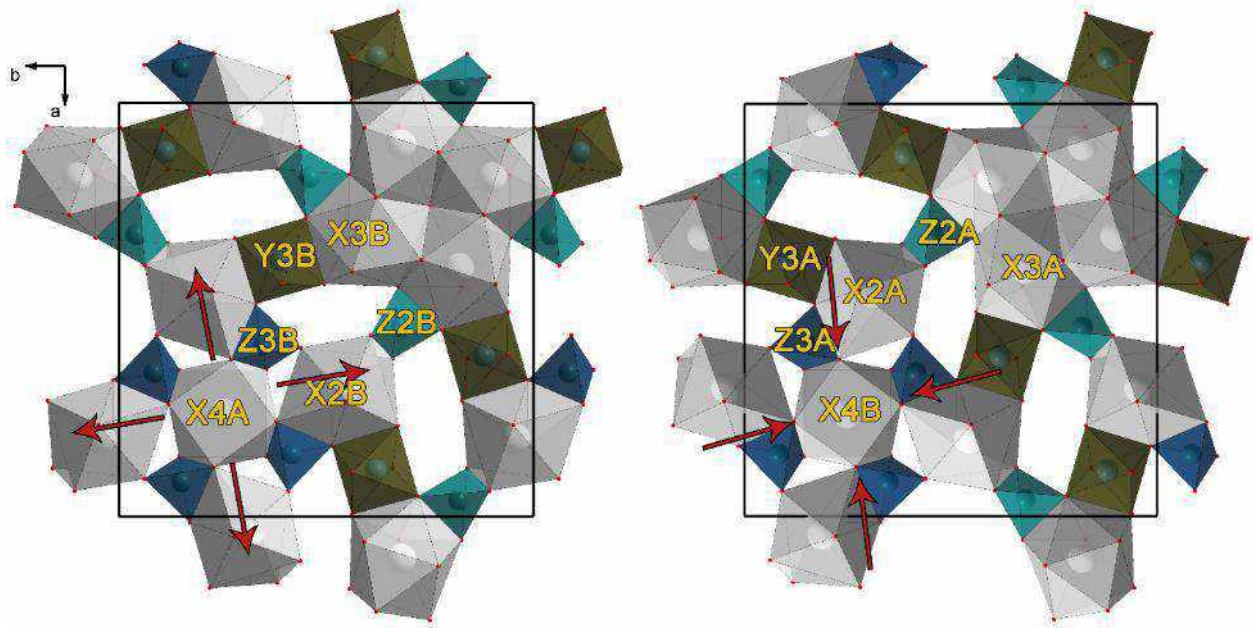


Figure 128. Polyhedral sheet in the crystal structure of the zone-2 cyprine grain at different levels along the c axis: (A) $z = 0.85$; (B) $z = 0.65$; a red arrows show tension direction as a result of different occupations Ca4A,B positions.

Table 18. Polyhedral volume of X4A,B and Y3A,B sites (\AA^3) in VGM structures.

Sample	X4B	X4A	Y3A	Y3B
Akhmatovskaya Kop' (№ 198/14298 SM)	23.57	24.86	9.65	10.44
Akhmatovskaya Kop' (№ 28975 FM)	25.05	28.61	9.56	10.64
Ala di Stura, Lanzo Valleys (№ 13988 FM)	23.59	24.88	9.74	10.38
Kluchevskiy mine (№ 17342 FM)	24.49	23.69	10.13	9.86
Bazhenovskoe (A.A. Antonov's sample)	24.89	23.78	10.32	9.64
Asbestos (№ 70026 FM)	24.45	22.94	10.12	9.38

A similar redistribution of cations was observed in the $P4nc$ vesuvianite modification. In the crystal structure of vesuvianite from Jordanow (Poland), the refined occupancy of pairs channel positions X4A and X4B are $(Ca_{0.87})$ and $(Ca_{0.13})$, and the polyhedral volume are 24.91 and 23.86 Å³, respectively. The population and volume of the octahedral positions of Y3A и Y3B are $Al_{0.94}Fe_{0.06}$ and $Al_{0.97}Fe_{0.03}$ and 10.40 and 9.71 Å³, respectively. The average bond lengths $\langle Y3A-O \rangle$ and $\langle Y3B-O \rangle$ significantly differs from to 1.990 and 1.947 Å, respectively. Thus, the positions X4A-Y3A and X4B-Y3B form pairs, and with an increase in the polyhedral volume of the first pair, the polyhedral volume of the second pair synchronously decreases (table 18). Thus, it is possible to formulate the third protected position:

The polyhedral volume of framework octahedral Y3A,B sites connected with polyhedral volume of extraframework X4A,B and Y1A,B sites by cooperative crystal chemical adaptation.

4.6. Mechanism of forming merohedral twins

Statistical analysis values for 150 structure refinements of VGM showed that the mean value of R -factor for the samples with the $P4/n$ symmetry ($R_{1mean}=0.053$) significantly exceeds it for other space groups ($R_{1mean}=0.025$ for $P4nc$ and $R_{1mean}=0.026$ for $P4/nnc$). Occasionally, the significant part of the samples (Figure 129) was twinned along the 2-fold axis along the [110] direction (Figure 130), so after using corresponding twinning matrix (010 100 00-1), the mean R -factor decreased to $R_{1mean}=0.030$. Interest the fact that all the merohedral twins of the VGM had a high degree of cation ordering.

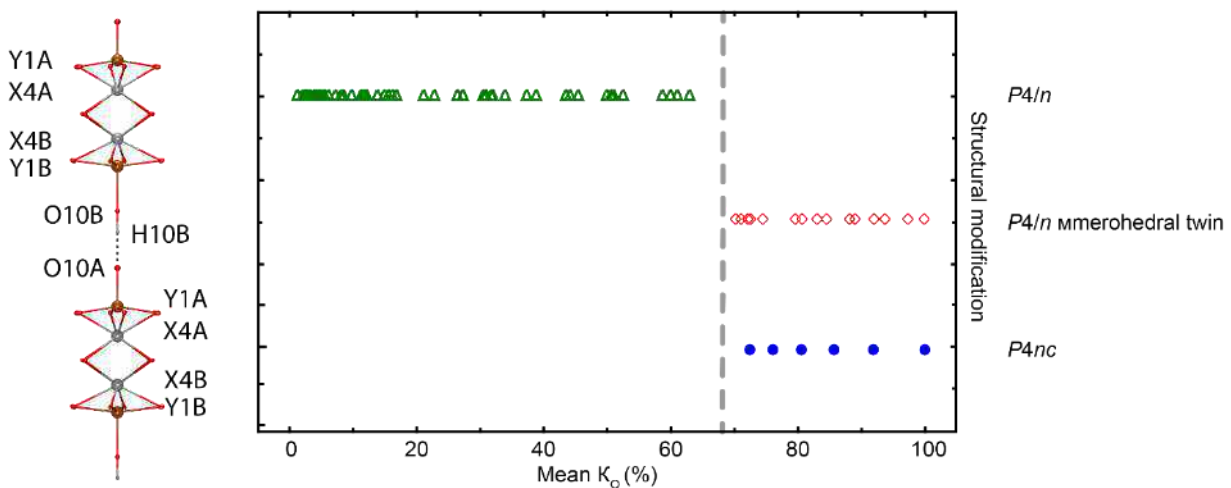


Figure 129. Projection of cationic rods in VGM structure along c axis (A) VGM symmetry versus ordering coefficient for cations in the structural channels (B).

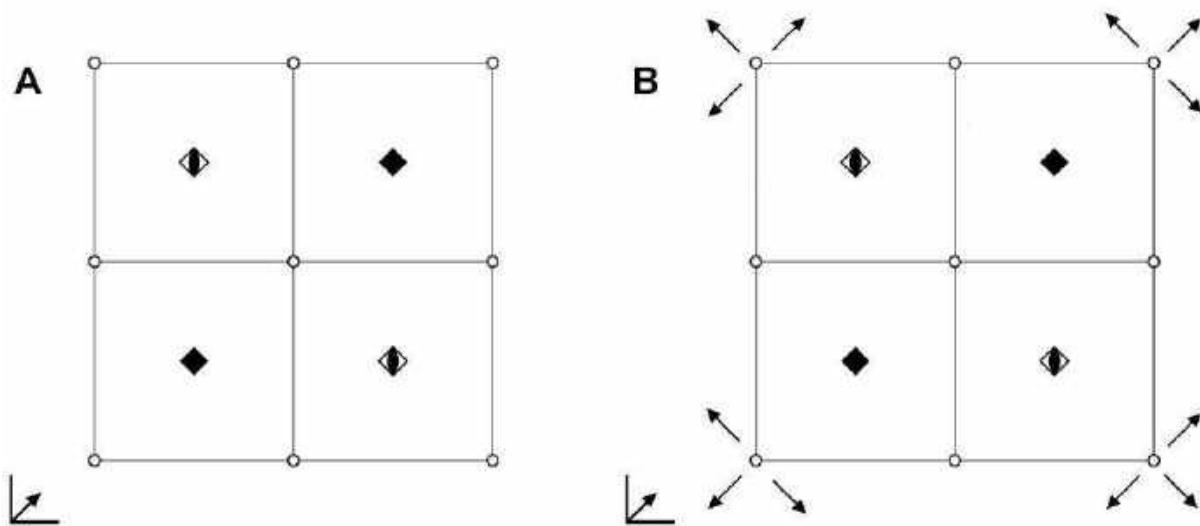


Figure 130. The space group $P4/n$ symmetry elements projected along the c axis (A) with additional merohedral twinning axes (B).

As a quantitatively measure, characterizing the degree of order in the channels of the structure, it is proposed to use the order coefficient K_O , calculated by the following formula:

$$K_O = |X_{4A} - X_{4B}| \cdot 100\%,$$

whereas X_{4A} and X_{4B} are the occupancy values of the corresponding positions. The graph of the distribution of the values of the order factor for 80 samples of the VGM samples shown at Figure 129B. The K_O values $> 68\%$ correspond to low-symmetry VGM modification (space group $P4/n$ or $P4nc$), the first of which is characterized by the presence of merohedral twins.

We propose that with a gradual increase order in the channels of the structure, two mechanisms for reducing the overall symmetry of the VGM are realized: $P4/nnc \rightarrow P4/n \rightarrow P4nc$ and $P4/nnc \rightarrow P4/n \rightarrow P4/n$ (merohedral twin). Together with an increase in the degree of order, there is a gradual increase in the number of violating reflections for the space group $P4/nnc$ (Figure 26A).

The obtained distribution of K_O , as well as the connection of this coefficient with the formation of various VGM modifications is in fully agree with the data of geothermometry (Gnos and Armbruster 2006) and the model of structural evolution of the vesuvianite from the Kovdor massif (Паниковский et al. 2017). According to these models, $P4/nnc$ modification formed during normal kinetics of crystal growth in the temperature range of 400–800 °C, $P4/n$ in the range of 300–400 °C, $P4nc$ modification and $P4/n$ merohedral twins crystallize at temperatures below 300 °C (Figure 26B). Consequently, the data obtained are of practical importance for development based on the VGM geothermometer.

4.7. Changes in the IR spectra of VGM depending on symmetry and composition

Previous studies (Kurazhkovskaya et al. 2005; Borovikova and Kurazhkovskaya 2006) of the difference between low-symmetry VGM ($P4/n$ и $P4nc$) and high-symmetry ($P4/nnc$) IR spectra the region of stretching and bending vibrations of $(\text{SiO}_4)^{4-}$ and $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ groups, as well as in the stretching region of O–H bonds, were partially confirmed or disproved in our work (Chukanov et al. 2018). The presence of a band in the region of 3670 cm^{-1} in the IR spectra of low-symmetry VGM is noted in (Borovikova 2005) and is associated with an increase in the number of independent positions in them.

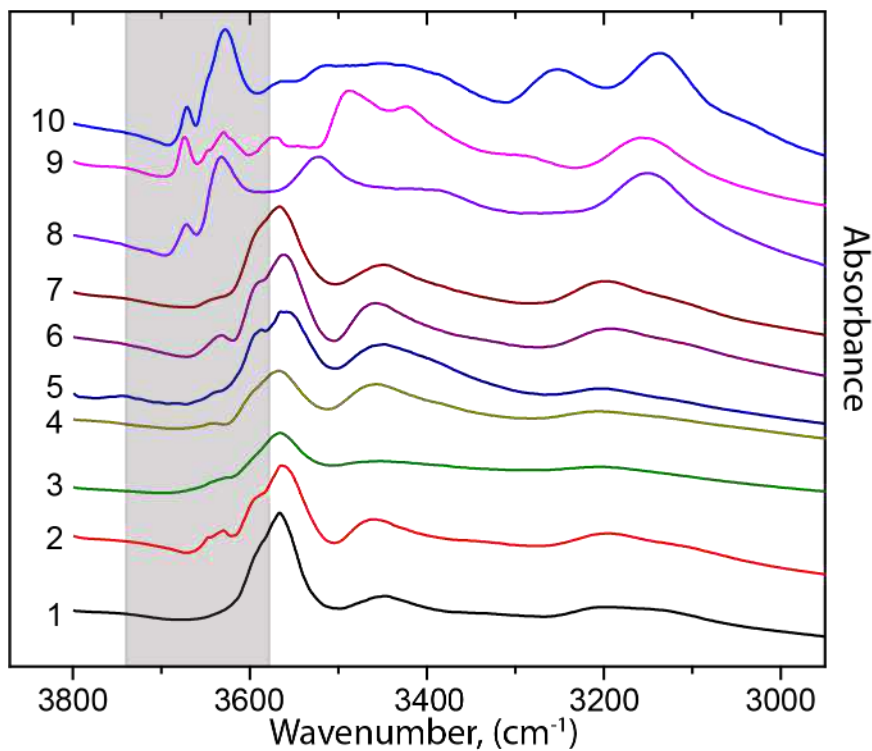


Figure 131. IR spectra of VGM samples in the region of O–H stretching vibrations with different symmetry: 1–7 samples space group $P4/nnc$, samples 8–10 space group $P4/n$. The area of A – C bands highlighted in gray. The symmetry of the samples determined according to single-crystal XRD data.

According to Libowitzky correlation (Libowitzky 1999), which connect wavenubers of O–H stretching vibrations with $\text{O}\cdots\text{O}$ and $\text{H}\cdots\text{O}$ distances:

$$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3592 - 304 \cdot 10^9 \cdot \exp[-d(\text{O}\cdots\text{O})/0.1321] \quad (1)$$

$$\nu\text{ (cm}^{-1}\text{)} = 3632 - 1.79 \cdot 10^6 \cdot \exp[-d(\text{H}\cdots\text{O})/0.2146] \quad (2), -$$

bands in the region of 3590–3670 cm^{-1} can be attributed to the weakest hydrogen bonds. Bands A–C (area 3590–3670 cm^{-1}) are polarized with small angle with respect to the c axis and probably belong to OH groups in the O11 position (Figure 131). In the IR spectra of high-symmetry VGM (Figure 13), these bands, as a rule, have relatively low intensity. The band at 3628–3632 cm^{-1} (B) is characteristic of low-symmetry VGM spectra. The increase intensity of the A – C bands in the spectra of low-symmetry samples explained by the increasing role of the O11–H1...O7 bond compared to the high-symmetry VGM (tables 4 and 19).

According to neutron diffraction data (Lager et al. 1999), the angle \angle (DHA) for the O11–H1...O7 bond in the high-symmetric varieties within 105–109°, i.e., less than the minimum angle value 120° for the formation of a weak hydrogen bond (Desiraju and Steiner 1999), the role of weak hydrogen bonds is minimal here. At the same time, in low-symmetric VGM, the O11–H1...O7 bond value increases with the \angle O11H1O7 angle, reaching 148° in the $P4nc$ vesuvianite structure from the Karmankul'skii cordon in the South Urals (Паникоровский et al. 2016b) and 142° in the structure of alumovesuvianite (Panikorovskii et al. 2017a).

Table 19. Hydrogen bond parameters for $P4/nnc$ vesuvianite according (Lager et al. 1999).

D...A(Å)	\angle (DHA)	Bond	Mineral	Space group
2.784(4)	109(3)	O11–H11...O7	vesuvianite	$P4/nnc$
2.720(5)	180	O10–H10...O10	–/–	–/–
3.038(4)	169(4)	O11–H11...O11	–/–	–/–

The presented data allows to formulate the fourth protected position: **Increasing the role of O11-H1...O7 bonds in the structure of low-symmetric VGM in comparison with high-symmetric species leads to an increase the intensity of absorption bands A-C (region 3590-3670 cm^{-1}) in the IR spectra.**

4.8. Structural evolution of vesuvianite from Kovdor massif skarnoids

Significant diversity of the vesuvianite is noted for the rocks of the Kovdor alkaline-ultrabasic massif (Figure 132) associated mainly with the scarnoids of the Phlogopite complex (Figure 133). At least three different types of its vesuvianite are known: medium-grained aggregates of brown vesuvianite crystals (20–60 vol.% figure 134A) with large glagolevite porphyroblasts (40–60 vol.%) (Seredkin 2001; Ivanyuk et al. 2002); fine-grained aggregates of apple-green vesuvianite (Figure 134B) with inclusions of pargasite and phlogopite and relics of natrolitized urtites (Ivanyuk et al. 2002); short-prismatic dark brown crystals of a REE-bearing

vesuvianite (up to 5 mm in diameter, figure 134C) with dark orange fringes manaevit-(Ce) (1-2 mm in thickness), interspersed in coarse-grained calcite in association with andradite (Kaverin et al. 1988).

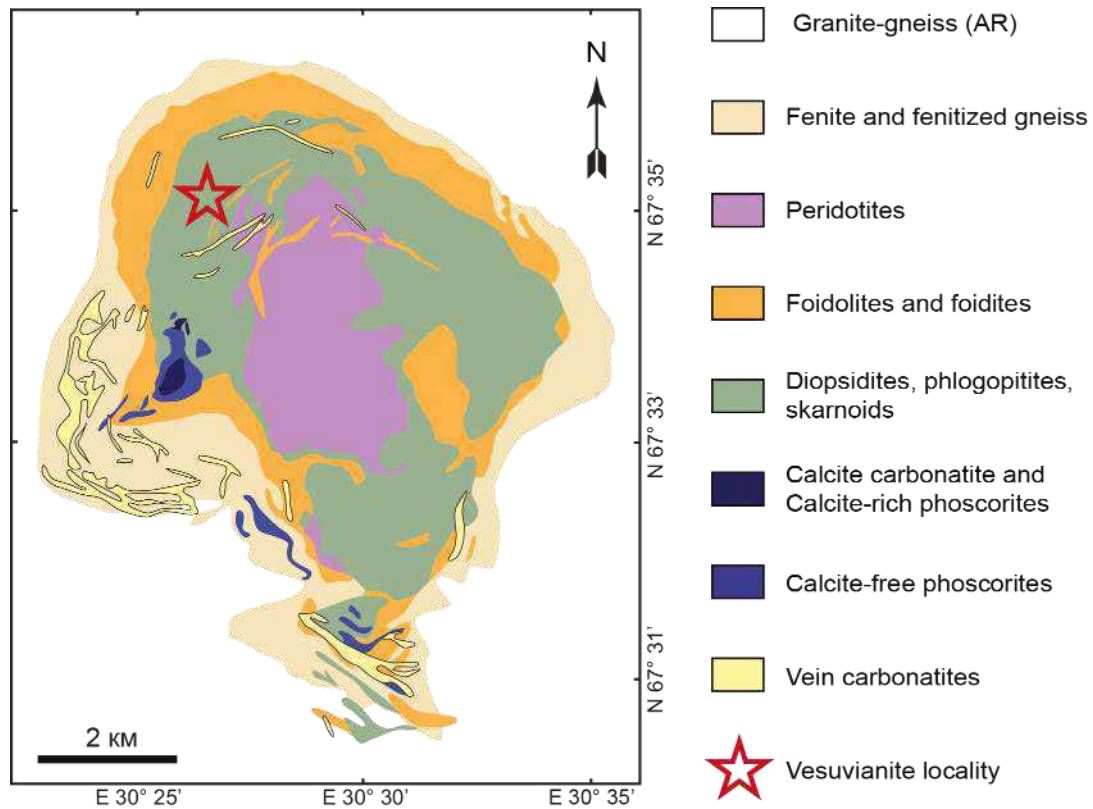


Figure 132. Position of vesuvianite-bearing rocks in Kovdor massif after (Mikhailova et al. 2016).

This paper presents the results of a study of the early apple-green vesuvianite (kov-green) and the later brown vesuvianite (kov-brown-1, kov-brown-2) from the vesuvianite-glagolevite rock (Figure 134A), as well as the most recent dark brown vesuvianite (kov-brown-3) with fringes of orange manaevit-(Ce) (kov-orange-1, kov-orange-2) from calcite segregation (Figure 134B). The unit cell parameters of investigated samples are shown in Table 20.



Figure 133. General view of the Mica open-pit mine, Kovdor massif. The vesuvianite-containing rocks is marked with an asterisk (Photo by G.Yu. Ivanyuk).

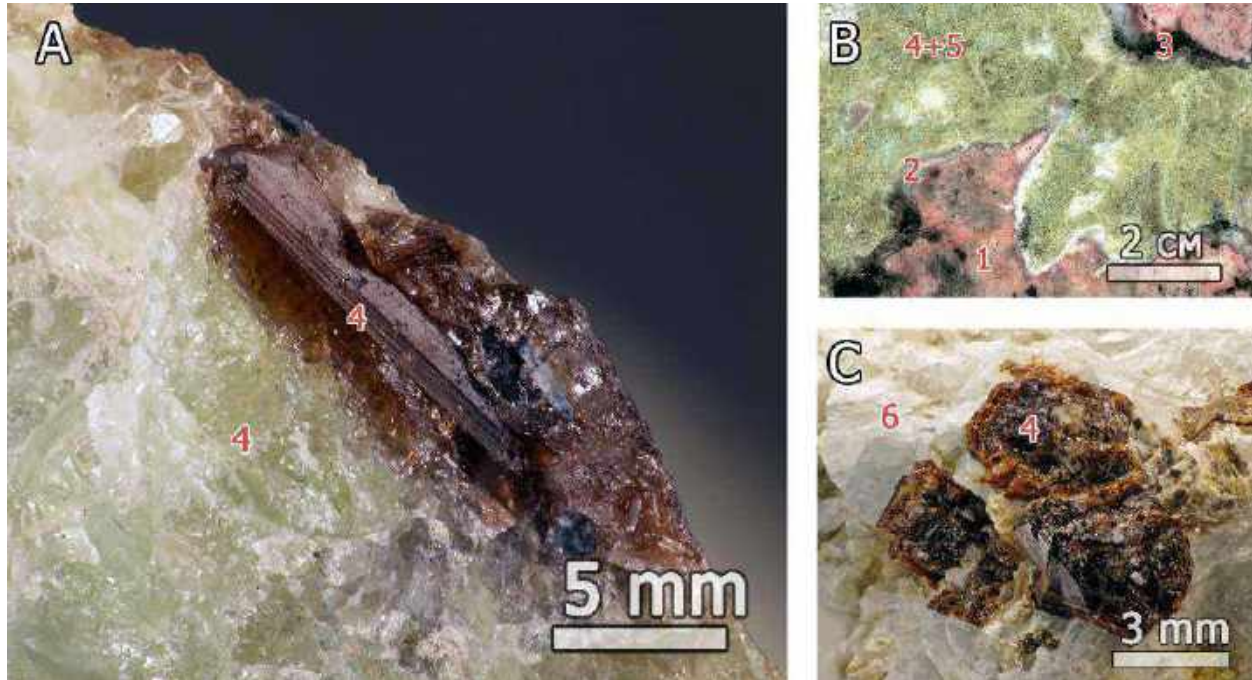


Figure 134. Green and brown *REE*-bearing vesuvianite from the vesuvianite-glagolevite rock (A); apple-green vesuvianite from apourtite pargasite-vesuvianite rock (B), manaevite-(Ce) rims around zonal crystals of *REE*-enriched vesuvianite (C). Legend: 1 - nepheline, 2 - gonnardite, 3 - biotite, 4 - vesuvianite, 5 - pargasite, 6 - calcite.

Refinement of the crystal structure studied samples showed a decreasing degree of order in the cationic rods (positions Y1-X4-X4-Y1) in the series from 1 to 6, which indicates an increase in symmetry in the time. Simultaneously with the symmetrization (due to an increase in temperature?) the rare-earth content increases in the vesuvianite composition, which causes a linear increase in the unit cell parameters a and c of the mineral (Figure 135).

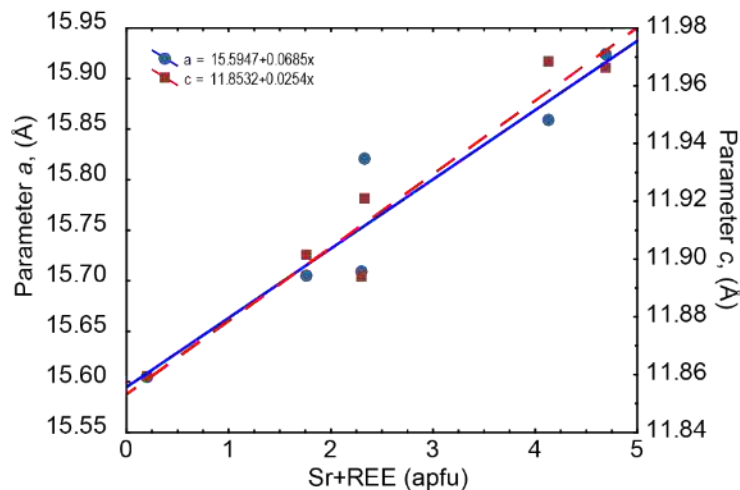


Figure 135. Unit cell parameters versus *REE* content in vesuvianite from Kovdor.

The symmetry increase of the Kovdor samples over time and increasing the *REE* content in composition is probably due to the change of skarnoids by late carbonatite melts, which caused both the rare-earth specialization of the late vesuvianite and its relatively high-temperature crystallization (400–600 ° C compared to 250 ° C for earlier green vesuvianite).

Table 20. Number of violating reflections for the *P4/nnc* space group, UCP and *REE* content in VGM minerals from Kovdor massif.

Sample	Number of violating reflections	Space group	Parameter <i>a</i> (Å)	Parameter <i>c</i> (Å)	<i>REE</i> (apfu)
1	274	<i>P4nc</i>	15.6051	11.8595	0.20
2	304	<i>P4/n</i>	15.7051	11.9015	1.76
3	194	<i>P4/n</i>	15.7092	11.8940	2.30
4	110	<i>P4/n</i>	15.8213	11.9209	2.32
5	19	<i>P4/n</i>	15.8591	11.9686	4.13
6	1	<i>P4/nnc</i>	15.9247	11.9661	4.68

Conclusions

1. The modular character of VGM structure determines its physical and crystal chemical properties. The presence of cationic rods of Y1–X4–X4–Y11 positions with incomplete occupancy (Figure 19C,D) is an important stabilizing factor, which compensates of stresses arising from the unequal distribution of cations in channel positions by cooperative crystal chemical adaptation. Another factor explaining the high stability of VGM structure is the presence of complex substitutions schemes. For example, the incorporation of large cations at *X* positions is compensated by Al replacing Si in tetrahedra and Al by Mg in octahedra.

2. Detailed crystal chemical studies (about 160 VGM samples) made possible to determine the mechanisms of incorporation cations in various structural positions and to propose a sequence of filling positions. Sodium cations selectively occupies X1, X2, positions, whereas trivalent cations *REE*³⁺, Bi³⁺, Sn³⁺ incorporates into X3 position. The remaining *X* positions populated by Ca atoms. The octahedral Y2 position populated in a sequence Al³⁺ → Mn²⁺ → Mg²⁺. The Y3 octahedral positions on ¾ filled by trivalent Al³⁺ → Fe³⁺ → Mn³⁺ → Cr³⁺ cations and ¼ by divalent Fe²⁺ → Mg²⁺ → Mn²⁺ → Zn²⁺ cations. Ti⁴⁺ cations also incorporates into Y3 position. Additional tetrahedral T1 positions contain B³⁺ → Al³⁺. Positions with triangular coordination may include cations B³⁺ → S⁶⁺. Chlorine anions replace OH⁻ groups only at OH10 positions, while F⁻ evenly replaces the hydroxyl ion at OH11 and OH10 positions.

3. Owing cation-ordering at Y1 position, the polyhedral volume widely changes (over 30%, Figure 118), which makes possible for the following cations to enter this position: $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$. The author studied and approved as a new mineral species Al^{3+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} - the dominant members of the vesuvianite group: alumovesuvianite ($a = 15.5603$, $c = 11.8467$ Å, space group $P4/n$), cyprine ($a = 15.5173$, $c = 11.8230$ Å, space group $P4/n$) and magnesiovesuvianite ($a = 15.5026$, $c = 11.7856$ Å, space group $P4/n$). The wiluite formula was revised, it was shown that Mg^{2+} ions prevails in the Y1 position instead Fe^{3+} , as it was mentioned previously.

4. The limit and mechanism of $[\text{H}_4\text{O}_4]^{4-}$ clusters incorporation into VGM structure determined using the Si-deficient vesuvianite epitaxial crusts grows on wiluite. Among the eight studied Si-deficient VGM, the maximal contribution of $[\text{H}_4\text{O}_4]^{4-} \leftrightarrow [\text{SiO}_4]^{4-}$ substitution (up to 40%) was observed in sorosilicate Z1 and Z2 positions (Figure 125), mainly in the first one. The length of $\langle \text{Z1,2-O} \rangle$ bonds reached 1.710 Å, which significantly exceeds the length of similar bonds 1.62-1.64 Å in the positions occupied completely by Si atoms. In the positions of the nesosilicate groups (Z3), an increase in the $\langle \text{Si-O} \rangle$ bond length does not occur; therefore, the maximum theoretical limit for the substitution of the hydrogarnet type in the structure of the VGM is the number of sorosilicate positions. Compared to the ^1H spectrum of magnesiovesuvianite solid-state NMR, the spectrum of Si-deficient vesuvianite has an additional peak of 3.38 ppm (Figure 126), which corresponds to the appearance of an additional hydrogen position. The calculation of the O – H...O distances for the additional band gives a distance of 2.96 Å, which corresponds to the analogous bonds in the synthetic katoite $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ ($x = 1.5-3$). In contrast to the overwhelming majority of VGM without Si deficiency, the samples of “hydrovesuvianite” showed an abnormally high content of H_2O (4.30 wt.%) and two-stage mass loss. The first stage of mass loss (2.08 wt.%) in the range 300–600 °C corresponds to the output of $(\text{H}_4\text{O}_4)^{4-}$ groups, the second stage and the corresponding endothermic peak at a temperature of 1014 °C (2.22 wt.%) - OH^- - loss groups and the subsequent melting of the mineral.

5. For low-symmetry VGM modifications (space groups $P4/n$ and $P4nc$) is noted the phenomenon of cooperative crystal-chemical adaptation. The reduction of symmetry associated with the ordering of cations in the chains of the channel positions Y1-X4-X4-Y1. Due to the different populations of square anti-prisms X4(A,B) located in the channels of the structure, their volume varies widely from 22.9 to 28.7 Å³. A change in the volume of polyhedra causes stresses in the structure and, as a result, causes a change in the polyhedral volume of the octahedral Y3(A,B) positions. The positions X4A-Y3A and X4B-Y3B are pairs: with an increase in the polyhedral volume of the first pair, the polyhedral volume of the second pair decreases simultaneously (table 20).

6. VGM crystallized in $P4/n$ space group, characterized by the formation of merohedral twins. Twinning occurs along 2-fold axis along the [110] direction; the corresponding twinning matrix is (010 100 00-1). Refining the structure using twinning matrix reduced the value of R -factor from $R_{\text{mean}} = 0.053$ (excluding twinning) to $R_{\text{mean}}=0.03$. The formation of merohedral twins is characteristic of the most highly ordered samples, the degree of order of which can be estimated by the following formula: $K_o=|X4A-X4B| \cdot 100\%$, where $X4A$ and $X4B$ are the occupancy values of the corresponding positions. The graph of the distribution of the values of the order coefficient clearly records the presence of merohedral twins in samples with $K_o > 68\%$ (Figure 129B).

7. With decreasing in symmetry, the role of weak hydrogen bonds in VGM increases, which causes a regular change in the IR spectra in the stretching vibrations region of the O–H bonds. The absence of bands in the region of $3600 - 3670 \text{ cm}^{-1}$ in the IR spectra of a high-symmetric vesuvianite (space group $P4/nnc$) was previously noted. The absence of weak hydrogen bonds in the $P4/nnc$ modification determined by neutron diffraction: the angle $\angle(\text{DHA})$ for the $\text{O11-H1}\cdots\text{O7}$ is within $105\text{--}109^\circ$, i.e. less than the minimum angle of 120° for the formation weak hydrogen bond. At the same time, the value of the $\text{O11-H1}\cdots\text{O7}$ bond in low-symmetry vesuvianite increases with the angle $\angle\text{O11H1O7}$, reaching 148° in the $P4nc$ structure of the vesuvianite from the Karmankul'skii cordon, South Urals and 142° in the structure of alumovesuvianite. For the aforementioned low-symmetry VGM clearly observed bands in the region of $3600 - 3670 \text{ cm}^{-1}$ (Figure 131). The marked relationship is permanent, and it can be used to determine whether the VGM belongs to high-symmetry (space group $P4/nnc$) or low-symmetry modifications (space group $P4/n$ and $P4nc$) using IR spectroscopy.

8. Three different in color, crystal shape and chemical composition generation of VGM are noted in the Phlogopite pit of the Kovdor alkaline massif. Primary apple-green vesuvianite (space group $P4nc$) is replaced by a REE-bearing brown vesuvianite prismatic habit (space group $P4/n$) and then growing on it with late crusts of orange manaeprite (Ce) (space group $P4/nnc$). A gradual increase in the unit cell parameters (Table 2) is accompanied by an increase in the REE content and in the VGM and an increase in their overall symmetry in the sequence $P4nc \rightarrow P4/n \rightarrow P4/nnc$. This transition is apparently associated with the incorporation of late carbonatite melts, which caused both the rare-earth specialization of the late vesuvianite and its relatively high temperature of crystallization ($400\text{--}600^\circ \text{C}$ compared to 250°C for the earlier green vesuvianite).

9. The use of solid-state NMR methods allowed us to determine the quantitative ratios of elements with different coordination numbers (CN): aluminum (CN = 4, 5, 6), boron (CN = 3, 4), sodium (CN 8) and lanthanum (CN 9). This confirms the critical importance of this method for development of the current VGM nomenclature and for mineralogy in general.

10. The study of VGM crystal chemistry by a complex of methods made it possible to confirm many conclusions of previous authors, as well as to describe the mechanisms of the incorporation of Na^+ , S^{6+} , REE^{3+} , $\text{H}_4\text{O}_4^{4-}$ into the vesuvianite structure and their role in the structure at the first time. Determining the order of incorporation cations and anions into various structural positions made it possible to create a draft of the VGM nomenclature that complies with the current rules of the CNMNC MMA, takes into account the crystal chemistry features of this mineral group and will be convenient for calculating crystal chemical formulas (taking into account the proposed method for calculating iron state according to the formula $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 5.1816 \times \exp(-1.0156 \times \text{Mg}(\text{apfu}))$), having only data on the chemical composition of the mineral.

References

1. Agilent Technologies (2012) CrysAlisPro. Oxford Diffraction Ltd, Oxford.
2. Aksenov, S.M., Chukanov, N.V., Rusakov, V.S., Panikorovskii, T.L., Rastsvetaeva, R.K., Gainov, R.R., Vagizov, F.G., Lyssenko, K.A., and Belakovskiy, D.I. (2016) Towards a revisitation of vesuvianite-group nomenclature: The crystal structure of Ti-rich vesuvianite from Alchuri, Shigar Valley, Pakistan. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, 72.
3. Allen, F.M. (1985) Structural and chemical variations in vesuvianite Ph.D. thesis. Harvard University, Cambridge Massachusetts.
4. Allen, F.M., and Burnham, C.W. (1992) A comprehensive structure-model for vesuvianite: symmetry variations and crystal growth. *The Canadian Mineralogist*, 30, 1–18.
5. Annenkova, G.A., and Et.al. (1972) Minerals. Handbook., Nauka., 883 p. Moscow.
6. Antonov, A.A. (2003) Mineralogy of the rodingites of the Bazhenov hyperbasite massif, Nauka., 128 p. St. Petersburg.
7. Arem, J.E. (1970) Crystal chemistry and structure of idocrase. Ph.D. thesis. Harvard.
8. ——— (1973) Idocrase (vesuvianite) - A 250-year puzzle. *Mineralogical Record*, 4, 164–174.
9. Arem, J.E., and Burnham, C.W. (1969) Structural variations in idocrase. *American Mineralogist*, 54, 1546–1550.
10. Armbruster, T., and Gnos, E. (2000a) P4/n and P4nc long-range ordering in low-temperature vesuvianites. *American Mineralogist*, 85, 563–569.
11. ——— (2000b) ‘Rod’ polytypism in vesuvianite: crystal structure of a low-temperature P4nc vesuvianite with pronounced octahedral cation ordering. *Schweizerische Mineralogische Und Petrographische Mitteilungen*, 80, 109–116.
12. ——— (2000c) Tetrahedral vacancies and cation ordering in low-temperature Mn-bearing vesuvianites: Indication of a hydrogarnet-like substitution. *American Mineralogist*, 85, 570–577.
13. Armbruster, T., Gnos, E., Dixon, R., Gutzmer, J., Hejny, C., Döbelin, N., and Medenbach, O. (2002) Manganvesuvianite and tweddillite, two new Mn³⁺-silicate minerals from the Kalahari manganese fields, South Africa. *Mineralogical Magazine*, 66, 121–135.
14. Avdontceva, M.S., Krzhizhanovskaya, M.G., Krivovichev, S.V., and Yakovenchuk, V.N. (2015) High-temperature order–disorder phase transition in nacaphite, Na₂CaPO₄F.

- Physics and Chemistry of Minerals, 42, 671–676.
15. Balagansky, V.V., Basalaeov, A.A., Belyaev, O.A., Pozhilenko, V.I., Radchenko, A.T., and Radchenko, M.K. (1996) Geological map of the Kola region 1: 500000 : KI KSC RAS. Apatity.
 16. Balassone, G., Talla, D., Beran, A., Mormone, A., Altomare, A., Moliterni, A., Mondillo, N., Saviano, M., and Petti, C. (2011) Vesuvianite from Somma-Vesuvius volcano (southern Italy): Chemical, X-ray diffraction and single-crystal polarized FTIR investigations. *Periodico di Mineralogia*, 80, 369–384.
 17. Barr, T.L., Seal, S., Wozniak, K., and Klinowski, J. (1997) ESCA studies of the coordination state of aluminium in oxide environments. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93, 181–186.
 18. Barth, F.W. (1963) Contributions to the mineralogy of Norway: 22. Vesuvianite from Kristiansand, other occurrences in Norway, the general formula of vesuvianite. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, 43, 457–472.
 19. Batiieva, I.D., and Bel'kov, I.V. (1984) Saharayok alkaline massif, rocks and minerals : GI KSC RAS. Apatity, 133.
 20. Batiieva, I.D., Belkov, I.V., Bogdanova, A.N., and Fedotova, E.P. (1987) Rare-earth vesuvianite from alkaline gabbroids of the Saharyok massif (Kola Peninsula). *Mineral Associations and Minerals of the Magmatic Complexes of the Kola Peninsula*, 10–14.
 21. Baur, W.H. (1974) The geometry of polyhedral distortions. Predictive relationships for the phosphate group. *Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 30, 1195–1215.
 22. Belinskii, V.B. (1985) Geochemical features of tin-bearing skarn deposits in Eastern Yakutia. PhD thesis.
 23. Bellatreccia, F., Della Ventura, G., Ottolini, L., Libowitzky, E., and Beran, A. (2005a) The quantitative analysis of OH in vesuvianite: A polarized FTIR and SIMS study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32, 65–76.
 24. Bellatreccia, F., Cámara, F., Ottolini, L., Della Ventura, G., Cibin, G., and Mottana, A. (2005b) Wiluite from Ariccia, Latium, Italy: Occurrence and crystal structure. *The Canadian Mineralogist*, 43, 1457–1468.
 25. Berzelius, J.J. (1821) *Die anwendung des löthrohrs in der chemie und mineralogie*, 263 p. Nürnberg.
 26. Blatov, V.A., Shevchenko, A.P., and Serezhkin, V.N. (2000) TOPOS 3.2: a new version of the program package for multipurpose crystal-chemical analysis. *Journal of Applied Crystallography*, 33, 1193–1193.

27. Borovikova, E.Y. (2005) Crystal chemistry of minerals of the Vesuvianite group of different origin. The study by the methods of vibrational (infrared and Raman scattering) and Mössbauer spectroscopy. PhD thesis.
28. Borovikova, E.Y., and Kurazhkovskaya, V.S. (2006) The effect of fluorine on the formation of ordered and disordered modifications of vesuvianite: a study by IR spectroscopy. *Zapiski RMO*, 135, 89–95.
29. Brauns, R. (1883) Über die Ursache der anomalen Doppelbrechung einiger regulär krystallisirender Salze. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie und Paläontologie*, 1, 102–111.
30. ——— (1891) *Die Optischen Anomalien der Krystalle.*, 370 p. Hirzel, S., Leipzig.
31. Britvin, S.N., Antonov, A.A., Krivovichev, S.V., Armbruster, T., Burns, P.C., and Chukanov, N.V. (2003) Fluorvesuvianite, $\text{Ca}_{19}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe}_{2+})_{13}[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4\text{O}(\text{F},\text{OH})_9$, a new mineral species from Pitkäranta, Karelia, Russia: Description and crystal structure. *The Canadian Mineralogist*, 41, 1371–1380.
32. Bruker-AXS (2014) APEX2. Madison, Wisconsin, USA.
33. Bruker AXS GmbH (2009) Topas. General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Karlsruhe, Germany.
34. Burns, R.G. (1994) Mineral Mössbauer spectroscopy: Correlations between chemical shift and quadrupole splitting parameters. *Hyperfine Interactions*, 91, 739–745.
35. Cairncross, B., Beukes, N., and Gutzmer, J. (1997) *The Manganese Adventure; The South African Manganese Fields*, 236 p. Associated Ore and Metal Cooperation Limited, Marshalltown, Johannesburg.
36. Chatterjee, N.D. (1962) Vesuvianite-epidote paragenesis as a product of greenschist facies of regional metamorphism in the Western Alps. *Beiträge zur Mineralogie und Petrographie*, 8, 432–439.
37. Chukanov, N.V., Panikorovskii, T.L., Goncharov, A.G., Pekov, I.V., Belakovskiy, D.I., Britvin, S.N., Möckel, S., and Vozchikova, S.A. (2019) Milanriederite, $(\text{Ca},\text{REE})_{19}\text{Fe}_{3+}\text{Al}_4(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe}_{3+})_8\text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{OH},\text{O})_{10}$, a new vesuvianite-group mineral from the Kombat Mine, Namibia. *European Journal of Mineralogy*, in press.
38. Chukanov, N. V, Panikorovsky, T.L., and Chervonnyi, A.D. (2018) On the relationships between crystal-chemical characteristics of vesuvianite-group minerals and their IR spectra. *Zapiski RMO*, 147, 112–128.
39. Chumakov, A.A., Morozov, A.I., and Ginzburg, I.V. (1948) Vesuvian from Western Keivy (on the Kola Peninsula). *Dokl Acad. Sci. USSR*, 11, 1099–1101.
40. Ciriotti, M.E., Fascio, L., and Pasero, M. (2009) *Italian type minerals*, 357 p. (L.

Pacinotti, Ed.). Pisa.

41. Clarke, F. (1895) The constitution of the silicates. Bulletin of the United States Geological Survey, 125, 1–100.
42. Clarke, F., and Steiger, G. (1905) On «Californite». Bulletin of the United States Geological Survey, 262, 72–73.
43. Coda, A., Giusta, D.A., Isetti, G., and Mazzi, F. (1970) On the structure of vesuvianite. *Atti dell'Accademia delle Scienze di Torino*, 105, 1–22.
44. Crook, W.W., and Oswald, S.G. (1979) New data on cerian vesuvianite from san Benito county, California. *American Mineralogist*, 64, 367–368.
45. Czaja, M., Lisiecki, R., Chrobak, A., Sitko, R., and Mazurak, Z. (2017) The absorption- and luminescence spectra of Mn³⁺ in beryl and vesuvianite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 0, 0.
46. d'Espinoise de la Caillerie, J.-B. (1994) A Reassessment of the ²⁹Si MAS-NMR Spectra of Sepiolite and Aluminated Sepiolite. *Clay Minerals*, 29, 313–318.
47. Deer, W.A., Howie, R.A., and Zussman, J. (1962) Ortho- and Ring Silicates, 113-120 p. *Rock Forming Minerals*. John Wiley & Sons.
48. ——— (1982) *Rock-Forming Minerals*. Vol. 1A- Orthosilicates., 919 p. Longmans, Green and co. Ltd., London.
49. Desiraju, G.R., and Steiner, T. (1999) In the weak hydrogen bond in structural chemistry and biology, 507 p. Oxford University Press Inc, New York.
50. Dolivo-Dobrovolsky, D.D. (2016) MINAL, free software. Saint-Petersburg.
51. Dolomanov, O. V., Bourhis, L.J., Gildea, R.J., Howard, J.A.K., and Puschmann, H. (2009) OLEX2 : a complete structure solution, refinement and analysis program. *Journal of Applied Crystallography*, 42, 339–341.
52. Dyrek, K., Platonov, A.N., Sojka, Z., and Żabiński, W. (1992) Optical absorption and EPR study of Cu²⁺ ions in vesuvianite (“cyprine”) from Sauland, Telemark, Norway. *European Journal of Mineralogy*, 4, 1285–1290.
53. Eldjarn, K., Kvamsdal, L.O., Selbekk, R., and Muller-Sigmund, H. (2005) Norske vesuvianer og vesuvianforekomster. *Norsk Bergverksmuseum Skrifter*, 30, 30–40.
54. Elmi, C., Brigatti, M.F., Pasquali, L., Montecchi, M., Laurora, A., Malferrari, D., and Nannarone, S. (2010) Crystal chemistry, surface morphology and X-ray photoelectron spectroscopy of Fe-rich osumilite from Mt. Arci, Sardinia (Italy). *Physics and Chemistry of Minerals*, 37, 561–569.
55. ——— (2011) High-temperature vesuvianite: Crystal chemistry and surface considerations. *Physics and Chemistry of Minerals*, 38, 459–468.

56. Erokhin, Y.V. (2009) Geochemistry of Vesuvianite of the Bazhenov ophiolite complex. Materials of the Fedorov session, 210–212.
57. Farrugia, L.J. (2012) WinGX and ORTEP for Windows : an update. *Journal of Applied Crystallography*, 45, 849–854.
58. Fechtelkord, M., Stief, F., and Buhl, J.-C. (2001) Sodium cation dynamics in nitrate cancrinite: A low and high temperature ^{23}Na and ^1H MAS NMR study and high temperature Rietveld structure refinement. *American Mineralogist*, 86, 165–175.
59. Fedorov, E.S. (1890) Geological research in the Northern Urals in 1884-1886, 262 p.
60. Ferraris, G., Makovicky, E., and Merlino, S. (2014) *Crystallography of Modular Materials*, 370 p. Oxford University Press, Oxford.
61. Filatov, S.K., and Bubova, R.S. (2008) High-temperature crystal chemistry of borates and borosilicates, 760 p.
62. Fitzgerald, S., Rheingold, A.L., and Leavens, P.B. (1986a) Crystal structure of a Cu-bearing vesuvianite. *American Mineralogist*, 71, 1011–1014.
63. ——— (1986b) Crystal structure of a non - $P4/nnc$ vesuvianite from Asbestos, Quebec. *American Mineralogist*, 71, 1483–1488.
64. Fitzgerald, S., Leavens, P.B., Rheingold, A.L., and Nelen, J.A. (1987) Crystal structure of a REE-bearing vesuvianite from San Benito County, California. *American Mineralogist*, 72, 625–628.
65. Földvári, M. (2011) Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice, 180 p. Geological Institute of Hungary, Budapest.
66. Frey, M., Desmons, J., and Neubauer, F. (1999) The new metamorphic map of the Alps. *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 79, 1–215.
67. Galuskin, E.V. (2000) a New Mineral Species Isostructural With Vesuvianite , From the Sakha Republic , Russian Federation : Discussion. *The Canadian Mineralogist*, 38, 763–764.
68. ——— (2005) *Mineraly Grupy wezuwianu ze skal achtarandytowych (rzeka Wiluj, Jakucja)*, 193 p. Wydawnictwo Uniwersytetu Slaskiego, Katowice.
69. Galuskin, E.V., and Galuskina, I.O. (2000) Wiluite a new 1998 mineral from Sakha-Yakutia, a mineral with more than 200 years of history. *Zapiski RMO*, 129, 130–132.
70. ——— (2003) Achtarandite – sponge hibschite pseudomorph after wadalite-like phase: internal morphology and mechanism of formation. *Neues Jahrbuch für Mineralogie - Abhandlungen*, 178, 63–74.
71. Galuskin, E.V., Armbruster, T., Malsy, A., Galuskina, I.O., and Sitarz, M. (2003a) Morphology, composition and structure of low-temperature $P4/nnc$ high-fluorine

- vesuvianite whiskers from Polar Yakutia, Russia. *The Canadian Mineralogist*, 41, 843–856.
72. Galuskin, E.V., Galuskina, I.O., Sitarz, M., and Stadnicka, K. (2003b) Si-deficient, OH-substituted, boron-bearing vesuvianite from the Wiluy River, Yakutia, Russia. *The Canadian Mineralogist*, 41, 833–842.
73. Galuskin, E.V., Galuskina, I.O., and Dzierzanowski, P. (2005) Chlorine in vesuvianites. *Mineralogia Polonica*, 36, 51–61.
74. Galuskin, E.V., Janeczek, J., Kozanecki, M., Sitarz, M., Jastrzebski, W., Wrzalik, R., and Stadnicka, K. (2007a) Single-crystal Raman investigation of vesuvianite in the OH region. *Vibrational Spectroscopy*, 44, 36–41.
75. Galuskin, E.V., Galuskina, I.O., Stadnicka, K., Armbruster, T., and Kozanecki, M. (2007b) The crystal structure of Si-deficient, OH-substituted, boron-bearing vesuvianite from the Wiluy River, Sakha-Yakutia, Russia. *The Canadian Mineralogist*, 45, 239–248.
76. Gaskelberg, L.A., Luk'yanova, N.V., Gaskelberg, V.G., Barzhitsky, V.V., Snyatkov, A.B., Belolipetsky, A.P., Zaitsev, V.G., Antonyuk, E.S., Remizova, A.M., and Ilyin, Y.I. (1978) Joint report on the additional study of the Cave structure and composition of the new geological map at a scale of 1: 200,000. Apatity. Unpublished report. FSI "TFGI North-West Federal District, 1, 1–7.
78. Geiger, C.A., Armbruster, T., Khomenko, V., and Quartieri, S. (2000) Cordierite I: The coordination of Fe²⁺. *American Mineralogist*, 85, 1255–1264.
79. Gilg, H.A., Lima, A., Somma, R., Belkin, H.E., De Vivo, B., and Ayuso, R.A. (2001) Isotope geochemistry and fluid inclusion study of skarns from Vesuvius. *Mineralogy and Petrology*, 73, 145–176.
80. Giuseppetti, G., and Mazzi, F. (1983) The crystal structure of a vesuvianite with P4/n symmetry. *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 31, 277–288.
81. Gnos, E., and Armbruster, T. (2006) Relationship among metamorphic grade, vesuvianite 'rod polytypism' and vesuvianite composition. *American Mineralogist*, 91, 862–870.
82. Goldschmidt, V.M. (1918) *Atlas der Krystallformen*, 144 p. Carl Winters Universitätsbuchhandlung, Heidelberg.
83. Grew, E.S., Krivovichev, S.V., Hazen, R.M., and Hystad, G. (2016) Evolution of Structural Complexity In Boron Minerals. *The Canadian Mineralogist*, 54, 125–143.
84. Grigoryev, D.P. (1991) The science of minerals in St. Petersburg in the year of the founding of the mineralogical society. *Zapiski RMO*, 119, 100–107.
85. Groat, L.A. (1988) The crystal chemistry of vesuvianite, PhD thesis. Manitoba.
86. Groat, L.A., and Evans, R.J. (2012) Crystal chemistry of Bi- and Mn-bearing vesuvianite

- from Långban, Sweden. *American Mineralogist*, 97, 1627–1634.
87. Groat, L.A., Hawthorne, F.C., and Ercit, T.S. (1992a) The chemistry of Vesuvianite. *The Canadian Mineralogist*, 30, 19–48.
 88. ——— (1992b) The role of fluorine in vesuvianite: a crystal-structure study. *The Canadian Mineralogist*, 30, 1065–1075.
 89. Groat, L.A., Hawthorne, F.C., Ercit, T.S., and Putnis, A. (1993) The symmetry of vesuvianite. *The Canadian Mineralogist*, 31, 617–635.
 90. Groat, L.A., Hawthorne, F.C., and Ercit, T.S. (1994a) Excess Y-group cations in the crystal structure of vesuvianite. *The Canadian Mineralogist*, 32, 497–504.
 91. ——— (1994b) The incorporation of boron into the vesuvianite structure. *The Canadian Mineralogist*, 32, 505–523.
 92. Groat, L.A., Bismayer, U., and Güttler, B. (1995a) A ferroelastic phase transition in vesuvianite. *Phase Transitions*, 55, 217–227.
 93. Groat, L.A., Hawthorne, F.C., Rossman, G.R., and Ercit, T.S. (1995b) The Infrared-Spectroscopy of Vesuvianite in the OH Region. *The Canadian Mineralogist*, 33, 609–626.
 94. Groat, L.A., Hawthorne, F.C., Lager, G.A., Schultz, A.J., and Ercit, T.S. (1996) X-ray and neutron crystal-structure refinements of a boron-bearing vesuvianite. *The Canadian Mineralogist*, 34, 1059–1070.
 95. Groat, L.A., Hawthorne, F.C., Ercit, T.S., and Grice, J.D. (1998) Wiluite, $\text{Ca}_{19}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe},\text{Ti})_{13}(\text{B},\text{Al})_5\text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{O},\text{OH})_{10}$, a New Mineral Species Isostructural With Vesuvianite, From the Sakha Republic, Russian Federation: Discussion. *The Canadian Mineralogist*, 36, 1301–1304.
 96. ——— (2000) Wiluite, $\text{Ca}_{19}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe},\text{Ti})_{13}(\text{B},\text{Al},\square)_5\text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{O},\text{OH})_{10}$, a new mineral species isostructural with vesuvianite, from the Sakha Republic, Russian Federation. (Discussion). *The Canadian Mineralogist*, 38, 765–766.
 97. Groat, L.A., Evans, R.J., Cempírek, J., McCammon, C., and Houzar, S. (2013) Fe-rich and As-bearing vesuvianite and wiluite from Kozlov, Czech Republic. *American Mineralogist*, 98, 1330–1337.
 98. Gurzhiy, V.V., Tyumentseva, O.S., Krivovichev, S.V., Krivovichev, V.G., and Tananaev, I.G. (2016) Mixed Uranyl Sulfate–Selenates: Evolution of Structural Topology and Complexity vs Chemical Composition. *Crystal Growth & Design*, 16, 4482–4492.
 99. Hålenius, U. (2000) detection and measurement of Cr^{3+} at the octahedral Y3-site
Vesuvianite is a common rock-forming silicate mineral in various metamorphic settings . Structurally and chemically it is far more complex than the structurally related garnet

- group minerals . T. *Periodico di Mineralogia*, 69, 35–48.
100. Hålenius, U., Bosi, F., and Gatedal, K. (2013) Crystal structure and chemistry of skarn-associated bismuthian vesuvianite. *American Mineralogist*, 98, 566–573.
 101. Hålenius, U., Panikorovskii, T.L., and Shilovskikh, V.V. (2016) Electronic d-d transitions and intervalence charge transfer processes in 3d-cations in cyprine and chemically related vesuvianite group minerals. In *Book of abstracts EMC 2016* p. 406. Rimini.
 102. Henmi, C., Kusachi, I., and Henmi, K. (1994) Vesuvianite from Kushiro, Hiroshima Prefecture, Japan. In *IMA Abstracts* p. 172. Pisa.
 103. Himmelberg, G.R., and Miller, T.P. (1980) Uranium- and thorium-rich vesuvianite from the Seward Peninsula, Alaska. *American Mineralogist*, 65, 1020–1025.
 104. Hochella, M.F., Liou, J.G., Keskinen, M.J., and Kim, H.S. (1982) Synthesis and stability relations of magnesium idocrase. *Economic Geology*, 77, 798–808.
 105. Hoisch, T.D. (1985) The solid solution chemistry of vesuvianite. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 89, 205–214.
 106. Horváth, L., and Gault, R.A. (1990) The mineralogy of Mont Saint-Hilaire Quebec. *Mineralogical Record*, 284–359.
 107. Huve, L., Delmotte, L., Martin, P., Le Dred, R., Baron, J., and Saehr, D. (1992) 19F MAS-NMR Study of Structural Fluorine in Some Natural and Synthetic 2:1 Layer Silicates. *Clays and Clay Minerals*, 40, 186–191.
 108. Innes, J., and Chaplin, R.C. (1986) Ore bodies of the Kombat mine, South West Africa/Namibia. In C.R. Anheusser and S. Maske, Eds., *Mineral deposits of southern Africa*, Geological Society of South Africa pp. 1789–1805.
 109. Ito, J., and Arem, J.E. (1970) Idocrase: Synthesis, phase relations and crystal chemistry. *American Mineralogist*, 55, 880–912.
 110. Ivanyuk, G.Y., Yakovenchuk, V.N., and Pakhomovsky, Y.A. (2002) Kovdor, 326 p. Laplandia minerals, Apatity.
 111. Jannasch, P. (1884) Zur Kenntniss des Zusammensetzung des Vesuvians. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie, und Paläontologie*, 1, 266–270.
 112. Jannasch, P., and Weingarten, P. (1896) Über die chemische Zusammensetzung und Konstitution des Vesuvians und des Wiluits. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 11, 40–48.
 113. Kappeler, M.A. (1723) *Prodromus crystallographiae de crystallis improprie sic dictis commentarium*, 43 p. Heinrich Rennward Wyssing, Lucerna.
 114. Karwowski, L., Kraczk, J., Pieczka, A., and Żabiński, W. (1996) Vesuvianite from the Garby Izerskie mt., Lower Silesia, Poland. *Mineralogia Polonica*, 27, 23–31.

115. Kashinskii A.A. (1909) Vesuvianite from Karmankul'skii cordon. *Zapiski RMO*, 2, 77–79.
116. Kaverin, S.V., Krasnova, N.V., and Tarasenko, Y.N. (1988) Mineralogy of apomellitic rocks of the Kovdor massif. In *Mineralogy and Geochemistry. Issues of the genesis of endogenous deposits* pp. 46–62. Leningrad.
117. Kelemen, S.R., George, G.N., and Gorbaty, M.L. (1990) Direct determination and quantification of sulphur forms in heavy petroleum and coals: 1. The X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) approach. *Fuel*, 69, 939–944.
118. Keusen, H.R. (1972) Mineralogie und Pétrographie des metamorphen Ultramafitit-Komplexes vom Geisspfad (Penninische Alpen). *Schweiz Mineral Petrogr Mitt*, 52, 307–320.
119. Kim, K.J., Koh, T.Y., Kim, C.S., and Lee, Y.B. (2014) Effects of tetrahedral Fe²⁺ on the structural, magnetic and electronic properties of solution-based titanomagnetite thin films. *Journal of the Korean Physical Society*, 64, 93–97.
120. Klaproth, M.H. (1797) Untersuchung des Vesuvians, Vesuvian aus Sibirien. In *Beiträge zur chemischen Kenntniss der Mineralkörper* pp. 33–38. Rottmann, Berlin.
121. Koksharov, N.I. (1853) *Material for Geology of Russia*, 13 p. Saint-Petersburg.
122. Kononova V. A. (1960) On a metamict variety of vesuvianite from an alkaline pegmatite in southwest Tuva. *Dokl Acad. Sci. USSR*, 130, 129–132.
123. Kornetova, V.A., Osolodkina, G.A., and Borisovskiy, C.E. (1986) Minerals of voids in rodingites. *New data on USSR minerals*, 33, 78–86.
124. Kraczka, J., and Żabiński, W. (2003) Mössbauer study of iron in some vesuvianites. *Mineralogia Polonica*, 34, 37–44.
125. Kravchinsky, V.A., Konstantinov, K.M., Courtillot, V., Savrasov, J.I., Valet, J.P.,
126. Cherniy, S.D., Mishenin, S.G., and Parasotka, B.S. (2002) Paleomagnetism of East Siberian traps and kimberlites: Two new poles and palaeogeographic reconstructions at about 360 and 250 Ma. *Geophysical Journal International*, 148, 1–33.
127. Krivovichev, S.V. (2013) Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world. *Mineralogical Magazine*, 77, 275–326.
128. Krivovichev, S.V., Zolotarev, A.A., Panikorovskii, T.L., Antonov, A.A., and Krivovichev, V.G. (2013) Crystal chemistry of low-symmetry vesuvianite from Monetnaya Dacha (Middle Ural, Russia). *Vestnik SPbSU, Ser. 7*, 1–13.
129. Kunz, G.F. (1903) Californite (vesuvianite); a new ornamental stone. *American Journal of Science*, 16, 397–398.
130. Kurazhkovskaya, V.S., Borovikova, E.Y., and Alferova, M. (2005) Infrared spectra, unit

- cell parameters and optical character of boron-bearing vesuvianites and wiluities. *Zapiski RMO*, 134, 45–54.
131. Kurbatov, S.M. (1914) Vesuvianite from the bank. Big Kaznakhty in the Kumachinsky Mountains in the Southern Urals. *News of the Russian Academy of Sciences*, 8, 901–914.
132. ——— (1922) Vesuvianite from Russian deposits II. Vesuvian from the Serafimov mine in the Bridge section of the Monetary dacha in the Urals. *News of the Russian Academy of Sciences*, 16, 411–424.
133. ——— (1924) Vesuvianite from Russian deposits. Iv. Vesuvians of the Shishim Mountains in the Southern Urals. *News of the Russian Academy of Sciences*, 19, 43–52.
134. ——— (1925a) Vesuvianite from Russian deposits. V. Vesuvians from asbestos mines on the border of Kamenskaya and Monetnaya dachas in the Urals (description of the deposit). *News of the Russian Academy of Sciences*, 19, 43–52.
135. ——— (1925b) Vesuvianite from Russian deposits. Vi. Vesuvians from asbestos mines on the border of Kamenskaya and Monetnaya dachas in the Urals (description of the deposit). *News of the Russian Academy of Sciences*, 19, 451–482.
136. ——— (1946) Vesuvianite from USSR localities, 1-58 p. (S. I.I., Ed.). Leningrad State University Publ., Leningrad.
137. ——— (1948) To the question of the chemical composition and structure of pomegranate and vesuvianite. *Vestnik SPbSU*, 93, 18–34.
138. Kurbatov, S.M., and Solodovnikova, L.L. (1923) Vesuvianite from Russian deposits III. Chrome vesuvian from the vicinity of the Upper-Neyvinskogo plant in the Urals. *News of the Russian Academy of Sciences*, 17, 115–128.
139. Lager, G.A., Xie, Q., Ross, F.K., Rossman, G.R., Armbruster, T., Rotella, F.J., and Schultz, A.J. (1999) Hydrogen-atom position in P4/nnc vesuvianite. *The Canadian Mineralogist*, 37, 763–768.
140. Larraz, G., Orera, A., Sanz, J., Sobrados, I., Diez-Gómez, V., and Sanjuán, M.L. (2015) NMR study of Li distribution in $\text{Li}_{7-x}\text{H}_x\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ garnets. *Journal of Materials Chemistry A*, 3, 5683–5691.
141. Lasaulx, von A. (1883) Über den Manganvesuvian vom Johnsberge bei Jordansmühle in Schlesien und Über den Titanomorphit. *Zeitschrift für Kristallographie und Mineralogie*, 7, 71–73.
142. Li, H., Ru, J., Yin, W., Liu, X., Wang, J., and Zhang, W. (2009) Removal of phosphate from polluted water by lanthanum doped vesuvianite. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 326–330.
143. Libowitzky, E. (1999) Correlation of O-H Stretching Frequencies and O-H O Hydrogen

- Bond Lengths in Minerals. *Hydrogen Bond Research*, 1059, 103–115.
- 144.Lindberg, B.J., Hamrin, K., Johansson, G., Gelius, U., Fahlman, A., Nordling, C., and
- 145.Siegbahn, K. (1970) Molecular Spectroscopy by Means of ESCA II. Sulfur compounds. Correlation of electron binding energy with structure. *Physica Scripta*, 1, 286–298.
- 146.Lindström, G. (1888) Tvenne idokrasanalyser. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, 10, 286–289.
- 147.Liu, S. (2016) Device for removing industrial rust. China.
- 148.Lussier, A.J., Aguiar, P.M., Michaelis, V.K., Kroeker, S., and Hawthorne, F.C. (2009) The occurrence of tetrahedrally coordinated Al and B in tourmaline: An ¹¹B and ²⁷Al MAS NMR study. *American Mineralogist*, 94, 785–792.
- 149.Lyachovich, V.V. (1954) New data on the mineralogy of the Wiluy Akhtarandite deposit. Works East-Sib. branch of the USSR Academy of Sciences, 1, 85–116.
- 150.— (1955) About new varieties of wiluite. *Mineral Zbornik of L'vov*, 9, 128–144.
- 151.Machatschki, F. (1932) Zur Formel des Vesuvian. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 81, 148–152.
- 152.Macrae, C.F., Bruno, I.J., Chisholm, J.A., Edgington, P.R., McCabe, P., Pidcock, E.,
- 153.Rodriguez-Monge, L., Taylor, R., van de Streek, J., and Wood, P.A. (2008) Mercury CSD 2.0 new features for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography*, 41, 466–470.
- 154.Malczewski, D., and Dziurawicz, M. (2015) ²²²Rn and ²²⁰Rn emanations as a function of the absorbed α -doses from select metamict minerals. *American Mineralogist*.
- 155.Manning, P.G. (1968) Optical absorption spectra of octahedrally bonded Fe³⁺ in vesuvianite. *Canadian Journal of Earth Sciences*, 5, 89–92.
- 156.Manning, P.G., and Tricker, M.J. (1975) Optical absorption and Mössbauer spectral studies of iron and titanium site-populations in vesuvianites. *The Canadian Mineralogist*, 13, 259–265.
- 157.Mikhailova, J.A., Kalashnikov, A.O., Sokharev, V.A., Pakhomovsky, Y.A., Konopleva, N.G., Yakovenchuk, V.N., Bazai, A.V., Goryainov, P.M., and Ivanyuk, G.Y. (2016) 3D mineralogical mapping of the Kovdor phoscorite–carbonatite complex (Russia). *Mineralium Deposita*, 51, 131–149.
- 158.Moiseev, M.M., Panikorovskii, T.L., Aksenov, S.M., Mazur, A.S., Mikhailova, J.A., Yakovenchuk, V.N., Bazai, A.V., Ivanyuk, G.Y., Agakhanov, A.A., Shilovskikh, V.V., and others (2019) Manaevite-(Ce), a new vesuvianite-mineral: a complex mechanisms of its hydration. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*, in press.

- 159.Momma, K., and Izumi, F. (2011) VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44, 1272–1276.
- 160.Nyunt, T.T., Theye, T., and Massonne, H.J. (2009) Na-rich vesuvianite in jadeitite of the Tawmaw jade district, northern Myanmar. *Periodico di Mineralogia*, 78, 5–18.
- 161.Ohkawa, M. (1994) Crystal chemistry and structure of vesuvianite. PhD thesis. Hiroshima.
- 162.Ohkawa, M., Yoshiasa, A., and Takeno, S. (1992) Crystal chemistry of vesuvianite: site preferences of square- pyramidal coordinated sites. *American Mineralogist*, 77, 945–953.
- 163.Ohkawa, M., Armbruster, T., and Galuskin, E.V. (2009) Structural investigation of low-symmetry vesuvianite collected from Tojyo, Hiroshima, Japan: Implications for hydrogarnet-like substitution. *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*, 104, 69–76.
- 164.Olejniczak, Z., and Żabiński, W. (1996) ²⁷Al NMR study of white vesuvianite from Piz Lunghin, Switzerland. *Mineralogia Polonica*, 27, 41–45.
- 165.Olesch, M. (1979) Natürliche und synthetische Fe-haltige Vesuviane. *Fortschritte in Mineralogie*, 57, 114–115.
- 166.Oleynikov, B.V. (1979) Geochemistry and ore genesis of platform basites, Nauka., 263 p. Novosibirsk.
- 167.Orlov, Y.L., and Martyanov, N.N. (1960) Rare earth vesuvian from the Yenisei Ridge. *Works of the Mineralogical Museum*, 11, 187–190.
- 168.Padalka, G.L. (1932) Serpentinite zone and asbestos deposits in the 2nd Vagranskaya dacha in the S. Urals. *Proceedings of the Main Geological Prospecting Directorate of the Supreme Economic Council of the USSR*, 50, 104–125.
- 169.Palache, C., and Bauer, L.H. (1931) On the occurrence of beryllium in the zinc deposits of Franklin, New Jersey. *American Mineralogist*, 15, 30–33.
- 170.Pallas, P.S. (1793) Nordische Beyträge zur physikalischen und geographischen Erd- und Volkerbeschreibung, 5-7 p. Leipzig.
- 171.Pan, Y.M., and Fleet, M.E. (1992) Mineral chemistry and geochemistry of vanadian silicates in the Hemlo gold deposit, Ontario, Canada. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 109, 511–525.
- 172.Panikorovskii, T.L., and Britvin, S.N. (2013) On the use of differential scanning calorimetry to study the structural features of organic and inorganic compounds. *SPSU*, 1–13.
- 173.Panikorovskii, T.L., Zolotarev, A.A., Krivovichev, S.V., and Antonov, A.A. (2014)

- Epitaxial intergrowths of wiluite and grossular: a single-crystal X-ray diffraction study and modular interpretation. In IMA Abstracts p. 332. Johannesburg.
174. Panikorovskii, T.L., Zolotarev, A.A.J., Krivovichev, S.V., Shilovskikh, V.V., and Bazai, A.V. (2016a) Crystal chemistry of Cu-bearing vesuvianites (“cyprine”) from Kleppan (Norway). *Zapiski RMO*, 145, 131–142.
175. Panikorovskii, T.L., Krivovichev, S.V., Zolotarev, A.A.J., and Antonov, A.A. (2016b) Crystal chemistry of low-symmetry (P4nc) vesuvianite from the Kharmandul’ Cordon (South Urals, Russia). *Zapiski RMO*, 145, 94–104.
176. Panikorovskii, T.L., Krivovichev, S.V., Yakovenchuk, V.N., Shilovskikh, V.V., and Mazur, A.S. (2016c) Crystal chemistry of Na-bearing vesuvianite from fenitized gabbroid of the Western Keivy (Kola peninsula, Russia). *Zapiski RMO*, 145, 83–95.
177. Panikorovskii, T.L., Krivovichev, S.V., Galuskin, E.V., Shilovskikh, V.V., Mazur, A.S., and Bazai, A.V. (2016d) Si-deficient, OH-substituted, boron-bearing vesuvianite from Sakha-Yakutia, Russia: a combined single-crystal, ¹H MAS-NMR and IR spectroscopic study. *European Journal of Mineralogy*, 28, 931–941.
178. Panikorovskii, T.L., Chukanov, N.V., Aksenov, S.M., Mazur, A.S., Avdontseva, E.Y., Shilovskikh, V.V., and Krivovichev, S.V. (2017a) Alumovesuvianite, Ca₁₉Al(Al,Mg)₁₂Si₁₈O₆₉(OH)₉, a new vesuvianite-group member from the Jeffrey mine, asbestos, Estrie region, Québec, Canada. *Mineralogy and Petrology*, 111, 833–842.
179. Panikorovskii, T.L., Shilovskikh, V.V., Avdontseva, E.Y., Zolotarev, A.A., Pekov, I.V., Britvin, S.N., Hålenius, U., and Krivovichev, S.V. (2017b) Cyprine, Ca₁₉Cu₂₊(Al,Mg,Mn)₁₂Si₁₈O₆₉(OH)₉, a new vesuvianite-group mineral from the Wessels mine, South Africa. *European Journal of Mineralogy*, 29, 295–306.
180. Panikorovskii, T.L., Shilovskikh, V.V., Avdontseva, E.Y., Zolotarev, A.A., Karpenko, V.Y., Mazur, A.S., Yakovenchuk, V.N., Bazai, A.V., Krivovichev, S.V., and Pekov, I.V. (2017c) Magnesiovesuvianite, Ca₁₉Mg(Al,Mg)₁₂Si₁₈O₆₉(OH)₉, a new vesuvianite-group mineral. *Journal of Geosciences (Czech Republic)*, 62, 25–36.
181. Panikorovskii, T.L., Yakovenchuk, V.N., Ivanyuk, G.Y., and Krivovichev, S.V. (2017d) Structural evolution of the vesuvian from the skarns of the Kovdor massif (Kola Peninsula). *Trudy FNS*, 149–150.
182. Panikorovskii, T.L., Chukanov, N.V., Rusakov, V.S., Shilovskikh, V.V., Mazur, A.S., Balassone, G., Ivanyuk, G.Y., and Krivovichev, S.V. (2017e) Vesuvianite from the Somma-Vesuvius Complex: New Data and Revised Formula. *Minerals*, 7, 248.
183. Panikorovskii, T.L., Mazur, A.S., Bazai, A.V., Shilovskikh, V.V., Galuskin, E.V., Chukanov, N.V., Rusakov, V.S., Zhukov, Y.M., Avdontseva, E.Y., Aksenov, S.M., and

- others (2017f) X-ray diffraction and spectroscopic study of wiluite: implications for the vesuvianite-group nomenclature. *Physics and Chemistry of Minerals*, 44, 577–593.
184. Pavese, A., Prencipe, M., Tribaudino, M., and Aagaard, S.S. (1998) X-ray and neutron single-crystal study of P4/n vesuvianite. *The Canadian Mineralogist*, 36, 1029–1037.
185. Phillips, B.L., Allen, F.M., and Kirkpatrick, R.J. (1987) High-resolution solid-state ^{27}Al NMR spectroscopy of Mg-rich vesuvianite. *American Mineralogist*, 72, 90–94.
186. Platonov, A.N., Taran, M.N., and Macuk, S.S. (1993) Optical Spectra of Cr^{3+} in Vesuvianite. *Mineralogical Magazine*, 15, 55–59.
187. Platonov, A.N., Źabiński, W., and Sachanbiński, M. (1995) Optical absorption spectra of Mn^{3+} ions in vesuvianites from Lower Silesia, Poland. *European Journal of Mineralogy*, 7, 1345–1352.
188. Prendel, R.O. (1887) About wiluite. *Proc Imperial St.-Petersburg Mineral Soc*, 2, 48–62.
189. Putz, H., and Brandenburg, K. (2014) *Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization*. Kreuzherrenstr, 102, 53227 Bonn, Germany.
190. Rivas-Mercury, J.M., Pena, P., de Aza, A.H., and Turrillas, X. (2008) Dehydration of $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_y(\text{OH})_{4(3-y)}$ ($0 < y < 0.176$) studied by neutron thermodiffraction. *Journal of the European Ceramic Society*, 28, 1737–1748.
191. Romer, R.L. (1992) Vesuvianite-new tool for the U-Pb dating of skarn ore deposits. *Mineralogy and Petrology*, 46, 331–341.
192. Rucklidge, J.C., Kocman, V., Whitlow, S.H., and Gabe, E.J. (1975) The crystal structures of three Canadian vesuvianites. *The Canadian Mineralogist*, 13, 15–21.
193. Rusakov, V.S., Kovalchuk, R.V., Borovikova, E.Y., and Kurazhkovskaya, V.. (2006) State of iron atoms in high vesuvianites according to Mössbauer spectroscopy data. *Zapiski RMO*, 135, 91–100.
194. Seregin, M.V. (2001) Petrology of iron ore and phlogopite deposits of the Kovdor massif. PhD thesis.
195. Shannon, E.V. (1922) Note on the cyprine from Franklin Furnace, New Jersey. *American Mineralogist*, 7, 140–142.
196. Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32, 751–767.
197. Sheldrick, G.M. (2008) A short history of SHELX. *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, 64, 112–122.
198. Singh, P.S., Bastow, T., and Trigg, M. (2005) Structural studies of geopolymers by ^{29}Si and ^{27}Al MAS-NMR. *Journal of Materials Science*, 40, 3951–3961.
199. Sjögren, H. (1895) Analyser pa tvenne vesuvian-varieter och vesuvianens kemiska

- constitution I allmänhet. Geol. för. I Stockholm Forhandlingar, 17, 267–271.
200. Spiridonov, E.M., Ladygin, V.M., Simonov, O.N., Anastasenko, G.F., and Stepanov, V.K. (2000) Metavolcanites of the zeolite and prenite-pumpelliite facies of the trap formation of the Norilsk region of the Siberian platform., 212 p.
201. Stalder, H.A., and Aufdenblatten, M. (1995) Granat (Grossular) aus dem Täschental VS. Schweizer Strahler, 10, 267–279.
202. Strunz, H., and Nickel, E.H. (2001) Mineralogical Tables, 870 p. Schweizerbart, Stuttgart.
203. Tanaka, T., Akizuki, M., and Kudoh, Y. (2002) Optical properties and crystal structure of triclinic growth sectors in vesuvianite. Mineralogical Magazine, 66, 261–274.
204. Tricker, M.J., and Manning, P.G. (1979) Can electron exchange processes in vesuvianites be detected by Mössbauer spectroscopy? Journal de Physique, 40, 477–479.
205. Tricker, M.J., Vaishnava, P.P., and Manning, P.G. (1981) ^{57}Fe Mössbauer spectroscopic studies of electron-hopping processes in vesuvianites. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 43, 1169–1174.
206. Trommsdorff, V. (1968) Mineralreaktionen mit Wollastonit und Vesuvian in einem Kalksilikattfels der alpinen Disthenzone (Claro, Tessin). Schweiz. miner. petrogr. Mitt., 48, 655–666.
207. Valley, J.W., Peacor, D.R., Bowman, J.R., Essene, E.J., and Allard, M.J. (1985) Crystal chemistry of a Mg-vesuvianite and implications of phase equilibria in the system $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O-CO}_2$. Journal of Metamorphic Geology, 3, 137–153.
208. Veblen, D.R., and Wiechmann, M.J. (1991) Domain structure of a low-symmetry vesuvianite from Crestmore, California. American Mineralogist, 76, 397–404.
209. Vogel, I.H. (1887) Über die chem. Zusammensetzung des vesuvians. Dissertation. Göttingen.
210. Wang, C., Fan, Q., Gao, Z., Li, Y., and Wang, X. (2015) Macroporous cement concrete capable of adsorbing carbon dioxide and its preparation method. China.
211. Warren, B.E., and Modell, D.I. (1931) The Structure of Vesuvianite $\text{Ca}_{10}\text{Al}_4(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_9\text{O}_{34}(\text{OH})_4$. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 78, 422–432.
212. Weibull, M. (1896) I. Studien über Vesuvian. Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials, 25, 1–37. Werner, A.G. (1795) Über vesuvian. Klaproth Beiträge, 1, 34.
213. Wherry, E.T., and Chapin, W.H. (1908) DETERMINATION OF BORIC ACID IN INSOLUBLE SILICATES. Journal of the American Chemical Society, 30, 1687–1701.
214. Willcott, M.R. (2009) MestRe Nova MestRe Nova . Mestrelab Research S.L. Feliciano

- Barrera 9B, Bajo, 15706 Santiago de Compostela, Spain. <http://www.mestrelab.com>. See Web site for pricing information. *Journal of the American Chemical Society*, 131, 13180–13180.
215. Xiaoyan, T., Suyu, W., Yang, Y., Ran, T., Yunv, D., Dan, A., and Li, L. (2015) Removal of six phthalic acid esters (PAEs) from domestic sewage by constructed wetlands. *Chemical Engineering Journal*, 275, 198–205.
216. Xu, J., Li, G., Fan, G., Ge, X., Zhu, X., and Shen, G. (2017) Hongheite, IMA 2017-027. CNMNC Newsletter No. 39, October 2017, page 1283. *Mineralogical Magazine*, 81, 1279–1286.
217. Xu, J., Li, G., Fan, G., Ge, X., Zhu, X., and Shen, G. (2019) Hongheite $\text{Ca}_{18}(\square, \text{Ca})_2\text{Fe}_2+\text{Al}_4(\text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Al})_8(\square, \text{B})_4\text{BSi}_{18}\text{O}_{69}(\text{O}, \text{OH})_9$: a new vesuvianite group mineral from the world-class Gejiu tin polymetallic orefield, Yunnan Province, China. *Acta Geologica Sinica*, 93, 138–146.
218. Xue, X., and Stebbins, J. (1993) ^{23}Na NMR chemical shifts and local Na coordination environments in silicate crystals, melts and glasses. *Physics and Chemistry of Minerals*, 20.
219. Yang, C. (2016) A kind of food waste disposal method and apparatus. China.
220. Yesinowski, J.P., Rossman, G.R., and Eckert, H. (1988) Characterization of hydrous species in minerals by high-speed ^1H MAS-NMR. *Journal of the American Chemical Society*, 110, 1367–1375.
221. Yoshiasa, A., and Matsumoto, T. (1986) The crystal structure of vesuvianite from Nakatatsu mine: reinvestigation of the cation site-population and of the hydroxyl groups. *Mineralogical Journal*, 13, 1–12.
222. Żabiński, W., Waclawska, I., and Paluszkiwicz, C. (1996) Thermal decomposition of vesuvianite. *Journal of Thermal Analysis*, 46, 1437–1447.
223. Zakaznova-Herzog, V.P., Nesbitt, H.W., Bancroft, G.M., and Tse, J.S. (2008) Characterization of leached layers on olivine and pyroxenes using high-resolution XPS and density functional calculations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 69–86.
224. Zepharowich, V.V. (1864) *Krystallographische Studien über den Idokras*, 6–134 p. *Sitzungsber, Wien*.
225. Zhou, B., Sherriff, B.L., Hartman, J.S., and Wu, G. (2007) ^{27}Al and ^{23}Na NMR spectroscopy and structural modeling of aluminofluoride minerals. *American Mineralogist*, 92, 34–43.
226. Zhukov, S.I., Stupnikova, N.I., and Pavlenko, A.S. (1961) The absolute age of intrusions of the East-Tuva region and the Yenisei Ridge. *Geokhimia*, 7, 547–560.

Appendix 1. Structural complexity of VGM for *P4/nnc*, *P4/n* and *P4nc* modifications.

Sample	Atom number (v)	I _G (bit/atom)	I _{G,Total} (bit/cell)
Alumovesuvianite	274	5.244	1436.861
banat_nnc	284	4.389	1246.528
crust_on_wil_nnc	256	4.188	1072.000
Lager_1999_p4nnc	276	4.311	1189.953
mo_ves_ree_2_0m_n	270	5.255	1418.740
razsheplenie(wil_bereg)_nnc	298	4.427	1319.312
ves_ahm(2)(28975)-n	256	5.141	1316.000
ves_ahm(2)(28975)-nnc	258	4.221	1088.897
Ves_ak_chag_p4n	260	5.192	1349.816
Ves_ak_chag_p4nc	274	5.200	1424.861
Ves_ak_chag-without_H	256	5.094	1304.000
ves_alain_zanzo-thel(13988)-n	256	5.141	1316.000
ves_alain_zanzo-thel(13988)-nnc	258	4.221	1088.897
ves_an_bazh(cr)2 (2)-nnc	258	4.221	1088.897
ves_an_bazh(cr)2-n	254	5.115	1299.126
ves_asbestos(70026)_n	258	5.166	1332.897
ves_asbestos(70026)-nc	256	5.094	1304.000
ves_at_koy_xcal_nnc	256	4.188	1072.000
ves_azegous-2(67495)_n	256	5.141	1316.000
ves_azegous-2(67495)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_barb(23700)_n	256	5.141	1316.000
ves_barb(23700)_nc	258	5.120	1320.897
ves_barb_new(23700)_n	256	5.141	1316.000
ves_barb_new(23700)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_bazh(79479)_n	256	5.141	1316.000
ves_bazh(79479)_nc	254	5.067	1287.126
ves_bazh(79479)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_bazh(antonov)_n	256	5.141	1316.000
ves_bazh(antonov)-nc	266	5.161	1372.705
ves_bazh(antonov)-nnc	258	4.221	1088.897
ves_bazh_new(79478)_n	256	5.141	1316.000
ves_bazh_new(79478)_nc	254	5.067	1287.126
ves_bazh_new(79478)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_bellecombe(79621)_n	254	5.115	1299.126
ves_bellecombe(79621)_nc	272	5.176	1407.790
ves_bellecombe(79621)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_blag(7_1 spuck)_nnc	268	4.320	1157.712
Ves_blag_n	266	5.206	1384.705
ves_blag_nnc	268	4.320	1157.712
ves_blag2_nnc	266	4.288	1140.705
ves_br_ptk_0m_nnc	256	4.188	1072.000
ves_collo_di_palom_nnc	282	4.359	1229.353

ves_crust(3_wiluites)_nnc	260	4.253	1105.816
ves_crust_on_wil_nnc	292	4.395	1283.429
ves_cyp(nor_fersmana)2_nnc	264	4.257	1123.720
Ves_cyp__mg_nc	270	5.210	1406.740
ves_cyp_mg_n	258	5.166	1332.897
ves_cyp_mn_n	254	5.115	1299.126
ves_erem_n	256	5.141	1316.000
ves_erem_nc	256	5.094	1304.000
ves_erem_nnc	258	4.221	1088.897
ves_F(fluorvesuvianite)_n	256	5.141	1316.000
ves_F(fluorvesuvianite)_nc	258	5.120	1320.897
ves_F(fluorvesuvianite)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_Falza(56-3067)_nnc	266	4.288	1140.705
ves_frag_el_ma(70024)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_frugard(13973)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_gazlov(31902)_n	256	5.141	1316.000
ves_gazlov(31902)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_georgetown(51073)_n	254	5.115	1299.126
ves_georgetown(51073)_nc	272	5.176	1407.790
ves_georgetown(51073)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_gl(eger)14687_nnc	256	4.188	1072.000
ves_gl(svetovody)_n	254	5.115	1299.126
ves_gl(svetovody)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_gl(vapenna jesenik)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_gl_birhin(yellow)_n	266	5.206	1384.705
ves_gl_birhin(yellow)_nc	264	5.135	1355.720
ves_gl_birhin_new_n	266	5.206	1384.705
ves_gl_birhin_new_nnc	268	4.320	1157.712
ves_gl_doveren_new_nc	266	5.161	1372.705
ves_gl_irkutsk-dark_nnc	266	4.288	1140.705
ves_gl_landfall_nnc	284	4.389	1246.528
ves_gl_sludyanka_nnc	264	4.257	1123.720
ves_gl_stara_kamenica_n	256	5.141	1316.000
ves_gl_will_auto_zone-yellow_n	280	5.258	1472.199
ves_gl_will_auto_zone-yellow_nc	272	5.176	1407.790
ves_gl_will_auto_zone-yellow_nnc	268	4.320	1157.712
ves_gl_yellow(iordanov)_nc	272	5.176	1407.790
ves_gl_yellow(iordanov)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_gtl(husha_gol)_nnc	260	4.253	1105.816
ves_gtl(husha_gol)_n	254	5.115	1299.126
ves_guan_sea(58654)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_gukun(16908)_nnc	282	4.359	1229.353
ves_gulshad(43180)_nnc	268	4.320	1157.712
Ves_haslan(15978)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_hessen(51056)_nnc	256	4.188	1072.000

ves_igul(43974)_n	254	5.115	1299.126
ves_Jandrik(29112)_nnc	264	4.257	1123.720
ves_jef(big-lil)_n	256	5.141	1316.000
ves_kar(21155)_n	274	5.244	1436.861
ves_kar_0m_sx_nc	272	5.176	1407.790
ves_ked(41304)_n	264	5.181	1367.720
ves_ked(41304)_nnc	268	4.320	1157.712
ves_kedabek(41323)_nnc	258	4.221	1088.897
ves_keyvy(707)_nnc	256	4.188	1072.000
ves_keyvy_nnc	256	4.188	1072.000
ves_keyvy-976_nnc	256	4.188	1072.000
ves_khewza(65273)_n	256	5.141	1316.000
ves_kimito (13985)_nnc	264	4.257	1123.720
ves_kluchev(27952)_nc	272	5.176	1407.790
ves_korev(1557)_n	256	5.141	1316.000
ves_kov_ree-last2_nnc	268	4.320	1157.712
ves_kov-new(yakovencuk)_nc	272	5.176	1407.790
ves_pk_kov_REE_n	264	5.181	1367.720
ves_pk_kov_REE_new_n	264	5.181	1367.720
Ves_pk_kov_REE-last1_nnc	268	4.320	1157.712
ves_razshepleny_nnc	276	4.326	1193.953
ves_templeton(31413)_nnc	264	4.257	1123.720
ves_wil2(xcal)_n	282	5.281	1489.353
ves_will_auto_225-19594_n	280	5.258	1472.199
ves_will_auto_GV-7_nnc	268	4.320	1157.712
ves_will_auto_nnc	284	4.389	1246.528
ves_will_GV-8_nnc	268	4.320	1157.712
ves-wil_mother2(Mo-SN)_nnc	284	4.389	1246.528
white_crust_nnc	292	4.395	1283.429
will_auto-225-19594_n	272	5.220	1419.790
wiluite-1_nnc	284	4.389	1246.528

Appendix 2. VGM samples and occurrence.

Locality	Museum number	Composition	Structure	Source	Remarks
Kristiansand, Vest-Agder (Norway)	13975	+	+	Fersman Museum	
Titovskoe locality, Tas-Khayakhtakh, Yakutia (Russia)	68750	+	+	Fersman Museum	
Savvateevo, East Transbaikalia (Russia)	57348	+	+	Fersman Museum	
Østerbø, Vest-Agder, Aurland (Norway)	67940	+	+	Fersman Museum	
Kemiö Island (Finland)	29112	+	+	Fersman Museum	
Gukunvara (Finland)	16908	+	+	Fersman Museum	
Myrseter area, Drammen, Buskerud (Norway)	60211	+	+	Fersman Museum	
Frugård, Mäntsälä, Etelä-Suomen Lääni, (Finland)	13973	+	+	Fersman Museum	
Bensheim, Hesse (Germany)	51056	+	+	Fersman Museum	
Vesuvio, Somma-Vesuvius Complex, Naples Province (Italy)	5228	+	+	Fersman Museum	
Maderanertal valley, Uri, (Switzerland)	27726	+	+	Fersman Museum	
Monte Rosa massif, Valais (Switzerland)	31407	+	+	Fersman Museum	
Maderanertal valley, Uri, (Switzerland)	27727			Fersman Museum	
Bellecombe, Châtillon (Italy)	79621	+	+	Fersman Museum	
Vesuvio, Somma-Vesuvius Complex, Naples Province (Italy)	27837	+	+	Fersman Museum	
Ala di Stura, Lanzo Valleys, Piedmont (Italy)	13988	+	+	Fersman Museum	
Collo di Palombaia, Elba Island, Tuscany (Italy)	28920	+	+	Fersman Museum	
Varaita Valley, Piedmont (Italy)	13963	+	+	Fersman Museum	
Vesuvio, Somma-Vesuvius Complex, Naples Province (Italy)	27844	+	+	Fersman Museum	
Eger, Karlovy Vary Region (Czech Republic)	15978	+	+	Fersman Museum	
Canzoccoli Quarry, Predazzo, Fiemme Valley (Italy)	27728	+	+	Fersman Museum	

Monzoni, Predazzo (Italy)	7359	+	+	Fersman Museum	
Loyane (Macedonia)	60294	+	+	Fersman Museum	Magnesiovesuvia nite (holotype)
Loyane (Macedonia)	59783	+	+	Fersman Museum	
Jeffrey mine, Asbestos (Canada)	70026	+	+	Fersman Museum	
Templeton, Québec (Canada)	31413	+	+	Fersman Museum	
Obira mine, Oyta prefecture, (Japan)	54541	+	+	Fersman Museum	
Huo Xiang, Huangshi Prefecture, Hubei Province (China)	58654		+	Fersman Museum	
Frag el Ma, Marrakech-Safi Region (Marocco)	70024	+	+	Fersman Museum	
Rila Mt., Urdine Ezera, Kyustendil (Bulgaria)	77291	+	+	Fersman Museum	
Banat Mts., Caraş-Severin (Romania)	51109	+		Fersman Museum	
Kosmet, Kosovo (Serbia)	55211	+	+	Fersman Museum	
Azegour Mine, Souss-Massa Region (Marocco)	67495	+	+	Fersman Museum	
Kluchevskii mine, Monetnaya Dacha, Middle Urals (Russia)	55291	+	+	Fersman Museum	
Siegel lode, Georgetown, California (USA)	51073	+	+	Fersman Museum	
Banat Mts., Caraş-Severin (Romania)	51108	+	+	Fersman Museum	
Loyane (Macedonia)	60295	+	+	Fersman Museum	
Gökum limestone quarry, Uppland (Sweden)	13967	+	+	Fersman Museum	
Fassa Valley, Trentino-Alto Adige (Italy)	51110	+		Fersman Museum	check
Li-Uenthal (?), Tirol (Switzerland)	51085	+	+	Fersman Museum	
Hazlov, Karlovy Vary Region (Czech Republic)	61902	+	+	Fersman Museum	
Kemiö Island (Finland)	13985	+	+	Fersman Museum	
Oravița Skarns, Banat Mts, Caraş-Severin (Romania)	5136	+	+	Fersman Museum	
Kluchevskii mine, Monetnaya Dacha, Middle Urals (Russia)	27952	+	+	Fersman Museum	

Ulug-Tanzek, Sangilen, Tuva (Russia)		+	+	Karpenko V.Yu.	
Vesuvio, Somma-Vesuvius Complex, Naples Province (Italy)	51062	+	+	Fersman Museum	
Polyakovskii mine, South Urals (Russia)	26478	+	+	Fersman Museum	
Mt. Rila, Urdine Ezera, Kyustendil (Bulgaria)	77291	+	+	Fersman Museum	
Kristiansand, Vest-Agder (Norway)	14001	+	+	Fersman Museum	
Lopan gorge, Transcaucasia (South Osetia)	33623	+	+	Fersman Museum	
Kedabek, Magara, (Azerbaijan)	41323	+	+	Fersman Museum	
Lupikko, Karelia (Russia)	54594		+	Fersman Museum	
Sakharjok massif, Keivy, Kola Peninsula (Russia)	50578	+	+	Fersman Museum	
Nizhne-Isetskaya dacha, Middle Urals (Russia)	33530	+	+	Fersman Museum	
Asbestovkaya Kop', Govorukhinskiy razres, Korevo, Middle Urals (Russia)	23675	+	+	Fersman Museum	
Asbestovkaya Kop', Govorukhinskiy razres, Korevo, Middle Urals (Russia)	1557	+	+	Fersman Museum	
Kedabek, Magara, (Azerbaijan)	41304	+	+	Fersman Museum	
N. Kommercheskii mine, Blagodat' Mt., Middle Urals (Russia)	50624		+	Fersman Museum	
Barbotova Yama, Shishimskie Mts, South Urals (Russia)	23700	+	+	Fersman Museum	
Leykhtenbergitovaya kop', Shishimskiye Mts. South Urals (Russia)	9518	+	+	Fersman Museum	
Akhmatovskaya kop', South Urals (Russia)	27720	+	+	Fersman Museum	
Lyangar, Nurata (Uzbekistan)	40409	+	+	Fersman Museum	
Igikul', Ilmenskii park, South Urals (Russia)	43974	+	+	Fersman Museum	
Bazhenovskoe deposit, Middle Urals (Russia)	79478	+	+	Fersman Museum	
Sierra de la Cruz, Coahuila, Coahuila (Mexico)	81432	+		Fersman Museum	reshoot, small mosaic crystals
Hindubagh, Balochistan (Pakistan)	65272	+	+	Fersman Museum	no vesuvianite

Rila Mt., Urdine Ezera, Kyustendil (Bulgaria)	73599	+	+	Fersman Museum	
Monetnaya Dacha, Middle Urals (Russia)	17344	+	+	Fersman Museum	
Khewra, Punjab Region, Jhelum District (Pakistan)	65273	+	+	Fersman Museum	
Kristiansand, Vest-Agder (Norway)	15377	+	+	Fersman Museum	
Dahu Unur, Tuva (Russia)	62632	+		Fersman Museum	metamict
Dahu Unur, Tuva (Russia)	64248	+		Fersman Museum	metamict
Dahu Unur, Tuva (Russia)	61060	+		Fersman Museum	metamict
Monetnaya Dacha, Middle Urals (Russia)	17342	+	+	Fersman Museum	
Dahu Unur, Tuva (Russia)	61501			Fersman Museum	metamict
N. Kommercheskii mine, Blagodat' Mt., Middle Urals (Russia)	50625	+	+	Fersman Museum	
Akhmatovskaya kop', South Urals (Russia)	28975	+	+	Fersman Museum	
Eremeevkaya kop', Nyazemskie Mts., South Urals, (Russia)	18983	+	+	Fersman Museum	
Berezovkaya dacha, Middle Urals (Russia)	14258	+		Fersman Museum	garnet
Gul'shad, Northern Balkhash (Kazakhstan)	43180	+	+	Fersman Museum	
Ak-Chagyl, Northern Balkhash (Kazakhstan)	38476	+	+	Fersman Museum	
Asbestovkaya Kop', Govorukhinskiy razres, Korevo, Middle Urals (Russia)	23677	+	+	Fersman Museum	
Bazhenovskoe deposit, Middle Urals (Russia)	80010			Fersman Museum	diopside
Bazhenovskoe deposit, Middle Urals (Russia)	79479	+	+	Fersman Museum	
Nyazemskie Mts., South Urals (Russia)	67964	+	+	Fersman Museum	
Nikolae-Maximilyanovkaya kop', Nyazemskie Mts. South Urals (Russia)	67560	+	+	Fersman Museum	
Polyakovkiy mine, South Urals (Russia)	32801	+	+	Fersman Museum	
Karmankul'skiy cordon, South Urals (Russia)	21155	+	+	Fersman Museum	
Nyazemskie Mts. South Urals (Russia)	11805	+	+	Fersman Museum	

Sakharjok massif, Keivy, Kola Peninsula (Russia)	976	+		Bel'kov Museum	
Sakharjok massif, Keivy, Kola Peninsula (Russia)	707	+	+	Bel'kov Museum	
Alchuri, Shigar Valley (Pakistan)		+	+	Chukanov N.V.	
Wessels mine, Kalahari (RSA)		+	+	Pekov I.V.	Cyprine (Mn-zone)
Wessels mine, Kalahari (RSA)		+	+	Pekov I.V.	Cyprine, holotype
Lupikko, Karelia (Russia)			+	Britvin S.N.	
Lupikko, Karelia (Russia)	189/12409	+	+	SPSU Museum	
Lupikko, Karelia (Russia)		+	+	Yakovenchuk V.N.	fluorvesuvianite (holotype)
Bazhenovskoe deposit, Middle Urals (Russia)		+	+	Agakhanov A.A.	
Mica Pit, Kovdor massif, Kola Peninsula (Russia)		+	+	Agakhanov A.A.	
Hirata outcrop, Kushiro area, Hiroshima prefecture (Japan)		+		Pekov I.V.	Pseudomorphs after vesuvianite
Mica Pit, Kovdor massif, Kola Peninsula (Russia)		+	+	Yakovenchuk V.N.	
Wiluy River, Yakutia (Russia)		+	+	SPSU Museum	
Koytezek, Pamir (Tajikistan)			+	Agakhanov A.A.	
Wiluy River, Yakutia (Russia)		+	+	Barkhudarov G.V.	
Jeffrey mine, Asbestos (Canada)		+	+	Pekov I.V.	
Lupikko, Karelia (Russia)		+	+	Pekov I.V.	
Bazhenovskoe deposit, Middle Urals (Russia)		+	+	Pekov I.V.	
Bazhenovskoe deposit, Middle Urals (Russia)		+	+	Antonov A.A.	
Bazhenovskoe deposit, Middle Urals (Russia)		+	+	Antonov A.A.	
Monetnaya Dacha, Middle Urals (Russia)	186/12298	+	+	SPSU Museum	
Akhmatovskaya kop', South Urals (Russia)	198/14298	+	+	SPSU Museum	
Kristiansand, Vest-Agder (Norway)		+	+	SPSU Museum	
Øvstebø, Kleppan, Telemark (Norway)	171/11184	+	+	SPSU Museum	
Wiluy River, Yakutia (Russia)	202/14107	+	+	SPSU Museum	
Karmankul'skiy cordon, South Urals (Russia)	178/11282	+	+	SPSU Museum	

Shishimskaya kop', Shishimskie Mts., South Urals (Russia)	180/122 92	+	+	SPSU Museum	
Ak-Chagyl, Northern Balkhash (Kazakhstan)	196/141 01	+	+	SPSU Museum	
Jeffrey mine, Asbestos (Canada)		+	+	Chukanov N.V.	Alumovesuvianite, holotype
Piliola (Finland)			+	Belogub E.V.	
Kombat Mine, Grootfontein district, Otjozondjupa region, (Namibia)		+	+	Chukanov N.V.	Milanriederite (holotype)
Lekhoylinsky, Voykar- Synyinsky massif, Polar Urals		+	+	Erokhin Yu.V.	
Yulia deposit, Khakassia (Russia)	21370	+	+	Fersman Museum	
Monzoni, Predazzo (Italy)	56-3057	+	+	SPSU Museum	
Mica Pit, Kovdor massif, Kola Peninsula (Russia)		+	+	Moiseev M.M.	Manaevite-Ce (holotype)
Mica Pit, Kovdor massif, Kola Peninsula (Russia)		+	+	Yakovenchuk V.N.	(REE)
Mica Pit, Kovdor massif, Kola Peninsula (Russia)		+	+	Yakovenchuk V.N.	(REE)
Mica Pit, Kovdor massif, Kola Peninsula (Russia)		+	+	Yakovenchuk V.N.	(REE)
Mica Pit, Kovdor massif, Kola Peninsula (Russia)		+	+	Yakovenchuk V.N.	(REE)
Mica Pit, Kovdor massif, Kola Peninsula (Russia)		+	+	Yakovenchuk V.N.	(REE)
Wiluy River, Yakutia (Russia)		+	+	Galuskin E.V.	
Landfall, Drammen, Buskerud (Norway)		+	+	Galuskin E.V.	
Tas-Khayakhtakh, Yakutia (Russia)		+	+	Galuskin E.V.	Light conductors
Bazhenovskoe deposit, Middle Urals (Russia)		+	+	Galuskin E.V.	
Wiluy River, Yakutia (Russia)		+	+	Galuskin E.V.	
Birhin massif, South Syberia (Russia)		+	+	Galuskin E.V.	
Naslawice, Dolnośląskie (Poland)	wniz/m/ 10/2b	+		Silesian Univ. Museum	
Wiluy River, Yakutia (Russia)		+		Galuskin E.V.	(crust)
Husha-Gol, East Sayan (Russia)		+	+	Galuskina I.O.	

Bazhenovskoe deposit, Middle Urals (Russia)		+	+	Galuskin E.V.	
Yoko-Dovyren, Northern Baikal (Russia)		+	+	Galuskin E.V.	
Naslawice, Dolnośląskie (Poland)		+		Galuskin E.V.	
Yoko-Dovyren, Northern Baikal (Russia)			+	Galuskin E.V.	
Ilchir, Sayan (Russia)		+		Galuskina I.O.	
Naslawice, Dolnośląskie (Poland)		+		Galuskin E.V.	
Husha-Gol, East Sayan (Russia)		+	+	Galuskina I.O.	
Stara Kamienica, Sudety (Poland)		+		Szełęg E.	
N'Chwaning III, Kuruman, Northern Cape (RSA)		+	+	Galuskin E.V.	
Wiluy River, Yakutia (Russia)		+	+	Galuskin E.V.	
Naslawice, Dolnośląskie (Poland)		+	+	Galuskin E.V.	
Wiluy River, Yakutia (Russia)		+	+	Galuskin E.V.	Si-deficient crust
Wiluy River, Yakutia (Russia)				Galuskin E.V.	Si-deficient crust
Jordanów, Dolnośląskie (Poland)	IV-4389	+		Silesian Univ. Museum	
Vapenna, Jeseník, Sudety (Czech Republic)	14688	+	+	Silesian Univ. Museum	
Eger, Karlovy Vary Region (Czech Republic)	14687	+	+	Silesian Univ. Museum	
Naslawice, Dolnośląskie (Poland)		+		Galuskin E.V.	
Slyudyanka, Baikal (Russia)		+	+	Reznitskii L.Z.	light
Slyudyanka, Baikal (Russia)		+	+	Reznitskii L.Z.	dark

Appendix 3.1. List of localities, locality type, mineral association, short description and size of the VGM crystals studied in this paper.

Locality	Paragenesis	Samples number	Mineral assemblage	Description	Crystal size (mm)
Jeffrey mine, Canada	Rodingite	3	Diopside, grossular, prehnite	Translucent, greenish, pink well shaped prismatic crystals	4×4×8
Tuydo, Macedonia	Rodingite	2	Diopside, grossular, prehnite, magnesiochromite	Translucent needle-like crystals or spherulites	0.1×0.1×9
Naslawice, Poland	Rodingite	2	Diopside, grossular, clinozoisite, prehnite, pumpellyite-Mg, tremolite, hydrogrossular, chlorite, actinolite	Aggregates of prismatic pink crystals	2×2×3.5
Kovdor, Russia	Skarnoid	4	Pargasite, biotite, nepheline, andradite	Green fine-grained mass	2×2
Kovdor, Russia	Hydrothermally altered skarnoid	10	Calcite, grossular, pyroaurite-3R, scolecite, pectolite, diopside, sphalerite	Apple green and brown crystals with hatching on the prisms	9×9×16
Akhmatovskaya Kop', Russia	Rodingite	4	Grossular, diopside, klnochlor, titanite, ludwigite	Olive-green with brownish titanite zones of prism crystals	12×12×17
Ak-Chagyl, Kazakhstan	Skarn	1	Epidote, wollastonite, andradite, actinolite, pargasite, malachite	Large (5-10 cm) grayish-green spherulites coated with malachite	4×4×30
Alain Zanzo Thel, Italy	Rodingite	1	Antigorite, clinocllore	Brown prismatic crystals	4×4×8
Azegous, Marocco		3			
Banat, Romania	Skarn	8	Wollastonite, calcite, grossular	Well-shaped large green crystals of pyramidal habit (1-2 cm)	15×15×25
Barbotova Yama, Russia	Rodingite	2	Diopside, grossular, prehnite	Short prismatic green crystals with grossular inclusions	5×5×7

d'Aosta Valley, Italy	Contact zone of greenschist and limestone	2	Chlorite, grossular	Green well faceted prismatic crystals	4×4×8
Koytezek, Tajikistan	Skarn	1	Calcite, wollastonite	Large brown crystals of wiluite-like prismatic habit (up to 2-3 cm)	14×14×25
Bazhenovskoe, Russia	Rodingite	8	Calcite, prehnite, grossular, clinoclhorine, hydrotalcite, diopside	Well-shaped elongated prismatic green crystals	6×6×22
Blagodat', Russia	Skarn	2	Grossular-andradite, wollastonite	Coarse-grained brown intergrowths with garnet	5×5
Pitkaranta, Russia	Skarn	2	Calcite	Brown short-prismatic sectorial crystals	5×5×17
Pitkaranta, Russia	Hydrothermally altered skarn	1	Diopside, clinocllore, sphalerite	Needle radial-radiant aggregates of transparent crystals	0.4×0.4×12
Collo di Palombio, Italy	Hornfel	1	Grossular, amphibole, plagioclase, scapolite	Large marsh-green grain in rock	12×12×15
Kleppan, Norway	Skarn	3	Piedmontite, scheelite, calcite, zoisite, albite, tremolite	Coarse-grained blue mass in plagioclase	5×5×7
Wessels, RSA	Low-temperature hydrothermal veins	2	Henritermierite, apatite, calcite, andradite	Large intergrowths of prismatic red crystals	12×12×16
Dahu Unur, Russia	Skarn	6	Nepheline, biotite, andradite, hastingsite, feldspar, calcite	Giant prismatic black crystals in nepheline	40×40×60
Hazlov, Czech Republic	Skarn	4	Epidote, diopside, calcite, grossular, tremolite, wollastonite	Large short-prismatic green crystals	14×14×17
Georgeown, USA	Rodingite	1	Grossular, diopside, clinocllore, prehnite, opal	Large intergrowths of tabular crystals of bright green color	5×7×12
Birhin, Russia	Altered skarn	1	Wollastonite, fluorapatite, larnite, olivine, galuskinite, grossular, andradite	Greenish fine-grained mass	1×1×1.3

Yoko-Dovyren, Russia	Altered skarn	1	Diopside, wollastonite, dovyrenite , calcite, brucite	Fine-grained yellowish-green mass	2×2×3
Husha-Gol, Russia	Rodingite	2			
Sludyanka, Russia	Altered skarn	2	Diopside, scapolite, calcite, phlogopite, apatite	Large brown grains	15×15×25
Landfall, Sweden	Skarn	1	Calcite	Fractured dipyramidal crystals of green color	28×28×30
Tas-Khayakhtakh, Russia	Altered skarn	1	Fluorapatite, prehnite, calcite, quartz	Filamentary transparent radial aggregates	
Gukunvara, Finland	Skarn	1	Chlorite, diopside, andradite, calcite	Prismatic brown crystals in a chlorite “shirt”	7×7×12
Gulshad, Kazakhstan	Skarn	1	Epidote, calcite, andradite	Radiated marsh color aggregates	5×5×26
Hessen, Germany	Skarn	1	Wollastonite, diopside, calcite, scapolite	Dark green prismatic crystals (up to 2 cm) in calcite	14×14×30
Igukul', Russia	Rodingite	1	Grossular, diopside, clinocllore	Druse of fine-grained green vesuvian on grossularite	3×3×5
Ilchir, Russia		1			
Iordanow, Poland	Rodingite	2	Grossular, diopside, clinocllore	Well-shapedd pinkish prismatic crystals	3×3×5
Kimito, Finland	Skarn	2	Calcite, grossular, diopside	Dark green prismatic crystals in calcite	5×5×8
Karmankul'skii cordon, Russia	Rodingite	6	Grossular, magnetite, clinoclhor	Druse of multifaceted greenish-yellow crystals	4×4×7
Kedabek, Azerbaijan	Altered skarn	2	Calcite, grossular, diopside	Giant crystalline vesuvianite rock	50×50×75
Sakharyok, Russia	Fenitized gabbro	3	Nepheline, diopside, apatite, albite, phlogopite	Short-prismatic brownish yellow poikiloblasts	12×12×15
Khewra, Pakistan	Rodingite	1	Prehnite, calcite, chlorite	Druse of isometric green crystals	5×5×6
Kluchevskii mine, Russia	Rodingite	3	Uvarovite, manasseite, clinocllore, chromite, calcite	Prismatic bright green crystals with pronounced hatching on prisms	5×5×14
Korevo, Russia	Rodingite	1	Prehnite, grossular, calcite	Well faceted isometric pyramidal crystals	5×5×7

Kosmet, Serbia	Rodingite	2	Grossular, prehnite	Fragile prehnite-vesuvianite rock with transparent prismatic crystals	3×3×5
Kristiansand, Norway	Hornfel	2	Quartz, calcite, biotite	Large dark brown prismatic crystals	40×40×70
Leykhtenbergitovaya kop', Russia	Rodingite	1	Clinohlore, grossular	Green fractured crystals in "leykhtnbergite"	5×5×8
Lopanskoe, S. Osetia	Rodingite	1	Grossular, prehnite	Massive vesuvianite with druses of well-shaped green crystals along the cracks	4×4×7
Lyangar, Uzbekistan	Skarn	1	Garnet, wollastonite, diopside, calcite	Green grains in calcite-vesuvianite rock	4×4×6
Maderaner, Switzerland	Green schists	1	Clinochlore, calcite, grossular	Druses of greenish-brown short-prismatic crystals	7×7×9
Moetnaya dacha, Russia	Rodingite	4	Chromite, uvarovite, prehnite, clinohlore	Flattened bright green crystals with hatching	4×4×8
Monte-Rosa, Switzerland	Green schists	1	Clinozoisite, almandine, clinochlore, calcite, titanite	Druses of multifaceted isometric brown crystals	6×6×9
Italy	Volcanic skarn	3	Epidote, clinozoisite, grossular, andradite	Short prismatic crystals of green – greenish-brown color in voids	9×9×16
N. Istetskaya dacha, Russia	Rodingite	1	Prehnite, grossular, chlorite	Druses of small prismatic crystals	3×3×5
N'channing III, RSA	Hydrothermally altered Mn-ores	1	Henritermierite, apatite, calcite, andradite	Aggregates of differently-oriented prismatic crystals with hatching on the prisms	5×5×12
Nikolae-Maximilyanovskaya kop', Russia	Rodingite	1	Epidote, diopside, clinochlor, magnetite, ilmenite, spinel, titanite, perovskite, grossular, scapolite	Druses of green prismatic crystals over cracks	3×3×5
Nyazemskie Mts., Russia	Rodingite	1	Clinochlore, andradite	Large prismatic crystals of brown in chlorite	9×9×15
Oravica, Romania	Skarn	1	Calcite, wollastonite, diopside, epidote, muscovite	Large fissured green crystals	35×35×60

Ostebo, Norway	Skarn	1	Feldspar, zoisite, albite, tremolite, quartz	Coarse-grained mass of blue vesuvianite in plagioclase	5×5×7
Obira, Japan	Skarn	1	Tremolite, calcite, axinite	Black elongated prismatic crystals	7×7×25
Piedmont, Italy	Rodingite	1	Antigorite, actinolite	Bunches of elongated prismatic orange crystals	4×4×10
Polyakovskiy mine, Russia	Rodingite	2	Prehnite, clinohlore	Multifaced gem-quality green crystals on prehnite	6×6×9
Rila gora, Bulgaria	Skarn	2	Wollastonite, grossular, diopside, scapolite	Columnar swamp green	
Sierra de Cruces, Mexico	Skarn	1	Grossular	Giant poikiloblasts of marsh color	22×22×36
Savvateevo, Russia	Skarn	1	Actinolite, calcite, scapolite	Thick fibrous aggregates with calcite	12×12×70
Stara Kamienica, Poland	Altered skarn	1	Prehnite, clinochlore, calcite	Fractured prismatic tan crystals	8×8×15
Templtone, Canada	Skarn	2	Albite, calcite, lizardite	Зональные виллюитоподобные кристаллы	15×15×25
Alchuri, Pakistan	Alpine-cleft-type	1	Diopside, epidote, clinzoisite	Brushes of brown lamellar crystals	14×14×26
Canzocolli, Italy	Contact areole of monzonite in limestone		Calcite, grossular, epidote, gehlenite, monticellite, dolomite	Large prismatic greenish brown crystals	13×13×24
Manzoni, Italy	Contact areole of monzonite in limestone		Calcite, antigorite, epidote, wollastonite, tremolite, gehlenite, monticellite, dolomite	Large yellow dipyramidal poikiloblasts	22×22×26
Titovskoe, Russia	Skarn	1	Calcite, phlogopite, forsterite, andradite, monticellite, datolite	Large green fractured calcite mass	13×15×30
Ulug-Tanzek, Russia	Altere gabbro	1		Fractured brownish yellow crystals	9×9×16
Yulia mine, Russia	Skarn	1	Calcite, actinolite, andradite, diopside	Large short prismatic fractured zonal crystals of brown color	24×24×36

Gökum, Sweden	Skarn	1	Calcite, wollastonite, diopside, epidote, chlorite	Brown wiluite-like crystals	8×8×14
Vapenna Jessenik, Poland	Skarn	1	Diopside, calcite, grossular, epidote	Finegrained brown crystals	3×3×5
Wiluy, Russia	Altered gabbro	7	Gehlenite, hydrogrossular, calcite, apatite, diopside	Large prismatic green poikilocrystals	20×20×32
Wiluy, Russia	Low-temperature hydrothermal vein	10	Hydrogrossular, wiluite, prehnite, montmorillonite	Thin crusts and split crystals in Achtarande	0.5×10×18
Zi Uental, Switzerland	Rodingite	1	Clinohlore, grossular	Growths of brown short-prismatic crystals in chlorite	6×6×10
Shishimskaya kop', Russia	Rodingite	1	Clinochlore, prehnite, calcite, magnetite	Druses of large green prism crystals on cracks	13×13×22
Kazakhstan	Skarn	1	Pargasite, calcite	Radiated aggregates of pale green color	4×4×23
Norway	Skarn	1			
Guan See, China	Skarn	1		Larg aggregates of black columnar vesuvianite	35×35×60

Appendix 3.2.1. The chemical composition of vesuvianite samples (major components) in comparison with the composition of the vesuvianite from Vesuvius (Balassone et al. 2011)

Sample	1	2	4	5	7	8
SiO ₂	36.50	36.33	35.95	36.20	36.18	35.94
TiO ₂	–	2.36	4.12	1.18	–	1.35
Al ₂ O ₃	18.17	16.94	14.02	17.23	17.15	17.05
FeO	1.06	4.80	4.25	3.34	6.71	4.41
MnO	0.64	0.21	0.19	0.07	–	–
MgO	2.34	1.33	2.47	1.79	0.57	1.34
CaO	35.77	34.59	35.65	35.91	35.35	35.81
Na ₂ O	–	0.67	–	–	0.24	–
B ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
CuO	0.78	–	–	–	–	–
Ce ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
K ₂ O	–	–	–	–	–	–
SO ₃	–	–	–	–	–	–
BeO	–	–	–	–	–	–
H ₂ O*	1.46	1.80	2.71	1.80	1.66	1.78
F	2.66	1.95	–	1.97	2.16	1.98
Cl	–	–	–	–	0.13	–
O≡F	1.12	0.82	–	0.83	0.91	0.84
O≡Cl	–	–	–	–	0.03	–
Sum	98.26	100.16	99.36	98.66	99.21	98.82
<i>apfu</i>						
Si	18.10	18.00	17.88	17.88	17.93	17.87
Ti	–	0.88	1.54	0.44	–	0.50
Al	10.62	9.89	8.22	10.03	10.02	9.95
Fe	0.44	1.99	1.73	1.38	2.78	1.83
Mn	0.27	0.09	0.08	0.03	–	–
Mg	1.73	0.98	1.83	1.32	0.42	0.99
Ca	19.00	18.36	19.00	19.00	18.77	19.00
Na	–	0.64	–	–	0.23	–
Cu	0.32	–	–	–	–	–
H	4.83	5.94	9.00	5.93	5.50	5.90
Cl	–	–	–	–	0.11	–
F	4.17	3.06	–	3.07	3.39	3.10

1 - Ostebo, Norway (sample № 67940 MΦFM), 2 - Sakharjok, Keivy (sample № 50578 FM), 4 - Akhmatovskaya Kop', Russia (sample № 28975 FM), 5 – Rila Mt., Bulgaria (sample № 73599 FM), 7 – Ulug-tanzek, Tuva (V.Yu. Karpenko's sample), 8 - Eger, Czech (sample № 15978 FM).

*H₂O content calculated based on F+Cl+OH = 9 for samples without Si-deficite and takes into account of SiO₄ ↔ H₄O₄ substitution scheme for samples with significant degree (> 0.5 *apfu*) of Si-deficite

** H₂O content measured by TG with heating up to 1200 °C

Dash - content below detection limit.

Appendix 3.2.1 (continue)

Sample	9	11	12	13	25	26
SiO ₂	36.54	36.72	36.81	35.86	36.94	36.37
TiO ₂	–	–	–	–	0.68	1.77
Al ₂ O ₃	16.80	15.84	18.09	18.13	16.81	16.93
FeO	3.48	4.63	3.84	4.77	3.40	3.52
MnO	–	–	–	0.05	–	0.38
MgO	2.74	2.74	1.18	0.71	2.25	1.53
CaO	36.38	36.70	35.81	36.26	34.71	35.07
Na ₂ O	–	–	–	–	0.69	0.37
B ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
CuO	–	–	–	–	–	–
Ce ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
K ₂ O	–	–	–	–	0.26	–
SO ₃	–	–	–	–	–	–
BeO	–	–	–	–	–	–
H ₂ O*	2.04	2.79	1.75	2.76	1.56	1.80
F	1.34	–	2.05	–	2.42	1.95
Cl	0.38	–	–	–	0.18	–
O≡F	0.57	–	0.86	–	1.02	0.82
O≡Cl	0.09	–	–	–	0.04	–
Sum	99.04	99.42	98.67	98.54	98.84	98.87
<i>apfu</i>						
Si	17.81	17.74	18.23	17.54	18.07	18.04
Ti	–	–	–	–	0.25	0.66
Al	9.65	9.02	10.56	10.45	9.69	9.90
Fe	1.42	1.87	1.59	1.95	1.39	1.46
Mn	–	–	–	0.02	–	0.16
Mg	1.99	1.97	0.87	0.71	1.64	1.13
Ca	19.00	19.00	19.00	19.00	18.19	18.64
Na	–	–	–	–	0.65	0.36
K	–	–	–	–	0.16	–
H	6.62	9.00	5.79	9.00	5.90	5.94
F	2.07	–	3.21	–	3.75	3.06
Cl	0.31	–	–	–	0.15	–

9 – Ak-Chagyl, Kazakhstan (sample № 38476 FM), 11 - Khewra, Pakistan (sample № 65273 FM), 12 – Frag el Ma, Morocco (sample № 70024 FM), 13 – Barbotova Yama, Russia (sample № 23700 FM), 25 - Темплетон, Канада (sample № 31413 FM), 26 - Koytezek, Tajikistan обр. A.A. Agakhanov's sample).

*H₂O content calculated based on F+Cl+OH = 9 for samples without Si-deficite and takes into account of SiO₄ ↔ H₄O₄ substitution scheme for samples with significant degree (> 0.5 *apfu*) of Si-deficite

** H₂O content measured by TG with heating up to 1200 °C

Dash - content below detection limit.

Appendix 3.2.1 (continue)

Sample	28	29	30	31	32	33
SiO ₂	36.46	37.43	34.60	36.34	35.65	34.82
TiO ₂	1.28	–	5.77	1.33	2.32	0.14
Al ₂ O ₃	17.35	17.51	13.31	16.66	16.60	14.59
FeO	3.46	1.67	5.84	4.99	4.72	3.08
MnO	–	0.05	–	0.31	0.21	0.15
MgO	1.23	3.29	0.83	1.43	1.29	4.77
CaO	35.68	35.32	33.18	35.00	34.10	36.79
Na ₂ O	–	–	0.90	0.35	0.41	
B ₂ O ₃	–	–	–	–	–	1.30
CuO	–	–	–	–	–	–
SO ₃	–	1.38	–	–	–	–
BeO	–	–	–	–	–	–
H ₂ O*	1.88	2.69	2.26	1.47	1.74	4.30**
F	1.75	–	0.83	2.61	1.91	
Cl	–	–	–	–	–	0.26
O≡F	0.74		0.35	1.10	0.81	
O≡Cl						0.06
Sum	98.35	99.34	97.17	99.39	98.14	100.14
<i>apfu</i>						
Si	18.12	18.79	17.63	18.08	18.15	16.78
Ti	0.48		2.21	0.50	0.89	0.05
Al	10.16	10.36	7.99	9.77	9.96	8.29
Fe	1.44	0.70	2.49	2.08	2.01	1.24
Mn		0.02		0.13	0.09	0.06
Mg	0.91	2.46	0.63	1.06	0.98	3.43
Ca	19.00	19.00	18.11	18.66	18.60	19.00
Na			0.89	0.34	0.40	
B						1.08
S		0.52				
H	6.25	9.00	7.67	4.89	5.92	13.80
F	2.75		1.33	4.11	3.08	
Cl						0.17

28 – Hazlov, Czech (sample № 61902 FM), 29 – Manzoni, Italy (sample № 7359 FM), 30 – Alchuri, Pakistan (N.V. Chukanov's), 31 – West Keyvi (V.N. Yakovenchuk's sample), 32 – Sakharjok, Keivy (sample № 976 BM), 33 – epitaxial crust of vesuvianite from Wiluy, Russia (E.V. Galuskin's sample).

*H₂O content calculated based on F+Cl+OH = 9 for samples without Si-deficite and takes into account of SiO₄ ↔ H₄O₄ substitution scheme for samples with significant degree (> 0.5 *apfu*) of Si-deficite

** H₂O content measured by TG with heating up to 1200 °C

Dash - content below detection limit.

Appendix 3.2.1 (continue)

Sample	34	35	36	38	39	40
SiO ₂	36.37	36.56	37.13	36.67	36.70	36.89
TiO ₂	0.19	2.22	–	0.45	–	–
Al ₂ O ₃	16.31	16.49	16.15	15.99	17.54	16.03
FeO	4.44	2.48	2.10	4.00	3.19	4.50
MnO	0.54	0.29	–	0.38	–	0.55
MgO	2.50	2.45	3.12	3.24	2.21	2.54
CaO	35.55	36.04	37.10	35.55	36.66	36.06
Na ₂ O	–	–	–	–	–	–
B ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
Cr ₂ O ₃	–	–	1.38	–	–	–
CuO	–	–	–	–	–	–
Ce ₂ O ₃	–	–	–	–	–	–
K ₂ O	–	–	–	–	–	–
SO ₃	–	–	–	–	–	–
BeO	–	–	–	–	–	–
H ₂ O*	1.72	2.74	2.82	2.11	2.79	2.74
F	2.02	–	–	1.24	–	–
Cl	–	–	–	0.05	–	–
O≡F	0.85			0.52		
O≡Cl				0.01		
Sum	98.79	99.27	99.8	99.15	99.09	99.31
	<i>apfu</i>					
Si	18.14	17.99	17.75	18.29	17.75	18.14
Ti	0.07	0.82		0.17		
Al	9.59	9.56	9.10	9.40	10.00	9.59
Fe	1.85	1.02	0.84	1.67	1.29	1.85
Mn	0.23	0.12		0.16		0.23
Mg	1.86	1.80	2.22	2.41	1.59	1.86
Ca	19.00	19.00	19.00	19.00	19.00	19.00
Cr			0.52			
H	5.71	9.00	9.00	7.01	9.00	9.00
F	3.19			1.95		
Cl				0.04		

34 - Vesuvius, Italy (sample № 5228 FM), 35 – Stara Kamienica, Poland (E. Szeleg's sample), 36 – Kluchevskii mine, Russia (sample № 27952 FM), 38 - Vesuvius, Italy (sample № 27844 FM), 39 – Karmankul'skii cordon, Russia (sample № 21155 FM), 40 – Bazhenovskoe, Russia (sample № 79479 FM).

*H₂O content calculated based on F+Cl+OH = 9 for samples without Si-deficite and takes into account of SiO₄ ↔ H₄O₄ substitution scheme for samples with significant degree (> 0.5 *apfu*) of Si-deficite

** H₂O content measured by TG with heating up to 1200 °C

Dash - content below detection limit.

Appendix 3.2.1 (continue)

Sample	41	42	43	44	45
SiO ₂	36.54	36.67	36.13	34.32	33.45
TiO ₂	2.21	–	0.40	0.71	0.76
Al ₂ O ₃	16.48	13.83	16.14	12.19	12.34
FeO	2.48	6.23	4.21	4.63	4.79
MnO	0.29	0.15	0.45	0.05	0.12
MgO	2.45	3.37	2.50	4.82	5.21
CaO	36.02	36.63	35.48	36.29	36.41
Na ₂ O	–	–	0.09	–	–
B ₂ O ₃	–	–	0.12	1.03	0.89
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	–
CuO	–	–	–	–	–
Ce ₂ O ₃	–	–	0.11	–	–
SO ₃	–	–	–	–	–
BeO	–	–	0.06	–	–
H ₂ O*	1.81	2.79	2.00	4.39	4.88
F	1.73	–	1.71	–	–
Cl	0.44	–	–	0.06	0.05
O≡F	0.73	–	–	–	–
O≡Cl	0.10	–	0.72	0.01	0.01
Sum	99.62	99.67	96.68	98.48	98.89
<i>apfu</i>					
Si	17.99	17.75	17.95	16.77	16.29
Ti	0.82		0.15	0.26	0.28
Al	9.56	7.89	9.45	7.02	7.08
Fe	1.02	2.52	1.75	1.89	1.95
Mn	0.12	0.06	0.19	0.05	0.05
Mg	1.80	2.43	1.85	3.51	3.78
Ca	19.00	19.00	18.89	19.00	19.00
Na			0.09		
B			0.10	0.87	0.75
Ce			0.02		
Be			0.07		
H	5.94	9.00	6.32	14.32	15.84
F	2.70		2.68		
Cl	0.36			0.05	0.09

41 - Hessen, Germany (sample № 51056 FM), 42 - Kovdor (V.N. Yakovenchuk's sample), 43 – Vesuvius, Italy after (Balassone et al. 2011), 44, 45 – epitaxial crusts, Wiluy, russia (G.V. Barkhudarova's sample).

*H₂O content calculated based on F+Cl+OH = 9 for samples without Si-deficite and takes into account of SiO₄ ↔ H₄O₄ substitution scheme for samples with significant degree (> 0.5 *apfu*) of Si-deficite

** H₂O content measured by TG with heating up to 1200 °C

Dash - content below detection limit.

Appendix 3.2.2. Symmetry and wavenumbers of bands in the vesuvianite IR spectra

Sample	Sp. Gr.	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{B-O})$	$\nu(\text{Si-O}),$ $\delta(M\cdots\text{O-H})$	$\delta(\text{SiO}_4), \delta(\text{Si}_2\text{O}_7),$ $\nu(M\text{-O})$
67940	<i>P4/nnc</i>	3580sh, 3567, 3449w, 3205, 3170sh	1165sh, 1075sh	1024, 985, 911, 875sh, 799	693w, 637, 605sh, 578, 492, 448, 416, 378
15978	<i>P4/nnc</i>	3645sh, 3631w, 3590sh, 3564, 3462, 3196, 3120sh	1160sh, 1075sh	1022, 984, 905, 875sh, 799	636, 600sh, 578, 560w, 490, 445, 415, 376
23700	<i>P4/n</i>	3672w, 3628, 3563w, 3505, 3454, 3252, 3156	1160sh, 1076	1019, 973, 915, 904, 865sh, 807, 765sh	714w, 655sh, 627, 604, 576, 488, 434, 412, 388, 380sh
28975	<i>P4/n</i>	3674, 3629, 3575, 3488, 3424, 3300w, 3157	1165sh, 1075sh	1017, 969, 916, 901, 807, 785sh, 760sh	685sh, 645sh, 618, 601, 571, 525, 484, 430, 415sh, 377
31413	<i>P4/nnc</i>	3625sh, 3565, 3443, 3220	1170sh, 1075sh	1018, 980, 910, 875sh, 805sh	630sh, 600sh, 572, 488, 443, 420sh, 380sh
61902	<i>P4/nnc</i>	3640sh, 3586, 3563, 3448, 3203	1165sh, 1075sh	1022, 985, 904, 880sh, 798	713w, 637, 600sh, 578, 490, 447, 414, 374
65273	<i>P4/n</i>	3672w, 3632, 3521, 3423, 3150	1423w, 1160sh, 1075sh	1019, 965, 916, 884, 861, 799	709w, 660sh, 635sh, 604, 572, 520sh, 484, 436, 409, 375
70024	<i>P4/nnc</i>	3634w, 3585sh, 3562, 3457, 3194	1165sh, 1075sh	1022, 986, 905, 875sh, 800	713w, 636, 605sh, 579, 558, 491, 447, 415, 398, 375
73599	<i>P4/nnc</i>	3630sh, 3585sh, 3566, 3449, 3199	1165sh, 1075sh	1022, 986, 910, 880sh, 800	695sh, 638, 600sh, 578, 561, 491, 447, 415, 375
976	<i>P4/nnc</i>	3640w, 3564, 3453, 3217	1165sh, 1077	1019, 985, 908, 875sh, 804	634, 576, 554w, 488, 444, 413, 395, 380sh

Appendix 3.2.3. Powder diffraction data for vesuvianite from Vesuvius (sample № 27844 FM).

The eight most intense lines are shown in bold.

$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}	$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}
10.83	110	4	2.081	623	5
5.85	002	4	2.060	543	4
4.673	202	4	2.038	730	9
4.000	222	6	2.022	642	4
3.857	400	2	2.008	731	2
3.463	322	15	1.9941	633	8
3.234	402	4	1.9602	651	6
3.0615	313	5	1.9281	116	2
3.038	510	8	1.9171	713	2
2.995	501	9	1.9029	206	4
2.939	511	18	1.8823	216	7
2.897	323	5	1.8647	515	2
2.744	440	100	1.7960	831	1
2.659	530	3	1.7614	714	9
2.586	531	58	1.7158	910	2
2.522	314	6	1.6768	734	16.85
2.492	611	1	1.6603	436	22.28
2.454	620	45	1.6215	526	29.76
2.433	324	7	1.5853	824	2
2.367	541	9	1.5712	327	5
2.345	404	5	1.5580	616	7
2.320	105	8	1.5397	735	2
2.293	334	5	1.5318	626	1
2.269	631	2	1.5235	942	4
2.193	710	5	1.5089	1021	2
2.177	701	5	1.5028	1002	1
2.158	711	3	1.4979	636	8
2.141	305	2	1.4753	1022	1
2.121	315	11			

Appendix 3.2.4. Powder diffraction data for vesuvianite from Bazhenovskoe deposit (A.A. Agakhanov's sample). The eight most intense lines are shown in bold.

$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}	$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}
10.95	110	4	2.298	334	1
5.89	002	5	2.274	631	3
4.699	202	3	2.200	533	3
4.020	222	8	2.163	711	2
3.877	400	5	2.132	315	8
3.472	322	12	2.121	514	11
3.246	402	6	2.085	623	4
3.073	313	4	2.061	543	2
3.044	510	11	2.041	730	9
3.004	501	7	2.025	642	4
2.955	004	39	2.010	444	5
2.905	323	2	1.9984	633	7
2.850	114	1	1.9592	651	6
2.751	432	100	1.9182	713	2
2.668	530	5	1.9113	206	5
2.603	423	20	1.8829	624	4
2.594	522	60	1.7646	714	5
2.533	314	3	1.7179	841	2
2.494	611	1	1.6798	734	7
2.457	620	33	1.6652	921	10
2.441	503	3	1.6280	526	13
2.373	541	6	1.6230	804	15
2.354	404	3	1.5715	913	7
2.326	523	4	1.5581	616	4

Appendix 3.2.5. Powder diffraction data for vesuvianite from Kovdor (A.A. Agakhanov's sample).
The eight most intense lines are shown in bold.

$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}	$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}
10.97	110	5	2.241	125	2
5.92	002	3	2.212	533	3
4.026	222	11	2.152	305	9
3.642	330	0.9	2.132	135	12
3.480	240	8	2.124	461	8
3.224	402	19	2.070	543	5
3.083	133	4	2.044	730	5
3.028	510	12	2.014	731	4
3.013	431	9	2.001	633	10
2.992	501	21	1.9653	651	4
2.955	004	36	1.9372	614	1
2.942	511	40	1.9235	713	2
2.755	342	100	1.9054	206	1
2.668	530	3	1.8862	126	2
2.601	243	60	1.8322	182	2
2.560	531	11	1.7671	714	9
2.512	611	2	1.7207	190	2
2.461	620	24	1.6677	734	21
2.444	503	6	1.6309	346	14
2.379	451	5	1.6264	526	21
2.355	404	5	1.5850	824	4
2.330	414	6	1.5747	327	5
2.302	334	6	1.5618	616	7
2.279	631	3			

Appendix 3.2.6. Powder diffraction data for vesuvianite from Koytezek pass (A.A. Agakhanov's sample). The eight most intense lines are shown in bold.

$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}	$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}
10.82	110	4	2.156	711	6
5.47	220	2	2.134	305	2
4.678	202	2	2.122	315	8
4.004	222	9	2.115	641	12
3.880	400	2	2.079	623	4
3.465	322	8	2.060	325	4
3.235	402	5	2.035	730	6
3.060	313	3	2.019	642	3
3.033	510	9	2.005	731	7
2.998	501	5	1.9908	415	9
2.942	511	28	1.9574	651	8
2.894	323	3	1.9251	703	3
2.741	204	100	1.9149	713	2
2.660	530	3	1.9009	206	2
2.584	531	54	1.8806	216	4
2.520	314	3	1.7909	831	1
2.490	611	3	1.7585	714	9
2.452	620	23	1.7114	910	4
2.432	503	6	1.6751	734	5
2.364	541	9	1.6582	436	17
2.342	404	4	1.6216	526	15
2.315	105	5	1.6180	931	23
2.289	334	3	1.5670	770	9
2.268	631	6	1.5557	616	6
2.192	710	7			

Appendix 3.2.7. Powder diffraction data for vesuvianite from Kluchevskii mine (sample № 27962 FM). The eight most intense lines are shown in bold.

$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}	$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}
11.03	110	5	2.210	533	7
5.89	002	5	2.196	710	9
4.698	202	12	2.182	701	2
4.026	321	7	2.162	711	2
3.474	322	20	2.131	315	15
3.251	402	5	2.121	641	12
3.078	313	3	2.066	543	4
3.050	510	7	2.043	730	8
3.005	501	10	2.026	642	5
2.952	511	40	2.013	731	7
2.908	323	4	1.9993	633	9
2.814	521	0.7	1.9643	651	6
2.750	440	100	1.9350	604	2
2.670	530	3	1.8846	652	6
2.604	531	25	1.7648	714	13
2.594	600	72	1.7170	910	3
2.533	314	5	1.6804	734	16
2.499	611	3	1.6658	436	23
2.459	620	27	1.6290	526	11
2.376	541	5	1.6247	804	23
2.354	404	4	1.5715	327	9
2.328	523	8	1.5611	616	8
2.301	334	3	1.5253	942	2
2.273	631	5	1.5008	1002	5
2.237	215	1	1.4785	1022	3

Appendix 3.2.8. Powder diffraction data for Si-deficient B-bearing vesuvianite from Wiluy (оѡр. E.V. Galuskin's sample). The eight most intense lines are shown in bold.

$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}	$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}
5.88	002	4	2.198	710	9
5.48	220	3	2.177	701	2
4.68	202	2	2.160	711	3
4.015	222	4	2.126	315	4
3.882	400	3	2.120	641	11
3.472	322	23	2.0596	543	2
3.242	402	3	2.040	730	12
3.066	313	2	2.024	642	2
3.046	510	16	2.011	731	3
3.004	501	9	1.9963	415	4
2.945	511	29	1.9618	006	5
2.902	323	2	1.9037	206	3
2.747	204	100	1.8844	624	7
2.663	530	7	1.7966	831	2
2.591	531	35	1.7628	535	4
2.528	314	2	1.7170	841	2
2.497	611	1	1.6775	734	3
2.457	620	66	1.6608	436	3
2.437	503	4	1.6214	526	14
2.377	541	2	1.5710	913	6
2.347	404	3	1.5570	616	3
2.320	523	3	1.5248	546	3
2.294	334	1	1.5108	427	2
2.273	631	3	1.3777	656	0.4
2.207	533	2			

Appendix 3.2.9. Unit cell parameters, symmetry, occupancy of the positions of square pyramid Y1A,B and values of *R-factor* for structurally studied vesuvianite samples.

Sample name	Parameter <i>a</i> (Å)	Parameter <i>c</i> (Å)	Number violating reflections for space group <i>P4/nnc</i>	Number violating reflections for space group <i>P4/n</i>	Space group	Boron (<i>apfu</i>)	Y1A occupanc y (calc. as Fe)	Y1B occupanc y (calc. as Fe)	<i>R</i> ₁ - factor
ves_pk_kov_REE-last1	15.8591(4)	11.9686(5)	19	0	<i>P4/n</i>	2.70	0.196(5)	0.344(5)	0.0349
ves_pk_kov_REE_new	15.7092(2)	11.8940(3)	194	19	<i>P4/n</i>	2.13	0.377(11)	0.498(11)	0.0578
ves_ahm2(28975)	15.5572(4)	11.8425(4)	315	1	<i>P4/n</i>		0.862(4)	0.05(5)	0.0266
ves_ak_chag(38476)	15.5775(4)	11.7998(5)	76	28	<i>P4/n</i>		0.37(1)	0.38(1)	0.0508
ves_alain_zanzo- thel(13988)	15.5780(3)	11.8409(4)	248	2	<i>P4/n</i>		0.578(14)	0.297(12)	0.0285
ves_aosta_valley(aks)	15.5450(6)	11.8193(9)	9		<i>P4/nnc</i>				0.0333
ves_asbestos(70026)	15.4728(2)	11.7864(2)	68	68	<i>P4nc</i>		0.37(2)	0.27(2)	0.0243
ves_at_koy(xcal)	15.5602(6)	11.8153(8)	29		<i>P4/nnc</i>				0.0302
ves_azegous-2(67495)	15.5744(2)	11.8203(2)	21	4	<i>P4/n</i>		0.489(5)	0.467(5)	0.0294
ves_barb_new(23700)	15.6224(7)	11.8381(8)	608	0	<i>P4/n</i>		0.846(3)	0.053(3)	0.0271
ves_bazh(79478)	15.5648(4)	11.8493(7)	65	34	<i>P4/n</i>		0.456(14)	0.537(14)	0.0794
ves_bazh_new(79478)	15.5877(2)	11.8461(2)	68	47	<i>P4nc</i>		0.722(7)	0.188(7)	0.0258
ves_bazh(79479)	15.5569(2)	11.8240(3)	269	47	<i>P4/n</i>		0.380(11)	0.349(10)	0.0653
ves_bellecombe(79621)	15.6024(4)	11.8844(5)	577	27	<i>P4/n</i>		0.128(5)	0.793(4)	0.0267
ves_cyp	15.4889(5)	11.7730(4)	0	0	<i>P4/nnc</i>				0.0402
ves_cyp(15377)	15.4840(2)	11.7552(2)	34		<i>P4/nnc</i>	0.98			0.0234
ves_gl(eger)14687	15.556(1)	11.7330(2)	4		<i>P4/nnc</i>				0.0347
ves_erem(18983)	15.6188(3)	11.8910(4)	2296	18	<i>P4/n</i>		0.012(3)	0.865(3)	0.0157
ves_f(fluorvesuvianite)	15.5480(4)	11.7939(5)	120	5	<i>P4/n</i>		0.439(7)	0.482(7)	0.0381

ves_56-3057	15.6062(2)	11.8036(2)	119	163	<i>P4nc</i>	1.16	0.654(7)	0.108	0.0243
ves_Falza(56-3067)	15.5390(2)	11.7702(2)	42		<i>P4/nnc</i>				0.0544
ves_frag_el_ma(70024)	15.5228(5)	11.7787(9)	1		<i>P4/nnc</i>				0.0517
ves_frugard(13973)	15.5423(3)	11.7854(4)	6		<i>P4/nnc</i>				0.0272
ves_gazlov(61902)	15.5595(4)	11.8269(6)	32	12	<i>P4/nnc</i>				0.019
ves_georgetown(51073)	15.5533(2)	11.8309(3)	202	17	<i>P4/n</i>		0.226(9)	0.426(9)	0.0578
ves_gl(eger)14687	15.5557(1)	11.7330(2)	4		<i>P4/nnc</i>				0.0347
ves_gl_husha_gol	15.5683(3)	11.8500(5)	162	5	<i>P4/n</i>		0.221(10)	0.673(12)	0.0681
ves_gl_svetovody	15.4976(2)	11.7925(3)	216	8	<i>P4/n</i>		0.282(10)	0.358(11)	0.063
Ves_haslan(15978)	15.5431(3)	11.7921(4)	2		<i>P4/nnc</i>				0.0221
ves_hessen(51056)	15.5455(2)	11.7883(2)	16	6	<i>P4/nnc</i>				0.0238
ves_gl_husha_gol	15.5683(3)	11.8500(5)	162	5	<i>P4/n</i>		0.221(10)	0.673(12)	0.0681
ves_igul(43974)	15.5393(4)	11.8159(5)	210	4	<i>P4/n</i>		0.727(7)	0.176(7)	0.0516
ves_gl_yellow(iordano v)	15.5876(2)	11.8465(2)	84	37	<i>P4nc</i>		0.760(6)	0.104(7)	0.0243
ves_kar	15.6218(8)	11.8775(6)	56	56	<i>P4nc</i>		0.789(5)	0.085(5)	0.0341
ves_kar(21155)	15.5243(3)	11.8293(5)	80	10	<i>P4/n</i>		0.491(7)	0.391(6)	0.0414
ves_keyvy(50578)	15.5168(2)	11.7700(4)	0	0	<i>P4/nnc</i>				0.0339
ves_keyvy(707)	15.5141(4)	11.7828(5)	22		<i>P4/nnc</i>				0.0268
ves_keyvy-976	15.4801(5)	11.7556(6)	128	45	<i>P4/nnc</i>				0.0245
ves_khewza(65273)	15.5711(4)	11.8423(5)	132	10	<i>P4/n</i>		0.416(9)	0.495(9)	0.0549
ves_kimito (13985)	15.6086(7)	11.8792(8)	5		<i>P4/nnc</i>				0.0275
ves_md(xcalfull)	15.5685(1)	11.8365(1)	1542	278	<i>P4/n</i>		0.389(10)	0.440(10)	0.0577
ves_kluchev(27952)	15.5508(2)	11.8331(3)	93	86	<i>P4nc</i>		0.753(6)	0.032(5)	0.0257
ves_korev(1557)	15.5580(3)	11.8298(3)	238	5	<i>P4/n</i>		0.777(4)	0.123(4)	0.032
ves_korev(23677)	15.5260(3)	11.8092(3)	1099	4	<i>P4/n</i>		0.797(10)	0.116(9)	0.0573
ves_korev(23675)	15.5790(3)	11.8524(3)	240	2	<i>P4/n</i>		0.070(5)	0.839(5)	0.0363

ves_kosmet(55211)	15.5554(3)	11.8269(3)	506	166	<i>P4nc</i>		0.715(9)	0.178(10)	0.0311
ves_kov- new(yakovencuk)	15.6051(2)	11.8595(3)	274	79	<i>P4nc</i>		0.126(6)	0.723(6)	0.0242
ves_kov_ree-last2	15.8213(2)	11.9209(2)	110	0	<i>P4/n</i>	2.45	0.391(9)	0.172(9)	0.0442
ves_kov- new(yakovencuk)	15.6051(2)	11.8595(3)	274	79	<i>P4nc</i>		0.126(6)	0.723(6)	0.0242
ves_kristiansand(13975)_skol_po_100)	15.5145(2)	11.7836(2)	303	111	<i>P4/nnc</i>				0.0216
ves_kristiansand(14001)	15.5223(1)	11.7671(2)	20		<i>P4/nnc</i>				0.0252
ves_leychtenberg(9578)	15.7190(18)	11.866(2)	13		<i>P4/nnc</i>	1.12			0.0488
ves_lopanskiy(33623)	15.5632(2)	11.8221(2)	237	5	<i>P4/n</i>		0.653(5)	0.256(4)	0.0364
ves_lyangar(40409)	15.5376(3)	11.7880(5)	7		<i>P4/nnc</i>				0.0295
ves_maderaner(27726)	15.5769(1)	11.8560(1)	1465	7	<i>P4/n</i>		0.681(12)	0.221(11)	0.0692
ves_monentaya(17342)	15.5775(3)	11.8300(4)	56	3	<i>P4/n</i>		0.492(6)	0.308(6)	0.0494
ves_md(17344)	15.5657(3)	11.8259(4)	51	25	<i>P4/n</i>		0.396(10)	0.437(10)	0.0577
ves_md(55291)	15.5582(4)	11.8536(5)	291	8	<i>P4/n</i>		0.440(16)	0.200(14)	0.0818
ves_monte_rosa(31407)	15.5281(6)	11.8330(8)	193	0	<i>P4/n</i>		0.326(12)	0.572(13)	0.0729
ves_n_isetskaya_new(3 3530)	15.5509(5)	11.8307(5)	618	11	<i>P4/n</i>		0.036(7)	0.867(8)	0.0429
ves_nik_maks(67560)	15.5930(3)	11.8611(4)	137	3	<i>P4/n</i>		0.238(8)	0.636(9)	0.0599
ves_n_isetskaya_new(3 3530)	15.5509(5)	11.8307(5)	618	11	<i>P4/n</i>		0.036(7)	0.867(8)	0.0429
ves_nyaz(11805)	15.5573(4)	11.8312(6)	173	0	<i>P4/n</i>		0.124(9)	0.778(9)	0.0655
ves_nyazemskie(2)(679 64)	15.5883(2)	11.8622(3)	215	1	<i>P4/n</i>		0.881(4)	0	0.0312
ves_ostebo(67940)	15.5323(3)	11.7901(3)	20		<i>P4/nnc</i>				0.0248
ves_oyta(54541)_new	15.5977(5)	11.7523(5)	54	27	<i>P4/nnc</i>	1.29			0.0267

ves_piemont(13963)	15.5596(2)	11.8354(3)	752	9	<i>P4/n</i>		0.307(15)	0.528(17)	0.0872
ves_pk_kov_REE	15.7051(3)	11.9015(3)	304	5	<i>P4/n</i>	2.05	0.213(7)	0.640(7)	0.037
ves_pol(26478)	15.5541(4)	11.8297(4)	250	160	<i>P4nc</i>		0.771(9)	0.082(6)	0.0256
ves_pol(32801)	15.5303(4)	11.8312(4)	117	29	<i>P4nc</i>		0.779(11)	0.131(12)	0.036
ves_ptk	15.642(3)	11.802(2)	0	0	<i>P4/nnc</i>	2.48			0.037
ves_ptk(xcal)	15.6386(2)	11.7929(2)	12		<i>P4/nnc</i>	2.3			0.0348
ves_rila(77291)	15.5139(2)	11.7782(2)	29	3	<i>P4/nnc</i>				0.0298
ves_rila(2)(73599)	15.5073(3)	11.7815(4)	3		<i>P4/nnc</i>				0.0293
ves_rila-2(77291)	15.5311(2)	11.7934(3)	25		<i>P4/nnc</i>				0.027
ves_razshepleny	15.6128(6)	11.8017(6)	0	0	<i>P4/nnc</i>	2.39			0.065
ves_savvateevo(57348)	15.5751(5)	11.8255(7)	2	0	<i>P4/nnc</i>				0.0365
ves_gl_stara_kamenica	15.5302(2)	11.8114(2)	502	17	<i>P4/n</i>		0.759(7)	0.086(8)	0.0277
ves_gl_stara_kameniec	15.5409(2)	11.8176(2)	629	8	<i>P4/n</i>		0.764(4)	0.025(3)	0.021
a_new									
ves_templeton(31413)	15.7118(4)	11.9075(4)	3	0	<i>P4/nnc</i>	2.24			0.0281
ves_ti_chuk	15.5703(4)	11.8217(5)	29		<i>P4/nnc</i>				0.0276
ves_tiro(27728)	15.6165(2)	11.8310(3)	98	35	<i>P4/nnc</i>	3.35			0.0278
ves_tirol-	15.5915(3)	11.7878(3)	18		<i>P4/nnc</i>	2.24			0.0449
methacryst(7359)									
ves_ulug-tanz	15.5568(3)	11.7908(4)	10		<i>P4/nnc</i>				0.0318
ves_upland_jokum(13967)	15.5652(4)	11.8157(6)	84	5	<i>P4/nnc</i>				0.0282
Ves_gl_vapenna	15.5334(4)	11.7786(5)	11	4	<i>P4/nnc</i>				0.0227
Jesenik									
ves_vezuvium_27844_	15.5720(3)	11.8158(5)	79		<i>P4/nnc</i>				0.0273
new									
ves_vezuvium(51062)	15.5459(3)	11.7988(4)	15	3	<i>P4/nnc</i>	1.34			0.0306
ves_vezuvium(5228)	15.5308(2)	11.7798(3)	21	10	<i>P4/nnc</i>	1.18			0.0208

ves_yak_kov_brown	15.6657(3)	11.9295(4)	352	70	<i>P4/n</i>	1.60	0.466(7)	0.441(7)	0.0351
ves_zi_uenthal(51085)	15.5919(3)	11.8598(4)	400	0	<i>P4/n</i>		0.065(4)	0.846(4)	0.0304
ves_jef(big-lil)	15.5380(2)	11.8175(3)	538	14	<i>P4/n</i>		0.446(11)	0.290(11)	0.0614
ves-jef(lil)(Xcal)	15.5570(3)	11.8215(3)	260	4	<i>P4/n</i>		0.184(8)	0.568(8)	0.0449
ves_an_bazh(cr)(xcal)	15.5301(3)	11.8259(4)	145	4	<i>P4/n</i>		0.276(6)	0.523(6)	0.0438
ves_an_bazh(ves-garnet)(Xcal)	15.5527(2)	11.8452(3)	1538	13	<i>P4/n</i>		0.645(13)	0.253(12)	0.0742
ves-cyprine	15.4889(5)	11.7730(4)	0	0	<i>P4/nnc</i>				0.0394
Ves_kz	15.5698(6)	11.7942(4)	0		<i>P4/nnc</i>				0.0327
ves_nor	15.5674(2)	11.843(2)	0	0	<i>P4/nnc</i>				0.0337
ves_shk	15.547(2)	11.833(2)	52	0	<i>P4/n</i>		0.459(5)	0.411(5)	0.052
ves_guan_sea(58654)	15.5314(3)	11.7624(4)	3		<i>P4/nnc</i>				0.0257
ves_myrsaeter(60211)	15.5945(4)	11.8299(5)	22	12	<i>P4/n</i>		0.458(8)	0.375(8)	0.0555
ves_piilola	15.5004(1)	11.7720(2)	439	80	<i>P4/nnc</i>				0.0268
ves_pk_wes	15.4843(3)	11.7753(4)	201	26	<i>P4/n</i>		0.561(8)	0.503(8)	0.0571
ves_tirol_ziuenthal(51085)	15.5849(8)	11.8748(8)	648	0	<i>P4/n</i>		0.869(4)	0	0.0257
ves_tuydo(59783)New	15.4942(12)	11.809(1)	36	1	<i>P4/n</i>		0.259(12)	0.134(10)	0.0697
ves_zi_uenthal_new(51085)	15.5996(2)	11.8663(2)	547	1	<i>P4/n</i>		0.128(5)	0.799(4)	0.023
will_auto-225-19594	15.7486(5)	11.828(1)	24	2	<i>P4/n</i>	1.80	0.369(8)	0.472(8)	0.0518
Razsheplenie(wil_bereg)	15.6901(6)	11.8413(6)	9		<i>P4/nnc</i>	0.40			0.0638
)									
ves_pk_lp	15.5955(4)	11.8588(3)	167	11	<i>P4/nnc</i>	0.80			0.0365
ves_will_auto_225-19594	15.7059(1)	11.8151(2)	721	66	<i>P4/n</i>	1.88	0.354(7)	0.498(7)	0.0408
ves_white_crust on wil	15.5841(4)	11.7682(6)	1		<i>P4/nnc</i>	1.00			0.0436

ves_monte- somma(27844)	15.5752(12)	11.8208(6)	1		<i>P4/nnc</i>	2.00			0.0292
ves_kedabek(41323)	15.5630(6)	11.8322(8)	119	8	<i>P4/n</i>	2.34	0.334(8)	0.361(8)	0.0559
ves_Jandrik(29112)	15.5618(5)	11.8202(6)	3		<i>P4/nnc</i>	1.60			0.0269
ves_gukun(16908)	15.6246(5)	11.7891(8)	2		<i>P4/nnc</i>	1.81			0.0263
ves_gl_will_auto_zone- yellow	15.6545(3)	11.8007(4)	33	10	<i>P4nc</i>	1.50	0.560(9)	0.217(10)	0.0327
ves_gl_birhin_new	15.5610(2)	11.7871(2)	69	7	<i>P4/n</i>	1.56	0.417(5)	0.397(5)	0.0326
ves_gl_doveren(dark- green)_new	15.6605(3)	11.8552(3)	34	30	<i>P4nc</i>	1.50	0.612(9)	0.190(13)	0.0282
ves_br_ptk	15.552(2)	11.772(2)	17		<i>P4/nnc</i>	1.00			0.035
ves_will_auto_GV-7	15.6449(3)	11.7694(5)	19	16	<i>P4nc</i>	2.23	0.610(10)	0.138(10)	0.0399
ves_templtone_rim	15.5397(4)	11.7825(4)	29		<i>P4/nnc</i>				0.0267

*The boron content was calculated from structural data, based on the sum of the population of T1 + T2 positions and using atomic boron scattering curves (i.e., the partial population of these positions by Al³⁺ atoms was not taken into account)

Appendix 3.2.10. Crystallographic data and refinement parameters for crystal structure of vesuvianite from Vesuvius (sample № 27844 FM).

Crystallographic parameters	
Symmetry	tetragonal
Space Group	<i>P4/nnc</i>
Unit cell parameters <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	15.5720(3), 11.8158(5)
Unit cell volume (Å ³)	2865.16(16)
<i>Z</i>	2
Calculated density (g/cm ³)	3.40
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	2.839
Crystal size (mm)	0.21×0.15×0.14
Data collection parameters	
2θ range (°)	5.23 – 55.00
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> range	–20→19, –15→ 20, –15→ 14
Number reflections	14428
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	1653 (0.044)
Unique reflections <i>c</i> <i>F</i> > 4σ <i>F</i>	1448
Refinement parameters	
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.0267, 0.0717
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ all data	0.0275, 0.0722
<i>S</i>	1.184
ρ _{max} , ρ _{min} , e·Å ⁻³	0.54, -1.05
Refinement method	Full matrix least-squares on <i>F</i> ²

Appendix 3.2.11. Atom fractional coordinates, displacement parameters (\AA^2) and site occupancy for crystal structure of vesuvianite from Vesuvius (sample № 27844 FM).

Site	Occupancy	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Multiplicity
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0060(2)	4c
X2	Ca	0.68906(3)	0.04449(3)	0.12069(3)	0.0052(1)	16k
X3	Ca	0.68033(3)	0.89939(3)	-0.11177(4)	0.0126(1)	16k
X4	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.14474(16)	0.0077(3)	4e
Z1	Si	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0.0048(2)	4d
Z2	Si	0.54083(4)	0.18088(4)	0.12847(5)	0.0048(2)	16k
Z3	Si	0.84929(4)	0.91656(4)	0.13547(5)	0.0056(2)	16k
Y1	Fe _{0.36} Mg _{0.14}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.0484(2)	0.0187(7)	4e
Y2	Al	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.0044(2)	8f
Y3	Al _{0.90} Fe _{0.10}	0.61247(4)	0.12099(4)	0.37386(4)	0.0054(2)	16k
O1	O	0.7794(1)	0.1726(1)	0.0856(1)	0.0071(3)	16k
O2	O	0.61756(9)	0.1601(1)	0.2205(1)	0.0070(3)	16k
O3	O	0.5477(1)	0.2220(1)	0.4247(1)	0.0069(3)	16k
O4	O	0.6060(1)	0.0614(1)	0.5299(1)	0.0066(3)	16k
O5	O	0.8294(1)	0.0141(1)	0.1791(1)	0.0086(3)	16k
O6	O	0.7724(1)	-0.1197(1)	0.0582(1)	0.0110(3)	16k
O7	O	0.4442(1)	0.1731(1)	0.1789(1)	0.0099(3)	16k
O8	O	0.59105(9)	0.93943(9)	0.0671(1)	0.0064(3)	16k
O9	O	0.8548(1)	-0.1452(1)	$\frac{1}{4}$	0.0082(4)	8h
O10	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	-0.1346(3)	0.0179(8)	4e
O11	O _{0.75} F _{0.25}	0.5039(1)	0.0616(1)	0.3643(1)	0.0078(3)	16k
T1	Al _{0.11}	0.4447(4)	0.0553(4)	$\frac{1}{4}$	0.010(3)	8h
T2	B _{0.25}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.002(5)	2a

Appendix 3.2.12. Selected bond distances (Å) in the crystal structure of vesuvianite from Vesuvius (sample № 27844 FM).

Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)
Z1-O1 4x	1.6387(15)	X2-O6	2.9606(17)	Y1-O6 4x	2.0621(17)
		X2-O2	2.4231(15)	Y1-O10	2.161(5)
Z2-O7	1.6226(16)	X2-O5	2.4300(16)	<Y1-O>	2.082
Z2-O2	1.6471(16)	X2-O4	2.4532(15)		
Z2-O3	1.6411(16)	X2-O1	2.4755(16)	Y2-O8 2x	1.8785(15)
Z2-O4	1.6786(16)	<X2-O>	2.4724	Y2-O11 2x	1.8696(15)
<Z2-O>	1.6473			Y2-O4 2x	1.9401(15)
		X3-O7	2.5155(17)	<Y2-O>	1.8961
Z3-O6	1.6085(17)	X3-O3	2.4368(16)		
Z3-O8	1.6239(15)	X3-O11	2.4791(16)	Y3-O1	1.9310(16)
Z3-O5	1.6333(16)	X3-O6	2.9728(17)	Y3-O11	1.9265(16)
Z3-O9	1.6626(10)	X3-O6	2.4850(17)	Y3-O2	1.9141(16)
<Z3-O>	1.6321	X3-O7	2.5723(17)	Y3-O3	1.9632(16)
		X3-O10	2.5809(6)	Y3-O5	1.9953(17)
X1-O1 4x	2.3319(15)	X3-O7	2.3802(16)	Y3-O4	2.0669(16)
X1-O2 4x	2.5167(15)	X3-O8	2.6055(16)	<Y3-O>	1.9662
<X1-O>	2.424	<X3-O>	2.5586		
				T1-O11 2x	1.637(4)
X2-O8	2.3252(15)	X4-O6 4x	2.2987(18)	T1-O7 2x	2.017(7)
X2-O5	2.3402(16)	X4-O9 4x	2.621(2)	<T1-O>	1.827
X2-O3	2.3719(16)	<X4-O>	2.460		

Appendix 3.2.13. Crystallographic data and refinement parameters for crystal structure of vesuvianite from Akhmatovskaya kop' (sample № 28975 FM).

Crystallographic parameters	
Symmetry	tetragonal
Space Group	<i>P4/n</i>
Unit cell parameters <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	15.5572(4), 11.8425(4)
Unit cell volume (Å ³)	2866.22(16)
<i>Z</i>	2
Calculated density (g/cm ³)	3.402
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	2.839
Crystal size (mm)	0.24×0.19×0.17
Data collection parameters	
2θ range (°)	5.05 – 55.00
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> range	–9→20, –18→16, –15→7
Number reflections	6787
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	3201 (0.023)
Unique reflections <i>c</i> <i>F</i> > 4σ <i>F</i>	3110
Refinement parameters	
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.0270, 0.0638
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ all data	0.0336, 0.0670
<i>S</i>	1.105
ρ _{max} , ρ _{min} , e·Å ⁻³	0.60, -0.43
Refinement method	Full matrix least-squares on <i>F</i> ²

Appendix 3.2.14. Atom fractional coordinates, displacement parameters (\AA^2) and site occupancy for vesuvianite crystal structure from Akhmatovskaya kop' (sample № 28975 FM).

Site	Occupancy	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Multiplicity y
Z1A	Si	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0.0060(3)	2a
Z1B	Si	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0061(3)	2b
Z2A	Si	0.67993(5)	0.45841(5)	0.12595(6)	0.0053(2)	8g
Z2B	Si	0.46142(5)	0.68145(5)	0.36912(6)	0.0056(2)	8g
Z3A	Si	0.34948(5)	0.42066(5)	0.13648(6)	0.0059(2)	8g
Z3B	Si	0.41106(5)	0.34853(5)	0.36518(6)	0.0060(2)	8g
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.25007(6)	0.0087(2)	4f
X2A	Ca	0.54235(4)	0.30997(4)	0.12162(4)	0.0073(1)	8g
X2B	Ca	0.31195(4)	0.54596(4)	0.38081(4)	0.0075(1)	8g
X3A	Ca	0.60393(4)	0.68372(4)	0.10432(5)	0.0105(1)	8g
X3B	Ca	0.67673(4)	0.59723(4)	0.37569(4)	0.0098(1)	8g
X4A	Ca _{0.02}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.563(5)	0.001	2c
X4B	Ca _{0.98}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.1464(1)	0.0084(4)	2c
Y2A	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0052(2)	4d
Y2B	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0041(2)	4e
Y3A	Al _{0.873} Fe _{0.127}	0.39023(5)	0.62244(5)	0.12692(5)	0.0060(2)	8g
Y3B	Al _{0.781} Fe _{0.219}	0.61856(4)	0.38768(5)	0.37298(5)	0.0081(2)	8g
Y1A	Fe _{0.85}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.53063(7)	0.0049(3)	2c
Y1B	Fe _{0.02}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.075(3)	0.003(6)	2c
O1A	O	0.2822(1)	0.6736(1)	0.0856(2)	0.0076(4)	8g
O1B	O	0.6719(1)	0.2764(1)	0.4138(1)	0.0094(4)	8g
O2A	O	0.6587(1)	0.3817(1)	0.2167(1)	0.0080(4)	8g
O2B	O	0.3848(1)	0.6619(1)	0.2769(1)	0.0075(4)	8g
O3A	O	0.4509(1)	0.7226(1)	0.0742(1)	0.0073(4)	8g
O3B	O	0.7226(1)	0.4530(1)	0.4238(1)	0.0076(4)	8g
O4A	O	0.6057(1)	0.4373(1)	0.0272(1)	0.0069(4)	8g
O4B	O	0.4401(1)	0.6064(1)	0.4658(2)	0.0086(4)	8g
O5A	O	0.3321(1)	0.5189(1)	0.1801(1)	0.0077(4)	8g
O5B	O	0.5083(1)	0.3259(1)	0.3221(2)	0.0089(4)	8g
O6A	O	0.2715(1)	0.3867(1)	0.0615(2)	0.0105(4)	8g
O6B	O	0.3726(1)	0.2722(1)	0.4423(1)	0.0102(4)	8g
O7A	O	0.6716(1)	0.5551(1)	0.1737(1)	0.0095(4)	8g
O7B	O	0.5573(1)	0.6766(1)	0.3173(1)	0.0103(4)	8g
O8A	O	0.4398(1)	0.4105(1)	0.0700(1)	0.0080(4)	8g
O8B	O	0.4069(1)	0.4383(1)	0.4358(1)	0.0083(4)	8g
O9	O	0.3510(1)	0.3583(1)	0.2498(1)	0.0090(4)	8g
O10A	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3782(3)	0.0127(9)	2c
O10B	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1422(3)	0.0110(9)	2c
O11A	O	0.4965(1)	0.5645(1)	0.1335(2)	0.0084(4)	8g
O11B	O	0.5595(1)	0.4955(1)	0.3636(2)	0.0083(4)	8g
H11A	H	0.529(3)	0.558(4)	0.197(3)	0.11(2)	8g

H11B	H	0.520(3)	0.495(3)	0.305(3)	0.10(2)	8 <i>g</i>
H10B	H	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.221(5)	0.015(17)	2 <i>c</i>

Appendix 3.2.15. Selected bond distances (Å) in the crystal structure of vesuvianite c from Akhmatovskaya kop' (sample № 28975 FM).

Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)
Z1A-O1A 4x	1.6410(18)	X2A-O6A	2.824(2)	X4B-O6A x4	2.3763(19)
Z1B-O1B	1.6390(18)	X2A-O8A	2.3154(19)	X4B-O9 x4	2.6104(19)
Z2A-O2A	1.6393(19)	<X2A-O>	2.4650	<X4B-O>	2.4933
Z2A-O3A	1.640(2)	X2B-O1B	2.4249(19)	Y1A-O6B x4	1.9644(19)
Z2A-O4A	1.6760(19)	X2B-O2B	2.4594(19)	Y1A-O10A	1.805(4)
Z2A-O7A	1.613(2)	X2B-O3B	2.3750(18)	<Y1A-O>	1.9325
<Z2A-O>	1.6421	X2B-O4B	2.4238(19)	Y1B-O6A x4	2.159(3)
Z2B-O2B	1.6456(19)	X2B-O5B	2.3295(19)	Y1B-10B	2.571(3)
Z2B-O3B	1.6329(19)	X2B-O5A	2.4343(18)	<Y1B-O>	2.2414
Z2B-O4B	1.6680(19)	X2B-O6B	3.085(2)	Y2A-O4A x2	1.9395(18)
Z2B-O7B	1.615(2)	X2B-O8B	2.3259(19)	Y2A-O8A x2	1.8708(18)
<Z2B-O>	1.6404	<X2B-O>	2.4822	Y2A-O11A x2	1.8731(2)
Z3A-O5A	1.636(2)	X3A-O3A	2.4828(19)	<Y2A-O>	1.8946
Z3A-O6A	1.594(2)	X3A-O6A	2.968(2)	Y2B-O4B x2	1.9428(19)
Z3A-O8A	1.6192(19)	X3A-O6A	2.3955(19)	Y2B-O8B x2	1.8951(18)
Z3A-O9	1.6564(18)	X3A-O7A	2.513(2)	Y2B-O11B x2	1.8633(18)
<Z3A-O>	1.6264	X3A-O7A	2.406(2)	<Y2B-O>	1.9004
Z3B-O5B	1.635(2)	X3A-O8A	2.6232(19)	Y3A-O1A	1.922(2)
Z3B-O6B	1.614(2)	X3A-O10B	2.5355(9)	Y3A-O2B	1.8812(18)
Z3B-O8B	1.630(2)	X3A-O11A	2.520(2)	Y3A-O3A	1.925(2)
Z3B-O9	1.6611(19)	<X3A-O>	2.5634	Y3A-O4A	2.0489(19)
<Z3B-O>	1.6350	X3B-O3B	2.4230(19)	Y3A-O5A	1.952(2)
X1-O1A x2	2.3359(19)	X3B-O6B	3.060(2)	Y3A-O11A	1.885(2)
X1-O1B x2	2.3252(19)	X3B-O6B	2.6587(19)	<Y3A-O>	1.9357
X1-O2A x2	2.5247(19)	X3B-O7B	2.464(2)	Y3B-O1B	1.980(2)
X1-O2B x2	2.5248(19)	X3B-O7B	2.336(2)	Y3B-O2A	1.9557(18)
<X1-O>	2.4277	X3B-O7A	2.4806(19)	Y3B-O3B	2.003(2)
		X3B-O8B	2.6432(19)		
		X3B-O10A	2.6360(6)		

		X3B-O11B	2.419(2)	Y3B-O4B	2.1181(19)
X2A-O1A	2.5313(19)	<X3B-O>	2.5689	Y3B-O5B	2.057(2)
X2A-O2A	2.4057(19)			Y3B-O11B	1.916(2)
X2A-O3A	2.3755(18)	X4A-O6B	1.939(3)	<Y3B-O>	2.0050
		x4			
X2A-O4A	2.4785(19)	X4A-O9	3.195(2)		
		x4			
X2A-O5A	2.3446(19)	<X4A-O>	2.567		
X2A-O5B	2.4449(19)				

Appendix 3.2.16. Crystallographic data and refinement parameters for crystal structure of vesuvianite from Iordanow.

Crystallographic parameters	
Symmetry	tetragonal
Space Group	<i>P4nc</i>
Unit cell parameters <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	15.5876(2), 11.8465(2)
Unit cell volume (Å ³)	2878.38(9)
<i>Z</i>	2
Calculated density (g/cm ³)	3.349
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	2.759
Crystal size (mm)	0.19×0.17×0.15
Data collection parameters	
2θ range (°)	5.33 – 55.00
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> range	-15→17, -10→20, -15→9
Number reflections	6959
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	2524 (0.024)
Unique reflections <i>c</i> <i>F</i> > 4σ <i>F</i>	2414
Refinement parameters	
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.0268, 0.0724
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ all data	0.0285, 0.0733
<i>S</i>	1.118
ρ _{max} , ρ _{min} , <i>e</i> ·Å ⁻³	0.69, -0.52
Refinement method	0.11(2)
Crystallographic parameters	Full matrix least-squares on <i>F</i> ²

Appendix 3.2.17. Atom fractional coordinates, displacement parameters (\AA^2) and site occupancy for vesuvianite crystal structure from Iordanow.

Site	Occupancy	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Multiplicity
X1	Ca	$\frac{1}{2}$	0	0.7167(2)	0.0079(3)	4 <i>b</i>
X2A	Ca	0.56154(8)	0.79364(9)	0.5859(1)	0.0075(3)	8 <i>c</i>
X2B	Ca	0.29490(9)	0.93992(9)	0.3450(1)	0.0078(3)	8 <i>c</i>
X3A	Ca	0.56580(9)	0.6475(1)	0.3610(1)	0.0146(4)	8 <i>c</i>
X3B	Ca	0.42911(9)	0.65121(9)	0.0846(1)	0.0124(3)	8 <i>c</i>
X4A	Ca _{0.87}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.6124(3)	0.009(1)	2 <i>a</i>
X4B	Ca _{0.13}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.814(2)	0.014(7)	2 <i>a</i>
Z1	Si	$\frac{1}{2}$	0	0.4660(3)	0.0065(3)	4 <i>b</i>
Z2A	Si	0.4310(1)	0.7912(1)	0.3379(2)	0.0056(4)	8 <i>c</i>
Z2B	Si	0.5696(1)	0.7910(1)	0.0947(2)	0.0066(4)	8 <i>c</i>
Z3A	Si	0.5991(1)	0.6629(1)	0.8297(2)	0.0065(4)	8 <i>c</i>
Z3B	Si	0.6700(1)	0.5993(1)	0.6008(2)	0.0063(4)	8 <i>c</i>
Y1A	Fe _{0.08} Al _{0.05}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.514(2)	0.021(8)	2 <i>a</i>
Y1B	Fe _{0.75} Al _{0.12}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.9292(2)	0.0099(7)	2 <i>a</i>
Y2	Al	0.7518(2)	0.7509(1)	0.4647(2)	0.0062(3)	8 <i>c</i>
Y3A	Al _{0.936(7)} Fe _{0.064(7)}	0.6384(1)	0.8697(1)	0.8387(2)	0.0089(6)	8 <i>c</i>
Y3B	Al _{0.974(7)} Fe _{0.026(7)}	0.3729(1)	0.8632(1)	0.0910(2)	0.0054(6)	8 <i>c</i>
O1A	O	0.4693(3)	0.9226(3)	0.5519(4)	0.0105(10)	8 <i>c</i>
O1B	O	0.5292(3)	0.9229(3)	0.8807(4)	0.0070(9)	8 <i>c</i>
O2A	O	0.6321(3)	0.9092(3)	0.6849(4)	0.0100(10)	8 <i>c</i>
O2B	O	0.4108(3)	0.8665(3)	0.2441(4)	0.0091(10)	8 <i>c</i>
O3A	O	0.5279(3)	0.7974(3)	0.3908(4)	0.0079(10)	8 <i>c</i>
O3B	O	0.4724(3)	0.7991(3)	0.0420(3)	0.0088(10)	8 <i>c</i>
O4A	O	0.3567(3)	0.8143(3)	0.4353(4)	0.0079(9)	8 <i>c</i>
O4B	O	0.6446(3)	0.8094(3)	0.9960(4)	0.0086(10)	8 <i>c</i>
O5A	O	0.7675(3)	0.5813(3)	0.6441(4)	0.0096(10)	8 <i>c</i>
O5B	O	0.5774(3)	0.7608(3)	0.7867(4)	0.0106(10)	8 <i>c</i>
O6A	O	0.6339(3)	0.5222(3)	0.5254(4)	0.0122(11)	8 <i>c</i>
O6B	O	0.5217(3)	0.6258(3)	0.9056(4)	0.0140(11)	8 <i>c</i>
O7A	O	0.3047(3)	0.5752(3)	0.1469(4)	0.0089(9)	8 <i>c</i>
O7B	O	0.4200(3)	0.6936(3)	0.2901(4)	0.0123(10)	8 <i>c</i>
O8A	O	0.8432(3)	0.8115(3)	0.4002(4)	0.0083(9)	8 <i>c</i>
O8B	O	0.6610(3)	0.6899(3)	0.5334(4)	0.0086(10)	8 <i>c</i>
O9	O	0.6072(3)	0.6033(3)	0.7144(4)	0.0107(7)	8 <i>c</i>
O10A	O	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0917(9)	0.014(2)	2 <i>a</i>
O10B	F	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.3239(7)	0.0141(17)	2 <i>a</i>
O11A	O	0.3137(3)	0.7546(2)	0.0993(4)	0.0076(9)	8 <i>c</i>
O11B	O	0.6918(3)	0.7533(3)	0.3267(4)	0.0118(10)	8 <i>c</i>

Appendix 3.2.18. Selected bond distances (Å) in the crystal structure of vesuvianite from Iordanow.

Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)
Z1-O1A 2x	1.649(5)	X2A-O5B	2.445(5)	<X4A-O>	2.485
Z1-O1B 2x	1.635(5)	X2A-O6A	2.902(5)		
<Z1-O>	1.642	X2A-O8B	2.325(5)	X4B-O6B x4	2.264(13)
		<X2A-O>	2.475	X4B-O9 x4	2.606(12)
Z2A-O2B	1.647(5)			<X4B-O>	2.435
Z2A-O3A	1.638(5)	X2B-O1B	2.469(4)		
Z2A-O4A	1.674(5)	X2B-O2B	2.450(5)	Y1A-O6A x4	2.120(5)
Z2A-O7B	1.632(5)	X2B-O3B	2.389(4)	Y1A-O10B x4	2.25(3)
<Z2A-O>	1.648	X2B-O4A	2.430(4)	<Y1A-O>	2.146
		X2B-O5B	2.313(5)		
Z2B-O2A	1.640(5)	X2B-O5A	2.440(5)	Y1B-O6B x4	2.010(5)
Z2B-O3B	1.644(5)	X2B-O6B	3.014(5)	Y1B-10A	1.925(12)
Z2B-O4B	1.678(5)	X2B-O8A	2.335(5)	<Y1B-O>	1.993
Z2B-O7A	1.616(4)	<X2B-O>	2.480		
<Z2B-O>	1.645			Y2-O4A	1.970(5)
		X3A-O3A	2.436(4)	Y2-O4B	1.924(5)
Z3A-O5A	1.636(2)	X3A-O6A	2.392(5)	Y2-O8A	1.873(5)
Z3A-O6B	1.613(5)	X3A-O6A	2.954(5)	Y2-O8B	1.890(5)
Z3A-O8A	1.628(5)	X3A-O7A	2.648(5)	Y2-O11A	1.866(5)
Z3A-O9	1.656(5)	X3A-O7B	2.528(5)	Y2-O11B	1.884(5)
<Z3A-O>	1.633	X3A-O7B	2.404(4)	<Y2-O>	1.901
		X3A-O8B	2.610(5)		
Z3B-O5A	1.642(5)	X3A-O10B	2.555(2)	Y3A-O1B	1.958(5)
Z3B-O6A	1.628(5)	X3A-O11B	2.598(5)	Y3A-O2A	1.925(5)
Z3B-O8B	1.629(5)	<X3A-O>	2.569	Y3A-O3A	1.983(5)
Z3B-O9	1.666(5)			Y3A-O4B	2.089(5)
<Z3B-O>	1.641	X3B-O3B	2.454(5)	Y3A-O5B	2.041(5)
		X3B-O6B	2.595(4)	Y3A-O11B	1.946(5)
X1-O1A x2	2.344(5)	X3B-O6B	3.051(5)	<Y3A-O>	1.990
X1-O1B x2	2.330(5)	X3B-O7B	2.527(5)		
X1-O2A x2	2.527(5)	X3B-O7A	2.390(4)	Y3B-O1A	1.885(5)
X1-O2B x2	2.523(5)	X3B-O7A	2.491(5)	Y3B-O2B	1.908(5)
<X1-O>	2.431	X3B-O8A	2.628(5)	Y3B-O3B	1.934(5)
		X3B-O10A	2.6046(14)	Y3B-O4A	2.061(5)
X2A-O1A	2.505(5)	X3B-O11A	2.422(4)	Y3B-O5A	1.960(5)
X2A-O2A	2.414(5)	<X3B-O>	2.574	Y3B-O11A	1.931(4)
X2A-O3A	2.372(5)			<Y3B-O>	1.947
X2A-O4B	2.472(4)	X4A-O6A x4	2.353(5)		
X2A-O5A	2.366(5)	X4A-O9 x4	2.616(4)		

Appendix 3.3.1. Chemical composition of wiluite in compare with holotype sample 6 – (Groat et al. 1998).

sample	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	36.72	36.52	37.07	37.57	35.96	36.11
TiO ₂	1.67	1.50	2.22	0.89	0.92	0.80
Al ₂ O ₃	14.17	12.31	11.93	11.94	13.02	12.03
FeO	2.31	1.86	1.88	2.43	3.42	3.21
MnO	0.07	0.13	0.12	0.06	0.06	
MgO	5.42	4.56	4.57	5.09	6.32	6.48
CaO	36.13	36.02	35.74	36.74	35.44	35.54
B ₂ O ₃	3.11	3.20	3.89	3.07	3.12	3.06
Ce ₂ O ₃	–	–	–	–	–	0.18
H ₂ O*	0.89**	0.89**	0.89**	1.21	1.21	0.61**
F	–	–	–	–	–	0.50
O≡F						0.21
sum	100.49	96.99	98.31	99.00	99.47	98.31
			<i>apfu</i>			
Si	18.02	17.98	18.39	18.13	17.99	17.99
Ti	0.62	0.56	0.83	0.32	0.35	0.30
Al	8.20	7.14	6.98	6.79	7.68	7.06
Fe	0.95	0.77	0.78	0.98	1.43	1.34
Mn	0.03	0.05	0.05	0.03	0.03	
Mg	3.97	3.35	3.38	3.66	4.71	4.81
Ca	19.00	19.00	19.00	19.00	19.00	18.97
Ce						0.03
B	2.64	2.72	3.33	2.56	2.70	2.63
H	2.91	2.92	2.94	3.89	4.03	2.03
F						0.79

1-3 – sample 1, 4-5 – sample 2

*H₂O content calculated on single-crystal XRD data

** H₂O content measured by TG after heating up to 1100 °C

Dash – content below detection limit.

Appendix 3.3.2. Powder diffraction data for wiluite from Yakutia (G.V. Barkhudarova's sample). The eight most intense lines are shown in bold.

$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}	$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}
11.01	110	4	2.138	641	10
4.013	222	4	2.113	721	10
3.920	400	4	2.076	712	7
3.502	420	11	2.062	524	14
3.256	402	5	2.028	731	9
3.074	510	9	2.006	633	12
3.058	313	8	1.9821	651	5
3.029	501	9	1.9436	425	2
3.006	422	9	1.9294	713	4
2.978	511	6	1.9041	820	5
2.921	004	27	1.8894	624	5
2.771	440	66	1.8764	821	3
2.764	432	100	1.8625	515	1
2.689	214	6	1.7681	714	14
2.606	600	63	1.7452	644	2
2.583	224	21	1.7356	841	4
2.517	611	7	1.6851	921	13
2.479	620	46	1.6566	107	13
2.443	532	10	1.6360	931	54
2.388	602	6	1.6304	804	9
2.343	404	4	1.6213	814	21
2.316	414	7	1.5943	824	3
2.293	631	8	1.5873	770	13
2.218	710	8	1.5653	664	4
2.203	701	16	1.5564	327	7
2.180	711	10	1.5492	1011	7

Appendix 3.3.3. Crystallographic data and refinement parameters for crystal structure of Wiluite from Yakutia.

Crystallographic parameters	
Symmetry	tetragonal
Space Group	<i>P4/nnc</i>
Unit cell parameters <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	15.7027(3), 11.7008(3)
Unit cell volume (Å ³)	2885.12(12)
<i>Z</i>	2
Calculated density (g/cm ³)	3.412
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	2.730
Crystal size (mm)	0.21×0.15×0.11
Data collection parameters	
2θ range (°)	6.77 – 55.00
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> range	–11→20, –20→13, –15→11
Number reflections	8686
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	1643 (0.044)
Unique reflections <i>c</i> <i>F</i> > 4σ <i>F</i>	1533
Refinement parameters	
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.0220, 0.0586
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ all data	0.0240, 0.0600
<i>S</i>	1.091
ρ _{max} , ρ _{min} , e·Å ⁻³	0.31, -0.58
Refinement method	Full matrix least-squares on <i>F</i> ²

Appendix 3.3.4. Atom fractional coordinates, displacement parameters (\AA^2) and site occupancy for wiluite crystal structure.

Site	Occupancy	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Multiplicity
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0064(1)	4c
X2	Ca	0.69058(2)	0.04532(2)	0.12003(3)	0.0072(1)	16k
X3	Ca	0.67936(3)	-0.10140(3)	-0.10357(4)	0.0140(1)	16k
X4	Ca _{0.5}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1430(1)	0.0070(3)	4e
Z1	Si	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0.0062(2)	4d
Z2	Si	0.54358(4)	0.17851(3)	0.12776(4)	0.0095(1)	16k
Z3	Si	0.65021(3)	-0.08393(3)	0.36489(4)	0.0066(1)	16k
Y1	Mg _{0.28} Fe _{0.22}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.0535(2)	0.0127(6)	4e
Y2	Al	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.0061(2)	8f
Y3	Al _{0.91} Fe _{0.09}	0.61162(3)	0.12009(3)	0.37214(4)	0.0071(2)	16k
O1	O	0.78022(8)	0.17262(8)	0.0844(1)	0.0093(3)	16k
O2	O	0.62126(9)	0.16061(8)	0.2171(1)	0.0111(3)	16k
O3	O	0.54227(9)	0.22479(9)	0.4217(1)	0.0118(3)	16k
O4	O	0.60441(8)	0.06182(8)	0.5284(1)	0.0092(3)	16k
O5	O	0.82837(8)	0.01183(8)	0.1797(1)	0.0098(3)	16k
O6	O	0.62133(9)	-0.22357(8)	0.0532(1)	0.0116(3)	16k
O7A	O _{0.50}	0.4450(5)	0.1745(3)	0.1814(6)	0.012(1)	16k
O7B	O _{0.50}	0.4556(5)	0.1463(3)	0.1924(7)	0.016(1)	16k
O8	O	0.59229(8)	-0.06024(8)	0.0664(1)	0.0078(3)	16k
O9	O	0.64627(8)	-0.14627(8)	$\frac{1}{4}$	0.0094(4)	8h
O10	O _{0.64(1)}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	-0.1301(4)	0.025(2)	4e
O11	O	0.44210(9)	-0.00206(9)	0.1457(1)	0.0143(3)	16k
O12	O _{0.19(1)}	0.6770(6)	-0.2265(5)	-0.2045(7)	0.031(3)	16k
T1	B _{0.51} Al _{0.18}	0.4465(2)	0.0535(2)	$\frac{1}{4}$	0.018(1)	8h
T2	B	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.015(1)	2a

Appendix 3.3.5. Selected bond distances (Å) in the crystal structure of Wiluite from Yautia.

Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)
Z1-O1 4x	1.6364(13)	X2-O5	2.4201(13)	<Y1-O>	2.0797
		X2-O4	2.4697(13)		
Z2-O7(A,B)	1.672(7)	X2-O1	2.4800(13)	Y2-O8 2x	1.8971(12)
Z2-O2	1.6309(14)	<X2-O>	2.4850	Y2-O11 2x	1.9321(14)
Z2-O3	1.6249(15)			Y2-O4 2x	1.9340(13)
Z2-O4	1.6699(14)	X3-O7A	2.441(7)	<Y2-O>	1.9211
<Z2-O>	1.6472	X3-O3	2.3845(14)		
		X3-O11	2.5534(15)	Y3-O1	1.9553(14)
Z3-O6	1.6093(14)	X3-O7A	2.574(5)	Y3-O11	1.9892(15)
Z3-O8	1.6308(13)	X3-O6	2.4056(13)	Y3-O2	1.9283(14)
Z3-O5	1.6268(14)	X3-O7A	2.620(7)	Y3-O3	2.0554(15)
Z3-O9	1.6641(8)	X3-O10	2.6021(7)	Y3-O5	2.0360(14)
<Z3-O>	1.6328	X3-O7B	2.464(8)	Y3-O4	2.0472(13)
		X3-O8	2.4986(13)	<Y3-O>	2.0019
X1-O1 4x	2.3355(13)	X3-O7B	2.601(8)		
X1-O2 4x	2.4910(13)	<X3-O>	2.5144	T1-O11 2x	1.502(2)
<X1-O>	2.4133			T1-O7B 2x	1.612(5)
		X4-O6 4x	2.3145(15)	<T1-O>	1.557
X2-O8	2.3501(13)	X4-O9 4x	2.6218(18)		
X2-O5	2.3336(13)	<X4-O>	2.4685	T2-O10 2x	1.403(5)
X2-O3	2.3829(13)			T1-O12	1.317(9)
X2-O6	3.0457(14)	Y1-O6 4x	2.0626(14)	<T2-O>	1.374
X2-O2	2.3984(14)	Y1-O10	2.148(5)		

Appendix 3.4.1. Chemical composition of cyprine (major components)

Sample	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	36.88	37.22	36.99	36.54	36.56	36.44
Al ₂ O ₃	14.82	14.61	15.83	13.64	13.73	13.73
Fe ₂ O ₃	0.44	0.72	0.83	2.84	2.54	2.13
Mn ₂ O ₃	2.62	2.82	1.56	5.85	6.07	6.22
MgO	3.23	3.03	3.21	0.94	1.25	1.13
CaO	36.71	36.81	36.62	36.28	36.18	36.09
CuO	2.76	2.36	1.89	1.87	1.77	1.96
Cr ₂ O ₃	0.16	0.33	0.23	0.02	0.04	0.05
H ₂ O*	2.79	2.80	2.79	2.76	2.76	2.75
sum	97.62	97.9	97.16	97.98	98.14	97.75
			<i>apfu</i>			
Si	17.82	17.93	17.91	17.86	17.92	17.9
Al	8.44	8.3	9.03	7.86	7.93	7.95
Fe ³⁺	0.16	0.26	0.3	1.04	0.94	0.79
Mn	0.96	1.03	0.57	2.18	2.26	2.33
Mg	2.33	2.18	2.32	0.68	0.91	0.83
Ca	19.00	19.00	19.00	19.00	19.00	19.00
Cu	1.01	0.86	0.69	0.69	0.66	0.73
Cr	0.06	0.13	0.09	0.01	0.02	0.02
H	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00

*H₂O content calculated on single-crystal XRD data

Appendix 3.4.2. Powder diffraction data for cyprine from Wessels. The eight most intense lines are shown in bold.

$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}	$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}
9.40	101	7	2.324	144	10
5.89	002	12	2.275	631	2
5.50	220	2	2.208	533	2
5.192	112	2	2.201	710	5
4.916	310	3	2.186	701	1
4.704	202	5	2.162	711	2
4.497	212	3	2.141	504	3
4.019	222	9	2.122	154	5
3.886	400	3	2.086	623	3
3.777	312	2	2.064	254	3
3.667	330	0.6	2.042	730	7
3.482	240	10	2.026	642	2
3.244	402	7	2.014	731	3
3.073	313	3	1.9976	363	4
3.048	510	8	1.9635	651	4
3.007	431	12	1.9205	713	3
2.950	004	47	1.8885	624	10
2.906	323	5	1.7975	282	2
2.752	432	100	1.7634	714	8
2.666	530	4	1.7184	910	4
2.594	522	76	1.6224	672	28
2.530	314	5	1.5714	770	5
2.498	611	1	1.5593	166	9
2.459	620	35	1.5233	655	2
2.441	503	7	1.4983	844	5
2.376	602	4	1.4753	517	4
2.351	404	7			

Appendix 3.4.3. Crystallographic data and refinement parameters for crystal structure of cyprine from Wessels.

Crystallographic parameters		
Zone	Mg (1)	Mn (2)
Symmetry	Tetragonal	
Space Group	<i>P4/n</i>	
Unit cell parameters <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	15.5173(4), 11.8230(5)	15.5699(2), 11.8042(2)
Unit cell volume (Å ³)	2846.8(2)	2861.6(1)
<i>Z</i>	2	
Calculated density (g/cm ³)	3.44	3.49
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	3.125	3.504
Crystal size (mm)	0.15×0.14×0.12	0.07×0.07×0.05
Data collection parameters		
2θ range (°)	5.06 – 57.84	5.06 – 53.00
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> range	-20→10, -20→18, -15→15	-18→15, -19→13, -13→ 14
Number reflections	14877	6688
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	3254 (0.028)	2869 (0.037)
Unique reflections <i>c</i> <i>F</i> > 4σ <i>F</i>	2848	2071
Refinement parameters		
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.034, 0.077	0.035, 0.070
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ all data	0.042, 0.080	0.051, 0.077
<i>S</i>	1.265	0.917
ρ _{max} , ρ _{min} , e·Å ⁻³	0.43, -0.64	1.49, -1.42
Refinement method	Full matrix least-squares on <i>F</i> ²	

Appendix 3.4.4. Atom fractional coordinates, displacement parameters (\AA^2) and site occupancy for Mg-zone of cyprine crystal structure from Wessels, RSA.

Site	Occupancy	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Multiplicity y
Z1A	Si _{0.942(11)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0.0046(7)	2a
Z1B	Si _{0.969(11)}	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0067(7)	2b
Z2A	Si	0.68089(6)	0.45926(6)	0.12898(8)	0.0075(2)	8g
Z2B	Si	0.45930(6)	0.68104(6)	0.37077(8)	0.0074(2)	8g
Z3A	Si	0.34872(6)	0.41624(6)	0.13498(8)	0.0083(2)	8g
Z3B	Si	0.41597(6)	0.34874(6)	0.36497(8)	0.0082(2)	8g
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.25008(9)	0.0084(2)	4f
X2A	Ca	0.54365(4)	0.31110(4)	0.12061(6)	0.0083(2)	8g
X2B	Ca	0.31112(4)	0.54380(4)	0.37940(6)	0.0083(2)	8g
X3A	Ca	0.60100(5)	0.68042(5)	0.11168(7)	0.0134(2)	8g
X3B	Ca	0.68009(5)	0.60087(5)	0.38776(7)	0.0134(2)	8g
X4A	Ca _{0.475(3)}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3479(3)	0.0096(9)	2c
X4B	Ca _{0.525(3)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.1519(2)	0.0119(8)	2c
Y1A	Cu _{0.525(3)}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	-0.5551(2)	0.0123(6)	2c
Y1B	Cu _{0.475(3)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0555(2)	0.0101(7)	2c
Y2A	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0052(3)	4d
Y2B	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0047(3)	4e
Y3A	Al _{0.825} Mn _{0.175}	0.38891(5)	0.61991(5)	0.12585(7)	0.0072(3)	8g
Y3B	Al _{0.803} Mn _{0.197}	0.61974(5)	0.38891(5)	0.37396(7)	0.0075(3)	8g
O1A	O	0.28064(15)	0.67262(15)	0.0858(2)	0.0083(5)	8g
O1B	O	0.67257(15)	0.28057(15)	0.4145(2)	0.0088(5)	8g
O2A	O	0.65991(15)	0.38220(15)	0.2210(2)	0.0104(5)	8g
O2B	O	0.38234(15)	0.65996(15)	0.2788(2)	0.0096(5)	8g
O3A	O	0.45105(15)	0.72188(15)	0.0754(2)	0.0093(5)	8g
O3B	O	0.72199(15)	0.45100(15)	0.4246(2)	0.0090(5)	8g
O4A	O	0.60683(15)	0.43767(15)	0.0303(2)	0.0099(5)	8g
O4B	O	0.43773(15)	0.60683(15)	0.4696(2)	0.0097(5)	8g
O5A	O	0.32925(15)	0.51429(16)	0.1782(2)	0.0117(5)	8g
O5B	O	0.51397(16)	0.32904(15)	0.3218(2)	0.0112(5)	8g
O6A	O	0.27089(16)	0.38036(17)	0.0591(2)	0.0142(5)	8g
O6B	O	0.37996(17)	0.27087(16)	0.4414(2)	0.0141(5)	8g
O7A	O	0.67360(15)	0.55614(15)	0.1781(2)	0.0118(5)	8g
O7B	O	0.55612(15)	0.67387(16)	0.3218(2)	0.0118(5)	8g
O8A	O	0.43898(15)	0.40857(15)	0.0667(2)	0.0092(5)	8g
O8B	O	0.40845(15)	0.43869(15)	0.4340(2)	0.0095(5)	8g
O9	O	0.35485(15)	0.35480(15)	0.2498(2)	0.0112(5)	8g
O10A	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3641(5)	0.0146(11)	2c
O10B	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1360(5)	0.0135(11)	2c
O11A	O	0.49504(16)	0.56201(16)	0.1359(2)	0.0099(5)	8g
O11B	O	0.56196(16)	0.49479(16)	0.3641(2)	0.0097(5)	8g
H11A	H	0.508(4)	0.526(4)	0.186(5)	0.07(2)	8g

H11B	H	0.533(4)	0.507(4)	0.305(4)	0.050	8 <i>g</i>
H10B	H	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.220(7)	0.01(2)	2 <i>c</i>

Appendix 3.4.5. Atom fractional coordinates, displacement parameters (\AA^2) and site occupancy for crystal structure of cyprine Mn-zone from Wessels RSA.

Site	Occupancy	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Multiplicity y
Z1A	Si _{0.946(10)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0.0039(9)	2a
Z1B	Si _{0.965(10)}	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0047(9)	2b
Z2A	Si	0.68159(10)	0.45943(10)	0.13062(10)	0.0105(3)	8g
Z2B	Si	0.45848(9)	0.68077(10)	0.37213(10)	0.0086(3)	8g
Z3A	Si	0.34811(9)	0.41400(10)	0.13464(10)	0.0083(3)	8g
Z3B	Si	0.41745(10)	0.34884(10)	0.36434(10)	0.0082(3)	8g
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.25024(10)	0.0072(3)	4f
X2A	Ca	0.54471(7)	0.31183(7)	0.12073(7)	0.0075(2)	8g
X2B	Ca	0.31081(7)	0.54320(7)	0.37878(7)	0.0075(2)	8g
X3A	Ca	0.59908(7)	0.67778(7)	0.11509(8)	0.0130(3)	8g
X3B	Ca	0.68077(7)	0.60093(7)	0.39007(8)	0.0125(3)	8g
X4A	Ca _{0.663(5)}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3528(2)	0.0093(9)	2c
X4B	Ca _{0.337(5)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.1460(5)	0.0081(17)	2c
Y1A	Cu _{0.337(5)}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	-0.5547(3)	0.0062(14)	2c
Y1B	Cu _{0.663(5)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.05286(16)	0.0098(7)	2c
Y2A	Al _{0.736} Mn _{0.264}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0060(5)	4d
Y2B	Al _{0.866} Mn _{0.134}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0069(6)	4e
Y3A	Al _{0.528} Mn _{0.472}	0.38879(7)	0.61802(7)	0.12502(7)	0.0067(3)	8g
Y3B	Al _{0.752} Mn _{0.248}	0.62064(8)	0.38878(8)	0.37464(8)	0.0058(4)	8g
O1A	O	0.2797(2)	0.6725(2)	0.0858(2)	0.0069(8)	8g
O1B	O	0.6731(2)	0.2812(2)	0.4147(2)	0.0073(8)	8g
O2A	O	0.6609(2)	0.3824(2)	0.2230(2)	0.0095(8)	8g
O2B	O	0.3815(2)	0.6599(2)	0.2803(2)	0.0082(8)	8g
O3A	O	0.4516(2)	0.7219(2)	0.0749(2)	0.0077(8)	8g
O3B	O	0.7218(2)	0.4507(2)	0.4251(2)	0.0078(8)	8g
O4A	O	0.6078(2)	0.4372(2)	0.0320(2)	0.0084(8)	8g
O4B	O	0.4371(2)	0.6071(2)	0.4714(2)	0.0085(8)	8g
O5A	O	0.3274(2)	0.5109(2)	0.1783(2)	0.0110(8)	8g
O5B	O	0.5151(2)	0.3294(2)	0.3212(2)	0.0102(8)	8g
O6A	O	0.2717(2)	0.3770(2)	0.0564(2)	0.0120(8)	8g
O6B	O	0.3824(2)	0.2709(2)	0.4406(2)	0.0132(8)	8g
O7A	O	0.6742(2)	0.5560(2)	0.1803(2)	0.0151(9)	8g
O7B	O	0.5552(2)	0.6729(2)	0.3239(2)	0.0119(8)	8g
O8A	O	0.4384(2)	0.4075(2)	0.0654(2)	0.0076(8)	8g
O8B	O	0.4087(2)	0.4392(2)	0.4322(2)	0.0073(8)	8g
O9	O	0.3554(2)	0.3531(2)	0.2504(2)	0.0087(8)	8g
O10A	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3634(5)	0.0147(17)	2c
O10B	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1398(5)	0.0172(17)	2c
O11A	O	0.4939(2)	0.5616(2)	0.1380(2)	0.0084(8)	8g
O11B	O	0.5624(2)	0.4951(2)	0.3630(2)	0.0084(8)	8g

Appendix 3.4.6. Selected bond distances (Å) in the crystal structure of Mg-zone of cyprine from Wessels, RSA.

Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)
Z1A-O1A 4x	1.642(2)	X2A-O6A	2.927(3)	X4B-O6A x4	2.325(3)
		X2A-O8A	2.309(2)	X4B-O9 x4	2.576(3)
Z1B-O1B	1.640(2)	<X2A-O>	2.467	<X4B-O>	2.451
Z2A-O2A	1.649(2)	X2B-O1B	2.488(2)	Y1A-O6B x4	2.043(3)
Z2A-O3A	1.641(2)	X2B-O2B	2.426(2)	Y1A-O10A	2.259(6)
Z2A-O4A	1.672(3)	X2B-O3B	2.374(3)	<Y1A-O>	2.086
Z2A-O7A	1.616(2)	X2B-O4B	2.440(2)		
<Z2A-O>	1.645	X2B-O5B	2.325(2)	Y1B-O6A x4	2.049(3)
		X2B-O5A	2.439(3)	Y1B-10B	2.264(6)
Z2B-O2B	1.648(2)	X2B-O6B	2.936(3)	<Y1B-O>	2.094
Z2B-O3B	1.639(2)	X2B-O8B	2.315(2)		
Z2B-O4B	1.675(3)	<X2B-O>	2.468	Y2A-O4A x2	1.952(2)
Z2B-O7B	1.614(3)			Y2A-O8A x2	1.879(2)
<Z2B-O>	1.644	X3A-O3A	2.452(2)	Y2A-O11A	1.875(2)
				x2	
		X3A-O6A	2.476(3)	<Y2A-O>	1.902
Z3A-O5A	1.633(3)	X3A-O6A	2.987(3)		
Z3A-O6A	1.604(3)	X3A-O7A	2.367(2)	Y2B-O4B x2	1.952(2)
Z3A-O8A	1.621(2)	X3A-O7A	2.496(2)	Y2B-O8B x2	1.879(2)
Z3A-O9	1.661(3)	X3A-O7B	2.582(3)	Y2B-O11B	1.875(2)
				x2	
<Z3A-O>	1.630	X3A-O8A	2.596(3)	<Y2B-O>	1.902
		X3A-O10B	2.567(1)		
Z3B-O5B	1.633(3)	X3A-O11A	2.482(3)	Y3A-O1A	1.928(2)
Z3B-O6B	1.609(3)	<X3A-O>	2.556	Y3A-O2B	1.915(2)
Z3B-O8B	1.621(2)			Y3A-O3A	1.946(2)
Z3B-O9	1.662(3)	X3B-O3B	2.453(2)	Y3A-O4A	2.052(3)
<Z3B-O>	1.631	X3B-O6B	2.480(3)	Y3A-O5A	1.981(3)
		X3B-O6B	2.985(3)	Y3A-O11A	1.880(3)
X1-O1A x2	2.333(3)	X3B-O7B	2.365(3)	<Y3A-O>	1.950
X1-O1B x2	2.334(3)	X3B-O7B	2.495(3)		
X1-O2A x2	2.506(2)	X3B-O7A	2.576(3)	Y3B-O1B	1.931(2)
X1-O2B x2	2.507(2)	X3B-O8B	2.590(3)	Y3B-O2A	1.915(3)
<X1-O>	2.420	X3B-O10A	2.571(1)	Y3B-O3B	1.951(2)
		X3B-O11B	2.480(3)	Y3B-O4B	2.054(3)
X2A-O1A	2.490(2)	<X3B-O>	2.555	Y3B-O5B	1.984(3)
X2A-O2A	2.425(2)			Y3B-O11B	2.054(3)
X2A-O3A	2.375(2)	X4A-O6B x4	2.324(3)	<Y3B-O>	1.952
X2A-O4A	2.441(2)	X4A-O9 x4	2.576(3)		
X2A-O5A	2.327(2)	<X4A-O>	2.450		
X2A-O5B	2.439(3)				

Appendix 3.4.7. Selected bond distances (Å) in the crystal structure of Mn-zone of cyprine crystal structure from Wessels, RSA.

Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)
Z1A-O1A 4x	1.642(3)	X2A-O6A	3.010(4)	X4B-O6A x4	2.275(4)
		X2A-O8A	2.319(4)	X4B-O9 x4	2.602(4)
Z1B-O1B	1.640(3)	<X2A-O>	2.474	<X4B-O>	2.439
Z2A-O2A	1.652(3)	X2B-O1B	2.514(3)	Y1A-O6B x4	2.091(4)
Z2A-O3A	1.645(4)	X2B-O2B	2.419(3)	Y1A-O10A	2.260(7)
Z2A-O4A	1.672(3)	X2B-O3B	2.372(3)	<Y1A-O>	2.125
Z2A-O7A	1.619(4)	X2B-O4B	2.459(3)		
<Z2A-O>	1.647	X2B-O5B	2.326(4)	Y1B-O6A x4	2.010(4)
		X2B-O5A	2.434(3)	Y1B-10B	2.274(7)
Z2B-O2B	1.650(3)	X2B-O6B	2.898(4)	<Y1B-O>	2.063
Z2B-O3B	1.643(4)	X2B-O8B	2.312(4)		
Z2B-O4B	1.674(3)	<X2B-O>	2.467	Y2A-O4A x2	1.980(3)
Z2B-O7B	1.615(4)			Y2A-O8A x2	1.896(3)
<Z2B-O>	1.646	X3A-O3A	2.443(4)	Y2A-O11A	1.893(3)
				x2	
		X3A-O6A	2.525(3)	<Y2A-O>	1.923
Z3A-O5A	1.625(4)	X3A-O6A	2.982(3)		
Z3A-O6A	1.611(4)	X3A-O7A	2.356(4)	Y2B-O4B x2	1.964(3)
Z3A-O8A	1.630(4)	X3A-O7A	2.521(4)	Y2B-O8B x2	1.887(3)
Z3A-O9	1.667(3)	X3A-O7B	2.558(3)	Y2B-O11B	1.888(3)
				x2	
<Z3A-O>	1.633	X3A-O8A	2.577(3)	<Y2B-O>	1.913
		X3A-O10B	2.621(1)		
Z3B-O5B	1.632(4)	X3A-O11A	2.454(4)	Y3A-O1A	1.954(3)
Z3B-O6B	1.605(4)	<X3A-O>	2.560	Y3A-O2B	1.948(3)
Z3B-O8B	1.624(4)			Y3A-O3A	1.980(4)
Z3B-O9	1.657(3)	X3B-O3B	2.460(4)	Y3A-O4A	2.044(3)
<Z3B-O>	1.630	X3B-O6B	2.456(3)	Y3A-O5A	2.024(4)
		X3B-O6B	2.456(3)	Y3A-O11A	1.864(4)
X1-O1A x2	2.331(3)	X3B-O7B	2.384(4)	<Y3A-O>	1.969
X1-O1B x2	2.332(3)	X3B-O7B	2.512(4)		
X1-O2A x2	2.506(3)	X3B-O7A	2.574(3)	Y3B-O1B	1.921(4)
X1-O2B x2	2.508(3)	X3B-O8B	2.595(3)	Y3B-O2A	1.900(3)
<X1-O>	2.419	X3B-O10A	2.578(1)	Y3B-O3B	1.943(4)
		X3B-O11B	2.493(4)	Y3B-O4B	2.027(3)
X2A-O1A	2.482(3)	<X3B-O>	2.501	Y3B-O5B	1.990(4)
X2A-O2A	2.435(3)			Y3B-O11B	1.893(4)
X2A-O3A	2.369(3)	X4A-O6B x4	2.336(4)	<Y3B-O>	1.946
X2A-O4A	2.423(3)	X4A-O9 x4	2.592(3)		
X2A-O5A	2.330(4)	<X4A-O>	2.464		
X2A-O5B	2.426(3)				

Appendix 3.5.1. Chemical composition of aluminovesuvianite from Asbestos, Canada (1–4) and Georgetown, USA (5, sample № 27952 FM), wt. %.

Sample	1	2	3	4	5	
SiO ₂	37.08	37.45	37.10	37.34	37.42	
Al ₂ O ₃	18.82	18.90	19.15	18.85	18.34	
Fe ₂ O ₃	0.22	0.14	0.20	0.21	0.21	
Mn ₂ O ₃	0.67	0.50	0.45	0.39		
MgO	2.48	2.21	1.69	2.30	2.68	
CaO	36.57	36.92	36.75	36.85	37.21	
Cr ₂ O ₃	–	–	–	–	1.14	
H ₂ O*	2.78	2.81	2.80	2.81	2.83	
sum	98.62	98.93	98.14	98.75	99.83	
		<i>apfu</i>				
Si	17.98	17.99	17.90	17.97	17.83	
Al	10.76	10.70	10.89	10.69	10.30	
Fe	0.08	0.05	0.07	0.08	0.07	
Mn	0.25	0.18	0.17	0.14		
Mg	1.79	1.58	1.21	1.65	1.90	
Ca	19.00	19.00	19.00	19.00	19.00	
Cr					0.43	
H	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	

*H₂O content calculated on single-crystal XRD data

Dash – content below detection limit.

Appendix 3.5.2. Powder diffraction data for alumovesuvianite from Asbestos. The eight most intense lines are shown in bold.

$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}	$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}
11.07	211	12	2.073	623	5
5.98	220	5	2.065	543	3
5.52	112	3	2.043	712	2
5.23	202	1	2.029	730	5
4.71	231	6	2.015	642	4
4.05	400	10	2.000	731	5
3.903	312	3	1.9632	363	12
3.795	330	1	1.9279	651	6
3.680	322	1	1.9219	372	5
3.488	402	18	1.9062	713	6
3.260	313	4	1.8882	811	15
3.082	510	5	1.8729	652	1
3.058	431	6	1.8001	515	3
3.016	004	16	1.7658	831	20
2.969	323	22	1.7178	714	14
2.912	432	6	1.6813	910	10
2.761	530	100	1.6672	734	20
2.662	224	16	1.6479	436	7
2.612	600	61	1.6247	912	21
2.593	314	25	1.5870	931	7
2.539	620	5	1.5718	725	9
2.459	541	15	1.5573	770	6
2.384	404	5	1.5435	664	1
2.354	523	8	1.5381	754	2
2.334	334	14	1.5251	626	2
2.308	631	4	1.5115	1020	2
2.279	215	3	1.5030	950	4
2.245	170	1	1.4853	1002	4
2.201	701	9	1.4540	914	1
2.186	711	2	1.4460	228	2
2.165	504	7	1.4221	1032	3
2.146	315	3	1.3882	308	4
2.138	433	8	1.3750	774	5
2.090	712	2	1.3443	880	22

Appendix 3.5.3. Crystallographic data and refinement parameters for crystal structure of alumovesuvianite from Asbestos.

Crystallographic parameters	
Symmetry	tetragonal
Space Group	<i>P4/n</i>
Unit cell parameters <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	15.5103(2), 11.8096(2)
Unit cell volume (Å ³)	2841.05(9)
<i>Z</i>	2
Calculated density (g/cm ³)	3.370
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	2.563
Crystal size (mm)	0.21×0.17×0.14
Data collection parameters	
2θ range (°)	5.30 – 55.00
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> range	–20→20, –15→19, –15→15
Number reflections	12750
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	3265 (0.025)
Unique reflections <i>c</i> <i>F</i> > 4σ <i>F</i>	3098
Refinement parameters	
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.0363, 0.0809
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ all data	0.0386, 0.0816
<i>S</i>	1.323
ρ _{max} , ρ _{min} , e·Å ⁻³	0.66, -1.25
Refinement method	Full matrix least-squares on <i>F</i> ²

Appendix 3.5.4. Atom fractional coordinates, displacement parameters (\AA^2) and site occupancy for aluminovesuvianite crystal structure from Asbestos.

Site	Occupancy	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Multiplicity
Z1A	Si	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0.0057(4)	2a
Z1B	Si	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0051(4)	2b
Z2A	Si	0.67964(6)	0.45785(6)	0.12717(8)	0.0041(2)	8g
Z2B	Si	0.46007(6)	0.68203(6)	0.36915(8)	0.0042(2)	8g
Z3A	Si	0.34938(6)	0.42027(6)	0.13655(8)	0.0043(2)	8g
Z3B	Si	0.41117(6)	0.34803(6)	0.36691(8)	0.0050(2)	8g
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.24990(8)	0.0046(2)	4f
X2A	Ca	0.54225(4)	0.30981(4)	0.12159(6)	0.0045(2)	8g
X2B	Ca	0.31188(4)	0.54586(4)	0.38088(6)	0.0048(2)	8g
X3A	Ca	0.60407(5)	0.68557(5)	0.10418(6)	0.0073(2)	8g
X3B	Ca	0.67828(5)	0.59957(5)	0.37759(6)	0.0081(2)	8g
X4A	Ca _{0.07}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3493(17)	0.0062(3)	2c
X4B	Ca _{0.93}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.15023(13)	0.0062(3)	2c
Y2A	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0038(3)	4d
Y2B	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0049(3)	4e
Y3A	Al	0.38897(7)	0.62265(7)	0.12661(9)	0.0045(2)	8g
Y3B	Al	0.61928(7)	0.38642(7)	0.37467(9)	0.0062(2)	8g
Y1A	Al _{0.73} Mn _{0.20}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.52998(17)	0.0061(6)	2c
Y1B	Fe _{0.07}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0392(13)	0.0061(6)	2c
O1A	O	0.28235(16)	0.67278(16)	0.0856(2)	0.0052(5)	8g
O1B	O	0.67189(16)	0.27863(16)	0.4144(2)	0.0060(5)	8g
O2A	O	0.65748(16)	0.38149(16)	0.2194(2)	0.0063(5)	8g
O2B	O	0.38316(16)	0.66151(16)	0.2766(2)	0.0054(5)	8g
O3A	O	0.45044(15)	0.72259(16)	0.0754(2)	0.0046(5)	8g
O3B	O	0.72111(16)	0.45215(16)	0.4236(2)	0.0059(5)	8g
O4A	O	0.60579(15)	0.43623(16)	0.0269(2)	0.0053(5)	8g
O4B	O	0.43894(16)	0.60696(16)	0.4675(2)	0.0066(5)	8g
O5A	O	0.33226(16)	0.51859(16)	0.1800(2)	0.0067(5)	8g
O5B	O	0.50913(17)	0.32674(16)	0.3240(2)	0.0082(5)	8g
O6A	O	0.27047(16)	0.38608(17)	0.0620(2)	0.0079(5)	8g
O6B	O	0.37121(18)	0.27168(16)	0.4436(2)	0.0106(5)	8g
O7A	O	0.67021(16)	0.55562(16)	0.1737(2)	0.0064(5)	8g
O7B	O	0.55609(16)	0.67557(16)	0.3166(2)	0.0078(5)	8g
O8A	O	0.43956(16)	0.41000(16)	0.0687(2)	0.0063(5)	8g
O8B	O	0.40697(16)	0.43836(16)	0.4370(2)	0.0055(5)	8g
O9	O	0.35166(16)	0.35762(16)	0.2507(2)	0.0069(5)	8g
O10A	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3741(4)	0.0101(11)	2c
O10B	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1423(4)	0.0066(10)	2c
O11A	O	0.49569(16)	0.56346(17)	0.1349(2)	0.0063(5)	8g
O11B	O	0.55924(17)	0.49466(16)	0.3629(2)	0.0077(5)	8g
H11A	H	0.549(4)	0.563(6)	0.182(7)	0.11(3)	8g
H11B	H	0.524(5)	0.495(5)	0.293(4)	0.09(3)	8g
H10B	H	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.2275(18)	0.02(3)	2c

Appendix 3.5.5. Selected bond distances (Å) in the crystal structure of alumovesuvianite from Asbestos.

Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)
Z1A-O1A 4x	1.645(2)	X2A-O6A	2.813(3)	X4B-O6A x4	2.375(3)
		X2A-O8A	2.311(3)	X4B-O9 x4	2.585(3)
Z1B-O1B	1.639(2)	<X2A-O>	2.461	<X4B-O>	2.480
Z2A-O2A	1.645(3)	X2B-O1B	2.439(3)	Y1A-O6B x4	1.935(3)
Z2A-O3A	1.639(3)	X2B-O2B	2.441(3)	Y1A-O10A	1.841(6)
Z2A-O4A	1.677(3)	X2B-O3B	2.366(3)	<Y1A-O>	1.916
Z2A-O7A	1.617(3)	X2B-O4B	2.414(3)		
<Z2A-O>	1.646	X2B-O5B	2.431(3)	Y1B-O6A x4	2.151(4)
		X2B-O5A	2.323(3)	Y1B-10B	2.14(2)
Z2B-O2B	1.649(3)	X2B-O6B	3.093(3)	<Y1B-O>	2.149
Z2B-O3B	1.639(3)	X2B-O8B	2.323 (3)		
Z2B-O4B	1.677(3)	<X2B-O>	2.479	Y2A-O4A x2	1.942(2)
Z2B-O7B	1.616(3)			Y2A-O8A x2	1.867(2)
<Z2B-O>	1.645	X3A-O3A	2.474(2)	Y2A-O11A x2	1.874(2)
		X3A-O6A	2.369(3)	<Y2A-O>	1.894
Z3A-O5A	1.631(3)	X3A-O6A	2.979(3)		
Z3A-O6A	1.598(3)	X3A-O7A	2.406(3)	Y2B-O4B x2	1.948(2)
Z3A-O8A	1.620(3)	X3A-O7A	2.498(3)	Y2B-O8B x2	1.884(2)
Z3A-O9	1.662(3)	X3A-O7B	2.621(3)	Y2B-O11B x2	1.863(2)
<Z3A-O>	1.628	X3A-O8A	2.612(3)	<Y2B-O>	1.898
		X3A-O10B	2.515(1)		
Z3B-O5B	1.635(3)	X3A-O11A	2.558(3)	Y3A-O1A	1.890(3)
Z3B-O6B	1.615(3)	<X3A-O>	2.559	Y3A-O2B	1.873(3)
Z3B-O8B	1.629(3)			Y3A-O3A	1.918(3)
Z3B-O9	1.661(3)	X3B-O3B	2.442(3)	Y3A-O4A	2.032(3)
<Z3B-O>	1.635	X3B-O6B	2.601 (3)	Y3A-O5A	1.943(3)
		X3B-O6B	3.006(3)	Y3A-O11A	1.895(3)
X1-O1A x2	2.335(2)	X3B-O7B	2.472(3)	<Y3A-O>	1.925
X1-O1B x2	2.333(3)	X3B-O7B	2.345(3)		
X1-O2A x2	2.520(2)	X3B-O7A	2.506(3)	Y3B-O1B	1.919(3)
X1-O2B x2	2.500(2)	X3B-O8B	2.624(2)	Y3B-O2A	1.929(3)
<X1-O>	2.422	X3B-O10A	2.585(1)	Y3B-O3B	1.967(3)
		X3B-O11B	2.467(3)	Y3B-O4B	2.073(3)
X2A-O1A	2.515(2)	<X3B-O>	2.561	Y3B-O5B	2.033(3)
X2A-O2A	2.401(3)			Y3B-O11B	1.925(3)
X2A-O3A	2.383(2)	X4A-O6B x4	2.210(10)	<Y3B-O>	1.974
X2A-O4A	2.463(2)	X4A-O9 x4	2.575(9)		
X2A-O5A	2.338(2)	<X4A-O>	2.393		
X2A-O5B	2.460(3)				

Appendix 3.6.1. Chemical composition of magnesiovesuvianite from Tuydo (wt. %).

Образец	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	36.27	36.50	36.72	36.64	36.45	36.85
Al ₂ O ₃	19.80	19.95	20.01	19.82	20.20	19.55
FeO	–	0.05	0.03	–	0.09	0.05
MnO	0.11	0.15	0.14	0.10	0.15	0.12
MgO	1.64	1.70	1.65	1.88	1.63	1.75
CaO	35.85	36.28	36.52	36.22	36.10	36.52
Na ₂ O	0.01	0.08	0.05	0.14	0.07	0.02
H ₂ O*	2.73	2.78	2.79	2.78	2.76	2.78
sum	96.41	97.49	97.91	97.58	97.45	97.64
			<i>apfu</i>			
Si	17.93	17.77	17.79	17.81	17.84	17.88
Al	11.54	11.45	11.42	11.36	11.65	11.18
Fe	0	0.02	0.01	0	0.04	0.02
Mn	0.05	0.06	0.06	0.04	0.06	0.05
Mg	1.21	1.23	1.19	1.36	1.19	1.27
Ca	18.99	18.92	18.95	18.87	18.93	18.98
Na	0.01	0.08	0.05	0.13	0.07	0.02
H	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00	9.00

*H₂O content calculated on single-crystal XRD data

Dash – content below detection limit.

Appendix 3.6.2. Powder diffraction data for magnesiovesuvianite from Tuydo. The eight most intense lines are shown in bold.

$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}	$d_{\text{meas}} \text{ \AA}$	hkl	I_{meas}
10.96	110	23	2.058	254	2
5.48	220	10	2.036	730	17
4.039	231	2	2.020	642	3
3.872	400	8	2.007	731	5
3.653	330	2	1.9930	363	3
3.464	240	22	1.9581	651	6
3.238	402	2	1.9251	614	3
3.038	510	33	1.9205	713	1
2.997	431	9	1.8840	624	12
2.943	004	9	1.7602	714	4
2.740	432	100	1.7120	910	9
2.658	530	10	1.6751	734	2
2.583	522	21	1.6600	436	4
2.525	314	2	1.6165	672	25
2.491	611	3	1.5670	770	16
2.365	620	94	1.5551	616	3
2.320	144	4	1.5184	655	11
2.265	631	4	1.4930	844	3
2.192	710	19	1.4739	517	2
2.177	701	4	1.3841	774	3
2.156	711	8	1.3711	1004	5
2.117	154	12	1.3500	1052	2
2.080	623	2	1.3409	954	4

Appendix 3.6.3. Crystallographic data and refinement parameters for crystal structure of magnesiovesuvianite from Tuydo.

Crystallographic parameters	
Symmetry	tetragonal
Space Group	<i>P4/n</i>
Unit cell parameters <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	15.5362(2), 11.7960(3)
Unit cell volume (Å ³)	2847.26(11)
<i>Z</i>	2
Calculated density (g/cm ³)	3.334
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	2.493
Crystal size (mm)	0.22 × 0.04 × 0.03
Data collection parameters	
2θ range (°)	5.07 – 55.00
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> range	-7→20, -19→11, -15→7
Number reflections	6737
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	3266 (0.014)
Unique reflections <i>c</i> <i>F</i> > 4σ <i>F</i>	3097
Refinement parameters	
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.0270, 0.0702
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ all data	0.03292, 0.0712
<i>S</i>	1.24
ρ _{max} , ρ _{min} , e·Å ⁻³	0.50, -0.48
Refinement method	Full matrix least-squares on <i>F</i> ²

Appendix 3.6.4. Atom fractional coordinates, displacement parameters (\AA^2) and site occupancy for magnesiovesuvianite crystal structure from Tuydo.

Site	Occupancy	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Multiplicity
						y
Z1A	Si _{0.95}	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0.0053(8)	2a
Z1B	Si _{0.88}	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0029(8)	2b
Z2A	Si	0.6818(1)	0.4594(1)	0.1297(1)	0.0051(3)	8g
Z2B	Si	0.4583(1)	0.6801(1)	0.3717(1)	0.0045(3)	8g
Z3A	Si	0.34848(9)	0.41410(9)	0.1339(1)	0.0058(3)	8g
Z3B	Si	0.41879(9)	0.34919(9)	0.3642(1)	0.0048(3)	8g
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.2506(1)	0.0053(2)	4f
X2A	Ca	0.54434(7)	0.31139(7)	0.11937(8)	0.0054(2)	8g
X2B	Ca	0.30987(7)	0.54202(7)	0.37878(8)	0.0052(2)	8g
X3A	Ca	0.60084(8)	0.67943(8)	0.11666(8)	0.0126(2)	8g
X3B	Ca	0.68415(7)	0.60320(8)	0.39280(7)	0.0096(2)	8g
X4A	Ca _{0.726(5)}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3487(2)	0.0083(7)	2c
X4B	Ca _{0.274(5)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.1519(6)	0.010(2)	2c
Y1A	Mg _{0.194} Al _{0.08}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	-0.5434(9)	0.0100(9)	2c
Y1B	Mg _{0.406} Al _{0.32}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0326(3)	0.0027(5)	2c
Y2A	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0046(3)	4d
Y2B	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0048(3)	4e
Y3A	Al	0.3877(1)	0.6194(1)	0.1261(1)	0.0058(3)	8g
Y3B	Al	0.6219(1)	0.3882(1)	0.3730(1)	0.0054(3)	8g
O1A	O	0.2797(2)	0.6722(2)	0.0864(2)	0.0072(7)	8g
O1B	O	0.6713(2)	0.2818(2)	0.4137(2)	0.0068(7)	8g
O2A	O	0.6609(2)	0.3825(2)	0.2232(3)	0.0061(7)	8g
O2B	O	0.3824(2)	0.6583(2)	0.2793(3)	0.0058(7)	8g
O3A	O	0.4504(2)	0.7205(2)	0.0765(3)	0.0065(7)	8g
O3B	O	0.7223(2)	0.4505(2)	0.4238(3)	0.0048(7)	8g
O4A	O	0.6067(2)	0.4372(2)	0.0306(2)	0.0061(7)	8g
O4B	O	0.4371(2)	0.6065(2)	0.4722(2)	0.0064(7)	8g
O5A	O	0.3286(2)	0.5123(2)	0.1774(3)	0.0086(7)	8g
O5B	O	0.5172(2)	0.3318(2)	0.3199(3)	0.0068(7)	8g
O6A	O	0.2708(2)	0.3773(3)	0.0573(2)	0.0141(9)	8g
O6B	O	0.3855(2)	0.2702(2)	0.4390(2)	0.0093(7)	8g
O7A	O	0.6738(2)	0.5557(2)	0.1812(3)	0.0092(7)	8g
O7B	O	0.5557(2)	0.6721(2)	0.3243(3)	0.0080(7)	8g
O8A	O	0.4394(2)	0.4075(2)	0.0647(2)	0.0045(7)	8g
O8B	O	0.4102(2)	0.4388(2)	0.4328(2)	0.0067(7)	8g
O9	O	0.3575(3)	0.3523(3)	0.2496(2)	0.0063(4)	8g
O10A	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.3612(5)	0.011(1)	2c
O10B	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1293(5)	0.012(2)	2c
O11A	O	0.4944(2)	0.5601(2)	0.1375(3)	0.0094(7)	8g
O11B	O	0.5628(2)	0.4960(2)	0.3639(2)	0.0046(7)	8g

Appendix 3.6.5. Selected bond distances (Å) in the crystal structure of magnesiovesuvianite from Tuydo.

Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)
Z1A-O1A 4x	1.647(3)	X2A-O6A	2.984(4)	X4B-O6A x4	2.293(5)
		X2A-O8A	2.303(3)	X4B-O9 x4	2.578(4)
Z1B-O1B	1.666(3)	<X2A-O>	2.468	<X4B-O>	2.436
Z2A-O2A	1.658(4)	X2B-O1B	2.496(4)	Y1A-O6B x4	2.138(4)
Z2A-O3A	1.649(4)	X2B-O2B	2.431(4)	Y1A-O10A	2.149(13)
Z2A-O4A	1.688(4)	X2B-O3B	2.385(3)	<Y1A-O>	2.140
Z2A-O7A	1.619(4)	X2B-O4B	2.474(4)		
<Z2A-O>	1.654	X2B-O5B	2.341(3)	Y1B-O6A x4	2.025(4)
		X2B-O5A	2.437(3)	Y1B-10B	1.910(8)
Z2B-O2B	1.642(4)	X2B-O6B	2.822(4)	<Y1B-O>	2.002
Z2B-O3B	1.640(4)	X2B-O8B	2.326(3)		
Z2B-O4B	1.678(3)	<X2B-O>	2.464	Y2A-O4A x2	1.957(4)
Z2B-O7B	1.620(4)			Y2A-O8A x2	1.880(3)
<Z2B-O>	1.645	X3A-O3A	2.469(4)	Y2A-O11A	1.874(3)
				x2	
		X3A-O6A	2.518(3)	<Y2A-O>	1.904
Z3A-O5A	1.639(4)	X3A-O6A	2.993(3)		
Z3A-O6A	1.612(4)	X3A-O7A	2.358(3)	Y2B-O4B x2	1.950(4)
Z3A-O8A	1.635(4)	X3A-O7A	2.505(4)	Y2B-O8B x2	1.865(3)
Z3A-O9	1.674(4)	X3A-O7B	2.550(3)	Y2B-O11B	1.880(3)
				x2	
<Z3A-O>	1.640	X3A-O8A	2.607(3)	<Y2B-O>	1.898
		X3A-O10B	2.568(1)		
Z3B-O5B	1.639(3)	X3A-O11A	2.496(3)	Y3A-O1A	1.925(4)
Z3B-O6B	1.598(3)	<X3A-O>	2.563	Y3A-O2B	1.908(3)
Z3B-O8B	1.616(3)			Y3A-O3A	1.939(4)
Z3B-O9	1.654(4)	X3B-O3B	2.473(4)	Y3A-O4A	2.048(3)
<Z3B-O>	1.627	X3B-O6B	2.398(3)	Y3A-O5A	1.994(4)
		X3B-O6B	2.996(3)	Y3A-O11A	1.901(4)
X1-O1A x2	2.329(3)	X3B-O7B	2.404(4)	<Y3A-O>	1.953
X1-O1B x2	2.333(3)	X3B-O7B	2.487(4)		
X1-O2A x2	2.502(4)	X3B-O7A	2.608(3)	Y3B-O1B	1.885(4)
X1-O2B x2	2.524(4)	X3B-O8B	2.609(3)	Y3B-O2A	1.870(3)
<X1-O>	2.422	X3B-O10A	2.527(2)	Y3B-O3B	1.930(4)
		X3B-O11B	2.538(4)	Y3B-O4B	2.044(3)
X2A-O1A	2.469(4)	<X3B-O>	2.560	Y3B-O5B	1.951(4)
X2A-O2A	2.449(4)			Y3B-O11B	1.912(4)
X2A-O3A	2.364(3)	X4A-O6B x4	2.380(4)	<Y3B-O>	1.932
X2A-O4A	2.420(3)	X4A-O9 x4	2.585(3)		
X2A-O5A	2.334(3)	<X4A-O>	2.483		
X2A-O5B	2.423(3)				

Appendix 3.7.1. Chemical composition of F-bearing vesuvianite compared with holotype fluorvesuvianite (6), wt. %.

Sample	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	35.65	35.64	35.93	36.02	35.82	36.60
TiO ₂	–	0.72	0.31	1.24	1.30	
Al ₂ O ₃	19.70	19.20	16.52	17.04	16.86	17.90
FeO	2.91	1.00	4.65	4.79	4.85	2.80
MnO	–	2.27	1.92	1.37	1.43	0.10
MgO	1.40	0.57	0.40	0.34	0.44	1.90
CaO	34.81	34.53	35.01	33.50	33.72	36.10
Na ₂ O	–	–	–	0.54	0.49	–
CuO	–	0.82	–	–	–	–
H ₂ O*	1.52	1.55	1.57	1.59	1.62	0.50**
F	3.87	3.68	3.71	3.55	3.47	4.60
2F≡O	1.63	1.55	1.56	1.49	1.46	1.94
sum	98.23	98.43	98.46	98.49	98.54	98.56
			<i>apfu</i>			
Si	18.16	18.30	18.20	18.52	18.35	17.98
Ti		0.28	0.12	0.48	0.50	
Al	11.83	11.62	9.86	10.33	10.18	10.36
Fe ²⁺	1.24	0.43	1.97	2.06	2.08	1.15
Mn		0.25	0.17	0.15	0.19	0.04
Mg	1.06	1.74	1.45	1.05	1.09	1.39
Ca	19.00	19.00	19.00	18.46	18.51	19.00
Na				0.54	0.49	
Cu		0.32				
H	5.13	5.32	5.29	5.45	5.53	1.64
F	4.39	4.21	4.18	4.06	3.96	7.14

1 – Lupikko, 2 – Ostebo, Norway (sample № 67940 FM), 3 – Kristiansand (sample № 13975 FM), 4 – Keivy (sample № 50578 FM), 5 – Keivy (sample № 707 BM), 6 – Lupikko, holotype (Britvin et al. 2003).

*H₂O content calculated on single-crystal XRD data

** H₂O content measured by TG after heating up to 1100 °C

Dash – content below detection limit.

Appendix 3.7.2. Crystallographic data and refinement parameters for crystal structure of F-bearing vesuvianite from Lupikko.

Crystallographic parameters	
Symmetry	tetragonal
Space Group	<i>P4/nnc</i>
Unit cell parameters <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	15.5480(4), 11.7939(5)
Unit cell volume (Å ³)	2851.08(17)
<i>Z</i>	2
Calculated density (g/cm ³)	3.371
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	2.771
Crystal size (mm)	0.21 × 0.04 × 0.04
Data collection parameters	
2θ range (°)	6.80 – 55.00
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> range	–17→20, –15→19, –13→15
Number reflections	8548
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	1641 (0.0258)
Unique reflections <i>c</i> <i>F</i> > 4σ <i>F</i>	1567
Refinement parameters	
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.0287, 0.0804
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ all data	0.0302, 0.0812
<i>S</i>	1.222
ρ _{max} , ρ _{min} , e·Å ⁻³	0.60, -0.45
Refinement method	Full matrix least-squares on <i>F</i> ²

Appendix 3.7.3. Atom fractional coordinates, displacement parameters (\AA^2) and site occupancy for crystal structure of F-bearing vesuvianite from Lupikko.

Site	Occupancy	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Multiplicity y
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0084(2)	4 <i>c</i>
X2	Ca	0.68900(4)	0.04335(4)	0.12039(5)	0.0076(2)	16 <i>k</i>
X3	Ca	0.67986(4)	-0.1006(1)	-0.1134(1)	0.0121(2)	16 <i>k</i>
X4	Ca _{0.50}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1427(2)	0.0102(5)	4 <i>e</i>
Z1	Si _{0.874(8)}	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0.0052(6)	4 <i>d</i>
Z2	Si	0.54079(5)	0.18123(5)	0.12872(6)	0.0064(2)	16 <i>k</i>
Z3	Si	0.58291(5)	-	0.13521(6)	0.0062(2)	16 <i>k</i>
			0.15077(5)			
Y1	Fe _{0.44} Mg _{0.06}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.0493(2)	0.0200(8)	4 <i>e</i>
Y2	Al	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.0069(3)	8 <i>f</i>
Y3	Al _{0.96} Fe _{0.04}	0.61242(5)	0.12059(5)	0.37338(6)	0.0071(3)	16 <i>k</i>
O1	O	0.7806(1)	0.1716(1)	0.0872(2)	0.0095(4)	16 <i>k</i>
O2	O	0.6172(1)	0.1593(1)	0.2217(1)	0.0085(4)	16 <i>k</i>
O3	O	0.5500(1)	0.2211(1)	0.4237(2)	0.0079(4)	16 <i>k</i>
O4	O	0.6067(1)	0.0626(1)	0.5290(1)	0.0082(4)	16 <i>k</i>
O5	O	0.8303(1)	0.0153(1)	0.1788(2)	0.0096(4)	16 <i>k</i>
O6	O	0.6178(1)	-	0.0595(2)	0.0138(5)	16 <i>k</i>
			0.22899(1)			
O7	O	0.4439(1)	0.1743(1)	0.1776(2)	0.0104(4)	16 <i>k</i>
O8	O	0.5908(1)	-0.0608(1)	0.0663(2)	0.0080(4)	16 <i>k</i>
O9	O	0.6446(1)	-0.1446(1)	$\frac{1}{4}$	0.0098(6)	8 <i>h</i>
O10	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	-0.1339(4)	0.0153(9)	4 <i>e</i>
O11	O _{0.60} F _{0.40}	0.4376(1)	-0.0047(1)	0.13641(16)	0.0052(4)	16 <i>k</i>

Appendix 3.7.4. Selected bond distances (Å) in the crystal structure of F-bearing vesuvianite from Lupikko.

Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)
Z1-O1 4x	1.665(2)	X2-O3	2.375(2)	X4-O9 4x	2.641(3)
		X2-O6	2.902(2)	<X4-O>	2.471
Z2-O7	1.617(2)	X2-O2	2.434(2)		
Z2-O2	1.652(2)	X2-O5	2.344(2)	Y1-O6 4x	2.084(2)
Z2-O3	1.647(2)	X2-O4	2.449(2)	Y1-O10	2.161(5)
Z2-O4	1.685(2)	X2-O1	2.481(2)	<Y1-O>	2.099
<Z2-O>	1.650	<X2-O>	2.4659		
				Y2-O8 2x	1.8701(19)
Z3-O6	1.603(2)	X3-O7	2.488(2)	Y2-O11 2x	1.8801(19)
Z3-O8	1.623(2)	X3-O3	2.466(2)	Y2-O4 2x	1.954(2)
Z3-O5	1.637(2)	X3-O11	2.467(2)	<Y2-O>	1.9014
Z3-O9	1.662(13)	X3-O6	2.498(2)		
<Z3-O>	1.631	X3-O6	3.012(2)	Y3-O1	1.900(2)
		X3-O7	2.562(2)	Y3-O11	1.908(2)
X1-O1 4x	2.324(2)	X3-O10	2.5775(8)	Y3-O2	1.889(2)
X1-O2 4x	2.523(2)	X3-O7	2.364(2)	Y3-O3	1.932(2)
<X1-O>	2.424	X3-O8	2.607(2)	Y3-O5	1.963(2)
		<X3-O>	2.5602	Y3-O4	2.047(2)
X2-O8	2.315(2)			<Y3-O>	1.9398
X2-O5	2.427(2)	X4-O6 4x	2.301(2)		

Appendix 3.8.1. Chemical composition of Mn-bearing VGM compared with holotype manganvesuvianite 4 – (Armbruster et al. 2002), mac. %.

Sample	1	2	3	4
SiO ₂	35.48	36.35	36.79	36.15
Al ₂ O ₃	14.02	15.98	15.13	14.73
Fe ₂ O ₃	2.29	1.88	4.60	1.12
Mn ₂ O ₃	8.08	4.04	2.11	6.79
CuO	1.87	1.58		0.02
MgO	0.40	1.63	2.49	2.35
CaO	35.18	35.74	36.13	35.73
SrO				0.11
Na ₂ O		0.07		0.03
H ₂ O*	2.70	2.73	2.75	2.67
F				0.12
O≡F				0.05
sum	100.02	100.00	100.00	99.77
		<i>apfu</i>		
Si	17.88	17.97	18.06	17.91
Al	8.33	9.31	8.75	8.60
Fe ³⁺	0.87	0.70	1.70	0.42
Mn	3.10	1.52	0.79	2.56
Mg	0.30	1.20	1.82	1.74
Ca	19.00	18.93	19.00	18.97
Na		0.07		0.03
Cu	0.71	0.59		0.01
Sr				0.03
H	9.00	9.00	9.00	8.29
F				0.19

1,2 – N'chwaningIII, 3 – Monte Rosa, 4 – N'chwaningII – (Armbruster et al. 2002)

*H₂O content calculated on F+Cl+OH = 9

Appendix 3.8.2. Crystallographic data and refinement parameters for crystal structure of Mn-bearing vesuvianite from N'chwaning III.

Crystallographic parameters	
Symmetry	tetragonal
Space Group	<i>P4/n</i>
Unit cell parameters <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	15.5495(6), 11.7788(6)
Unit cell volume (Å ³)	2848.0(3)
<i>Z</i>	2
Calculated density (g/cm ³)	3.450
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	3.239
Crystal size (mm)	0.17×0.15×0.12
Data collection parameters	
2θ range (°)	6.28 – 53.00
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> range	-19→8, -14→15, -13→14
Number reflections	6500
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	2963 (0.021)
Unique reflections <i>c</i> <i>F</i> > 4σ <i>F</i>	2698
Refinement parameters	
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.0413, 0.0970
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ all data	0.0466, 0.0993
<i>S</i>	1.288
ρ _{max} , ρ _{min} , <i>e</i> ·Å ⁻³	1.1, -0.88
Refinement method	Full matrix least-squares on <i>F</i> ²

Appendix 3.8.3. Atom fractional coordinates, displacement parameters (\AA^2) and site occupancy for crystal structure of Mn-bearing vesuvianite from N'chwaning III.

Site	Occupancy	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Multiplicity
Z1A	Si	$\frac{1}{4}$	$\frac{3}{4}$	0	0.0039(5)	2a
Z1B	Si	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0051(5)	2b
Z2A	Si	0.6810(1)	0.4592(1)	0.1294(1)	0.0046(3)	8g
Z2B	Si	0.4592(1)	0.6811(1)	0.3708(1)	0.0050(3)	8g
Z3A	Si	0.34874(8)	0.41601(8)	0.13499(10)	0.0054(3)	8g
Z3B	Si	0.41611(8)	0.34877(8)	0.36492(10)	0.0055(3)	8g
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.2501(1)	0.0072(3)	4f
X2A	Ca	0.54416(6)	0.31103(6)	0.12070(8)	0.0050(2)	8g
X2B	Ca	0.31102(6)	0.54419(6)	0.37923(8)	0.0052(2)	8g
X3A	Ca	0.60082(6)	0.68001(6)	0.11170(8)	0.0098(2)	8g
X3B	Ca	0.68007(6)	0.60086(6)	0.38864(8)	0.0100(2)	8g
X4A	Ca _{0.523(4)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.3501(3)	0.0092(9)	2c
X4B	Ca _{0.477(4)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.1500(3)	0.0043(9)	2c
Y1A	Cu _{0.477(4)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.4451(2)	0.0088(7)	2c
Y1B	Cu _{0.523(4)}	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0546(2)	0.0127(7)	2c
Y2A	Al _{0.89} Mn _{0.11}	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0	0.0022(3)	4d
Y2B	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0022(3)	4e
Y3A	Al _{0.77} Mn _{0.23}	0.38878(7)	0.61976(7)	0.12567(9)	0.0040(4)	8g
Y3B	Al _{0.78} Mn _{0.22}	0.61983(7)	0.38879(7)	0.37437(9)	0.0039(4)	8g
O1A	O	0.2808(2)	0.6726(2)	0.0849(3)	0.0045(6)	8g
O1B	O	0.6724(2)	0.2811(2)	0.4146(3)	0.0053(6)	8g
O2A	O	0.6597(2)	0.3825(2)	0.2216(3)	0.0065(6)	8g
O2B	O	0.3826(2)	0.6601(2)	0.2783(3)	0.0078(7)	8g
O3A	O	0.4512(2)	0.7218(2)	0.0753(3)	0.0061(6)	8g
O3B	O	0.7218(2)	0.4514(2)	0.4245(3)	0.0057(6)	8g
O4A	O	0.6068(2)	0.4374(2)	0.0301(3)	0.0075(6)	8g
O4B	O	0.4375(2)	0.6071(2)	0.4700(3)	0.0065(6)	8g
O5A	O	0.3290(2)	0.5139(2)	0.1781(3)	0.0080(7)	8g
O5B	O	0.5142(2)	0.3289(2)	0.3219(3)	0.0079(7)	8g
O6A	O	0.2711(2)	0.3800(2)	0.0583(3)	0.0099(7)	8g
O6B	O	0.3801(2)	0.2714(2)	0.4417(3)	0.0106(7)	8g
O7A	O	0.6736(2)	0.5562(2)	0.1788(3)	0.0097(7)	8g
O7B	O	0.5560(2)	0.6732(2)	0.3215(3)	0.0098(7)	8g
O8A	O	0.4387(2)	0.4083(2)	0.0661(3)	0.0056(6)	8g
O8B	O	0.4082(2)	0.4391(2)	0.4335(3)	0.0061(6)	8g
O9	O	0.3546(2)	0.3544(2)	0.2495(3)	0.0081(6)	8g
O10A	O	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.6366(6)	0.009(1)	2c
O10B	O	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1354(6)	0.010(1)	2c
O11A	O	0.4945(2)	0.5619(2)	0.1369(3)	0.0058(6)	8g
O11B	O	0.5619(2)	0.4946(2)	0.3630(3)	0.0059(6)	8g

Appendix 3.8.4. Selected bond distances (Å) in the crystal structure of Mn-bearing vesuvianite from N'chwaning III.

Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)
Z1A-O1A 4x	1.637(3)	X2A-O6A	2.947(4)	X4B-O6A x4	2.315(4)
		X2A-O8A	2.322(3)	X4B-O9 x4	2.580(4)
Z1B-O1B	1.643(3)	<X2A-O>	2.468	<X4B-O>	2.448
Z2A-O2A	1.647(3)	X2B-O1B	2.491(3)	Y1A-O6B x4	2.050(3)
Z2A-O3A	1.644(3)	X2B-O2B	2.429(3)	Y1A-O10A	2.256(7)
Z2A-O4A	1.677(3)	X2B-O3B	2.369(3)	<Y1A-O>	2.091
Z2A-O7A	1.621(3)	X2B-O4B	2.443(3)		
<Z2A-O>	1.647	X2B-O5B	2.326(3)	Y1B-O6A x4	2.048(3)
		X2B-O5A	2.432(3)	Y1B-10B	2.238(7)
Z2B-O2B	1.646(3)	X2B-O6B	2.949(4)	<Y1B-O>	2.086
Z2B-O3B	1.643(3)	X2B-O8B	2.316(3)		
Z2B-O4B	1.674(3)	<X2B-O>	2.469	Y2A-O4A x2	1.957(3)
Z2B-O7B	1.618(3)			Y2A-O8A x2	1.883(3)
<Z2B-O>	1.645	X3A-O3A	2.453(3)	Y2A-O11A x2	1.880(3)
		X3A-O6A	2.470(3)	<Y2A-O>	1.907
Z3A-O5A	1.633(3)	X3A-O6A	2.975(3)		
Z3A-O6A	1.609(3)	X3A-O7A	2.507(3)	Y2B-O4B x2	1.960(3)
Z3A-O8A	1.622(3)	X3A-O7A	2.369(3)	Y2B-O8B x2	1.883(3)
Z3A-O9	1.657(4)	X3A-O7B	2.570(3)	Y2B-O11B x2	1.880(3)
<Z3A-O>	1.630	X3A-O8A	2.578(3)	<Y2B-O>	1.908
		X3A-O10B	2.578(1)		
Z3B-O5B	1.636(3)	X3A-O11A	2.489(3)	Y3A-O1A	1.929(3)
Z3B-O6B	1.606(3)	<X3A-O>	2.554	Y3A-O2B	1.906(3)
Z3B-O8B	1.625(3)			Y3A-O3A	1.953(3)
Z3B-O9	1.665(4)	X3B-O3B	2.450(3)	Y3A-O4A	2.040(3)
<Z3B-O>	1.633	X3B-O6B	2.470(3)	Y3A-O5A	1.989(3)
		X3B-O6B	2.969(4)	Y3A-O11A	1.879(3)
X1-O1A x2	2.338(3)	X3B-O7B	2.369(3)	<Y3A-O>	1.949
X1-O1B x2	2.334(3)	X3B-O7B	2.513(3)		
X1-O2A x2	2.516(3)	X3B-O7A	2.570(3)	Y3B-O1B	1.922(3)
X1-O2B x2	2.514(3)	X3B-O8B	2.581(3)	Y3B-O2A	1.906(3)
<X1-O>	2.426	X3B-O10A	2.579(1)	Y3B-O3B	1.951(3)
		X3B-O11B	2.490(3)	Y3B-O4B	2.039(3)
X2A-O1A	2.491(3)	<X3B-O>	2.554	Y3B-O5B	1.987(3)
X2A-O2A	2.423(3)			Y3B-O11B	1.881(3)
X2A-O3A	2.365(3)	X4A-O6B x4	2.316(4)	<Y3B-O>	1.948
X2A-O4A	2.438(3)	X4A-O9 x4	2.586(4)		
X2A-O5A	2.329(3)	<X4A-O>	2.451		
X2A-O5B	2.431(3)				

Appendix 3.9.1. Chemical composition of hongheite after Xu et al. 2019

Component	Component	Minimal and maximal means	<i>apfu</i>
SiO ₂	35.85	35.24-36.48	18.00
TiO ₂	0.01	0.00-0.02	0.00
Al ₂ O ₃	11.00	10.54-11.71	6.51
FeO*	2.14		0.90
Fe ₂ O ₃ *	7.92		2.99
CaO	33.57	32.26-34.94	18.06
MnO	0.42	0.37-0.46	0.18
MgO	3.48	3.06-3.83	2.61
Na ₂ O	0.01	0.00-0.03	0.01
B ₂ O ₃ **	2.82		2.44
Cr ₂ O ₃	0.01	0.00-0.07	0.01
F	0.40	0.24-0.63	0.64
Cl	0.14	0.09-0.24	0.12
H ₂ O***	0.75		2.51
F≡O	-0.17		
Cl≡O	-0.03		
Sum	98.32		

*According to Mössbauer data

** According to ICP MS data

*** According to TG/DSC data

Appendix 3.9.2. Occupancy of key cationic sites in the crystal structure of hongheite (Xu et al. 2019)

Site	Population
X1-3	18Ca
X4	$\square 1.6 + 0.4\text{Ca}$
Y1	$0.9 \text{Fe}^{2+} + 0.1\text{Mg}$
Y2	4.0Al
Y3	$2.99\text{Fe}^{3+} + 2.51\text{Mg} + 2.31\text{Al} + 0.18\text{Mn} + 0.01\text{Cr}$
Z1-3	18Si
T1	$1.44\text{B} + 0.2\text{Al} + 2.36\square$
T2	1B

Appendix 3.10.1. Chemical composition of *REE*-bearing vesuvianite and manaevite-(Ce) from Kovdor (wt. %)

Sample	1	2	3	4	5	6	7
SiO ₂	26.96	30.62	34.12	28.95	32.10	34.23	33.31
TiO ₂	5.60	0.75	1.06	1.86	0.93	0.49	0.30
Al ₂ O ₃	4.19	5.82	9.64	7.25	9.02	10.46	9.32
Fe ₂ O ₃	5.30**	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
FeO	0.78**	8.58	7.20	7.01	6.95	6.82	6.59
MnO	0.05	0.03	0.04	0.02	0.05	0.08	0.08
MgO	4.42	4.69	4.14	4.30	4.11	4.25	4.47
CaO	18.39	23.54	30.21	24.59	29.05	31.42	29.07
Na ₂ O	0.29	0.64	0.40	0.50	0.16	0.30	0.41
SO ₃	0.13	0.11	0.05	0.08	0.12	0.12	0.19
SrO	0.40	0.47	0.52	0.41	0.44	0.54	0.37
La ₂ O ₃	2.97	3.65	1.62	3.82	2.41	1.97	2.35
Ce ₂ O ₃	10.04	7.06	2.47	5.28	3.15	2.72	3.51
Pr ₂ O ₃	1.52	0.91	0.32	0.76	0.23	0.28	0.32
Nd ₂ O ₃	3.23	1.28	0.45	1.27	0.63	0.30	0.40
Sm ₂ O ₃	0.35	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Gd ₂ O ₃	0.24	0.12	0.06	0.13	0.00	0.00	0.00
PbO	0.72	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
ThO ₂	2.86	1.95	0.52	1.58	0.79	0.27	0.41
H ₂ O*	6.11**	3.91	4.34	4.63	4.50	4.74	4.22
F	0.31	0.27	0.28	0.24	0.29	0.27	0.28
Cl	0.08	0.12	0.15	0.12	0.12	0.10	0.11
O≡F	0.13	0.11	0.12	0.10	0.12	0.11	0.12
O≡Cl	0.02	0.03	0.04	0.03	0.03	0.02	0.03
sum	94.79	95.61	98.30	93.51	97.56	100.47	96.83
	<i>apfu</i>						
Si	16.43	16.70	16.71	15.99	16.46	16.46	16.73
Ti	2.57	0.31	0.39	0.77	0.36	0.18	0.11
Al	3.01	3.74	5.57	4.72	5.45	5.93	5.52
Fe ³⁺	2.43	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ²⁺	0.40	3.91	2.95	3.24	2.98	2.74	2.77
Mn	0.03	0.01	0.02	0.01	0.02	0.03	0.04
Mg	4.01	3.82	3.03	3.54	3.14	3.04	3.35
Ca	12.01	13.76	15.86	14.56	15.96	16.19	15.65
Na	0.34	0.68	0.38	0.53	0.16	0.28	0.40
S ⁶⁺	0.06	0.04	0.02	0.03	0.05	0.04	0.07
Sr	0.14	0.15	0.15	0.13	0.13	0.15	0.11
La	0.67	0.73	0.29	0.78	0.46	0.35	0.43
Ce	2.24	1.41	0.44	1.07	0.59	0.48	0.65
Pr	0.34	0.18	0.06	0.15	0.04	0.05	0.06
Nd	0.70	0.25	0.08	0.25	0.11	0.05	0.07
Sm	0.07	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

Gd	0.05	0.02	0.01	0.02	0.00	0.00	0.00
Pb	0.12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Th	0.40	0.24	0.06	0.20	0.09	0.03	0.05
H	24.83	14.20	14.16	17.04	15.16	15.16	14.08
F	0.60	0.47	0.43	0.42	0.47	0.41	0.44
Cl	0.08	0.11	0.12	0.11	0.10	0.08	0.10

The calculation of the coefficients in the formula was carried out on 46 cations (with the exception of H) using X-ray structural data for sample 1.

* H₂O calculated based on single-crystal XRD data

**Ratio Fe²⁺/Fe³⁺ determined from Mössbauer data.

Appendix 3.10.2. Powder diffraction data for Manaevite-(Ce) from Kovdor (M.M. Moiseev's sampel). The eight most intense lines are shown in bold.

d_{meas} Å	hkl	I_{meas}	d_{meas} Å	hkl	I_{meas}
5.98	002	27	2.414	541	5
4.63	311	30	2.382	404	6
4.124	321	10	2.357	105	6
3.946	400	11	2.259	215	5
3.883	103	7	2.155	315	11
3.534	322	10	2.076	730	11
3.289	402	31	2.032	444	8
3.113	150	11	1.9408	713	4
3.081	313	6	1.9108	216	5
3.046	431	15	1.8686	802	11
2.991	511	100	1.6870	842	8
2.797	204	95	1.6494	217	25
2.718	530	19	1.5805	327	4
2.636	423	81	1.5284	862	7
2.503	620	47	1.4598	835	20
2.437	513	4	1.3655	935	7

Appendix 3.10.3. Crystallographic data and refinement parameters for crystal structure of manaevite(Ce) from Kovdor.

Crystallographic parameters	
Symmetry	tetragonal
Space Group	<i>P4/nnc</i>
Unit cell parameters <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	15.9247(13), 11.9661(10)
Unit cell volume (Å ³)	3034.6(6)
<i>Z</i>	2
Calculated density (g/cm ³)	3.503
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	5.385
Crystal size (mm)	0.10×0.10×0.03
Data collection parameters	
2θ range (°)	4.25 – 55.00
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> range	–20→10, –20→ 11, –11→ 15
Number reflections	13868
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	1757 (0.029)
Unique reflections <i>c</i> <i>F</i> > 4σ <i>F</i>	1527
Refinement parameters	
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.0348, 0.1067
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ all data	0.0424, 0.1128
<i>S</i>	1.157
ρ _{max} , ρ _{min} , e·Å ⁻³	1.06, -0.93
Refinement method	Full matrix least-squares on <i>F</i> ²

Appendix 3.10.4. Atom fractional coordinates, displacement parameters (\AA^2) and site occupancy for Manaevite-(Ce) crystal structure from Kovdor.

Site	Occupancy	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Multiplicity
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0213(4)	4c
X2	Ca	0.68860(6)	0.04625(6)	0.12282(7)	0.0176(3)	16k
X3	Ca	0.67859(3)	-0.10001(3)	-0.10732(5)	0.0270(2)	16k
X4	Ca _{0.50}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1471(3)	0.0328(10)	4e
Z1	Si _{0.60}	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	0	0.0112(7)	4d
Z2	Si _{0.75}	0.5421(1)	0.1810(1)	0.1260(1)	0.0170(4)	16k
Z3	Si _{0.75} Al _{0.25}	0.6504(1)	-0.0845(1)	0.3626(1)	0.0207(3)	16k
Y1	Mg _{0.50}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.0425(8)	0.0366(18)	4e
Y2	Al _{0.79} Fe _{0.21}	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	0.0170(5)	8f
Y3	Mg _{0.68} Fe _{0.32}	0.61175(7)	0.11922(7)	0.37266(9)	0.0169(4)	16k
O1	O	0.7784(2)	0.1700(2)	0.0888(3)	0.0300(8)	16k
O2	O	0.6183(2)	0.1617(2)	0.2200(3)	0.0301(8)	16k
O3	O	0.5465(2)	0.2215(2)	0.4276(3)	0.0247(8)	16k
O4	O	0.6061(2)	0.0627(2)	0.5294(3)	0.0236(7)	16k
O5	O	0.8286(2)	0.0109(2)	0.1804(3)	0.0257(8)	16k
O6	O	0.6207(3)	-0.2232(2)	0.0551(4)	0.0399(10)	16k
O7	O	0.4425(3)	0.1768(3)	0.1794(4)	0.0501(12)	16k
O8	O	0.5939(2)	-0.0615(2)	0.0704(3)	0.0231(8)	16k
O9	O	0.6477(2)	-0.1477(2)	$\frac{1}{4}$	0.0271(11)	8h
O10	O _{0.80}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	-0.1319(12)	0.077(4)	4e
O11	O _{0.75} F _{0.25}	0.4366(2)	0.0000(2)	0.1404(3)	0.0257(8)	16k
Ow	(H ₂ O) _{0.2}	0.6682(19)	-0.0903(19)	-0.128(2)	0.010(7)	16k
T1	Al _{0.08}	0.4352(15)	0.0648(15)	$\frac{1}{4}$	0.034(7)	8h
T2	S _{0.07}	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.10(3)	2a

Appendix 3.10.5. Selected bond distances (Å) in the crystal structure of manaevite-(Ce) from Kovdor.

Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)
Z1-O1 4x	1.720(4)	X2-O6	3.114(5)	Y1-O6 4x	2.108(4)
		X2-O2	2.447(4)	Y1-O10	2.086(17)
Z2-O7	1.711(6)	X2-O5	2.436(4)	<Y1-O>	2.104
Z2-O2	1.683(4)	X2-O4	2.486(4)		
Z2-O3	1.681(4)	X2-O1	2.469(4)	Y2-O8 2x	1.976(3)
Z2-O4	1.693(4)	<X2-O>	2.514	Y2-O11 2x	1.960(4)
<Z2-O>	1.692			Y2-O4 2x	1.994(3)
		X3-O7	2.550(5)	<Y2-O>	1.974
Z3-O6	1.627(4)	X3-O3	2.468(4)		
Z3-O8	1.635(4)	X3-O11	2.461(4)	Y3-O1	1.981(4)
Z3-O5	1.639(4)	X3-O6	2.911(5)	Y3-O11	1.996(4)
Z3-O9	1.682(2)	X3-O6	2.516(4)	Y3-O2	1.951(4)
<Z3-O>	1.646	X3-O7	2.641(5)	Y3-O3	2.041(4)
		X3-O10	2.662(2)	Y3-O5	2.068(4)
X1-O1 4x	2.356(4)	X3-O7	2.442(5)	Y3-O4	2.082(4)
X1-O2 4x	2.550(4)	X3-O8	2.592(4)	<Y3-O>	2.020
<X1-O>	2.453	<X3-O>	2.583		
				T1-O11 2x	1.669(16)
X2-O8	2.368(3)	X4-O6 4x	2.373(5)	T1-O7 2x	1.98(2)
X2-O5	2.401(4)	X4-O9 4x	2.613(5)	<T1-O>	1.825
X2-O3	2.394(3)	<X4-O>	2.493		

Appendix 3.11.1. Chemical composition of milanriederite after (Chukanov et al. 2019)

Component	Mean	Maximal and minimal means	<i>apfu</i>
Na ₂ O	0.47	0.42 – 0.57	0.47
MgO	5.49	5.07 – 6.72	4.22
CaO	29.86	28.34 – 31.08	16.48
Mn ₂ O ₃	1.40	1.09 – 1.43	0.55
Al ₂ O ₃	9.75	8.26 – 10.65	5.92
Fe ₂ O ₃ *	6.03	5.47 – 7.22	2.34
Y ₂ O ₃	2.44	1.79 – 3.03	0.67
La ₂ O ₃	4.43	3.43 – 5.30	0.84
Ce ₂ O ₃	0.86	0.64 – 1.05	0.16
Pr ₂ O ₃	0.32	0.27 – 0.42	0.06
Nd ₂ O ₃	1.31	0.98 – 1.46	0.24
SiO ₂	34.84	34.33 – 35.41	17.95
H ₂ O**	2.9(3)	0.42 – 0.57	9.96
Сумма	100.10		

*All Fe is trivalent according to Mössbauer data

** H₂O content measured by Penfild method

Appendix 3.11.2. Powder diffraction data for Milanriederite from Kombat mine.

I_{obs}	d_{obs}	I_{calc}^*	d_{calc}^{**}	hkl
1	11.11	0.5	11.072	110
3	9.47	1	9.454	101
3	7.84	3	7.829	200
10	5.934	11	5.930	002
2	5.545	2	5.536	220
4	5.233	3	5.227	112
1	4.963	1	4.951	310
5	4.733	5	4.727	202
2	4.564	1, 1	4.569, 4.525	311, 212
9	4.056	5, 9	4.078, 4.047	321, 222
5	3.922	5	3.914	400
4	3.836	3, 1	3.833, 3.801	103, 312
1	3.698	1	3.691	330
11	3.508	5, 8	3.503, 3.501	322, 420
2	3.367	1	3.358	421
6	3.272	6	3.267	402
5	3.205	5	3.198	412
11	3.080	3, 13	3.089, 3.071	313, 510
11	3.028	8, 6	3.028, 3.015	501, 422
50	2.970	4, 54	2.972, 2.965	511, 004
9	2.929	8	2.923	323
5	2.869	6	2.864	114
100	2.774	1, 100, 29	2.773, 2.769, 2.767	204, 432, 440
2	2.690	3	2.685	530
87	2.617	1, 2, 32, 81	2.621, 2.619, 2.614, 2.611	423, 531, 224, 522
3	2.548	3	2.544	314
30	2.481	47	2.476	620
10	2.459	10	2.455	503
4	2.395	2, 4	2.395, 2.389	541, 602
11	2.368	14, 2	2.363, 2.361	404, 612
10	2.344	2, 3, 8	2.345, 2.342, 2.337	105, 523, 414
4	2.315	4	2.311	334
4	2.296	5	2.290	631
3	2.251	3	2.247	215
8	2.223	6, 7	2.221, 2.214	533, 550
2	2.182	4	2.177	711
5	2.162	2, 1, 3	2.159, 2.157, 2.153	305, 613, 434
19	2.143	15, 10	2.139, 2.136	315, 641
5	2.102	8	2.098	623
7	2.082	4, 3, 4	2.080, 2.076, 2.074	543, 524, 712
6	2.061	11	2.056	730
4	2.033	4, 6	2.039, 2.026	642, 731
9	2.015	1, 0.5, 13	2.022, 2.012, 2.010	722, 415, 633
4	1.982	1, 7, 0.5	1.990, 1.977, 1.977	534, 651, 006
3	1.946	2, 3	1.944, 1.943	614, 732
5	1.920	3, 4	1.917, 1.916	741, 206
9	1.904	2, 4, 1, 7	1.902, 1.900, 1.899, 1.899	216, 624, 652, 820
4	1.882	4, 5	1.891, 1.877	505, 515
2	1.840	1, 2	1.846, 1.836	812, 316
2	1.813	2, 2	1.811, 1.808	831, 822

9	1.779	2, 15	1.778, 1.774	535, 714
1	1.755	1, 0.5	1.752, 1.751	644, 840
3	1.734	1, 5	1.732, 1.729	841, 910
2	1.717	2	1.713	625
9	1.692	16	1.690	734
17	1.676	1, 4, 28	1.681, 1.679, 1.671	921, 842, 436
38	1.638	3, 28, 10, 42	1.635, 1.635, 1.633, 1.633	931, 526, 804, 922
4	1.585	1, 0.5, 10	1.592, 1.590, 1.582	536, 932, 770
12	1.570	1, 9, 14	1.576, 1.568, 1.567	606, 616, 664
4	1.552	2, 3	1.554, 1.551	735, 754
6	1.512	2, 2, 8, 2	1.514, 1.508, 1.507, 1.507	10.0.2, 636, 844, 10.1.2
5	1.486	1, 1, 6	1.488, 1.486, 1.482	10.3.1, 10.2.2, 008
2	1.463	1, 2	1.462, 1.462	871, 646
2	1.456	1, 0.5, 2	1.456, 1.454, 1.450	863, 10.4.0, 10.1.3
1	1.433	3	1.431	10.2.3
6	1.399	1, 15	1.397, 1.396	915, 774
3	1.386	0.5, 0.5, 2, 2	1.386, 1.385, 1.385, 1.384	408, 746, 864, 800
3	1.381	0.5, 4	1.381, 1.380	765, 873
5	1.356	0.5, 2, 16	1.359, 1.355, 1.353	963, 935, 954
3	1.338	2, 1, 4	1.343, 1.336, 1.335	10.6.0, 647, 518

Appendix 3.11.3. Crystallographic data and refinement parameters for crystal structure of milanriederite from Kombat mine.

Crystallographic parameters	
Symmetry	tetragonal
Space Group	<i>P4/nnc</i>
Unit cell parameters <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	15.6578(4), 11.8597(5)
Unit cell volume (Å ³)	2907.6(2)
<i>Z</i>	2
Calculated density (g/cm ³)	3.523
Absorption coefficient (mm ⁻¹)	3.659
Crystal size (mm)	0.17 × 0.15 × 0.12
Data collection parameters	
2θ range (°)	6.76 – 55.00
<i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i> range	–9→20, –17→19, –15→13
Number reflections	6807
Unique reflections (<i>R</i> _{int})	1684 (0.023)
Unique reflections <i>c</i> <i>F</i> > 4σ <i>F</i>	1603
Refinement parameters	
<i>R</i> ₁ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)], <i>wR</i> ₂ [<i>F</i> > 4σ(<i>F</i>)],	0.0268, 0.0644
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ all data	0.0291, 0.0652
<i>S</i>	1.247
ρ _{max} , ρ _{min} , e·Å ⁻³	0.76, -0.50
Refinement method	Full matrix least-squares on <i>F</i> ²

Appendix 3.11.4. Atom fractional coordinates, displacement parameters (\AA^2) and site occupancy for crystal structure of milanriederite fom Kombat mine.

Site	Occupancy	x/a	y/b	z/c	U_{ani}	Multiplicity y
X1	Ca	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	0.0082(4)	4c
X2	Ca	0.68883(3)	0.45368(4)	0.37840(5)	0.0066(2)	16k
X3	$\text{Ca}_{0.78}\text{REE}_{0.2}$	0.67999(3)	0.60096(3)	0.60991(4)	0.0113(2)	16k
X4	$\text{Ca}_{0.40}\text{Na}_{0.10}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.1488(2)	0.0088(4)	4e
Z1	Si	$\frac{3}{4}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	0.0057(3)	4d
Z2	Si	0.54011(5)	0.31972(5)	0.37228(6)	0.0056(2)	16k
Z3	Si	0.58469(5)	0.65077(5)	0.36374(6)	0.0067(2)	16k
Y1	$\text{Fe}^{3+}_{0.47}\text{Mg}_{0.0}$	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.4571(2)	0.0113(6)	4e
Y2	Al	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	0.0053(2)	8f
Y3	$\text{Mg}_{0.56}\text{Al}_{0.25}\text{Fe}^{3+}_{0.19}$	0.61226(4)	0.37875(5)	0.12579(6)	0.0041(3)	16k
O1	O	0.7776(1)	0.3272(1)	0.4147(2)	0.0084(4)	16k
O2	O	0.6172(1)	0.3385(1)	0.28190(1)	0.0094(4)	16k
O3	O	0.7238(1)	0.4551(1)	0.5727(1)	0.0084(4)	16k
O4	O	0.5594(1)	0.3951(1)	0.4686(1)	0.0085(4)	16k
O5	O	0.8277(1)	0.4887(1)	0.3202(1)	0.0108(4)	16k
O6	O	0.6226(1)	0.7249(1)	0.4436(18)	0.0138(5)	16k
O7	O	0.4436(1)	0.3264(1)	0.3205(2)	0.0123(4)	16k
O8	O	0.5920(1)	0.5604(1)	0.4308(1)	0.0085(4)	16k
O9	O	0.6467(1)	0.6467(1)	$\frac{1}{4}$	0.0104(6)	8h
O10	(OH,O)	$\frac{3}{4}$	$\frac{3}{4}$	0.6356(4)	0.023(1)	4e
O11	(OH,O)	0.5608(1)	0.4986(1)	0.6351(1)	0.0090(4)	16k

Appendix 3.11.5. Selected bond distances (Å) in the crystal structure of milanriederite from Kombat mine.

Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)	Bond	Bond distance (Å)
Z1-O1 4x	1.635(2)	X2-O3	2.369(2)	X4-O9 4x	2.582(3)
		X2-O6	3.068(2)	<X4-O>	2.446
Z2-O7	1.634(2)	X2-O2	2.412(2)		
Z2-O2	1.641(2)	X2-O5	2.433(2)	Y1-O6 4x	2.039(2)
Z2-O3	1.638(2)	X2-O4	2.468(2)	Y1-O10	2.117(6)
Z2-O4	1.671(2)	X2-O1	2.458(2)	<Y1-O>	2.055
<Z2-O>	1.646	<X2-O>	2.487		
				Y2-O8 2x	1.909(2)
Z3-O6	1.612(2)	X3-O7	2.391(2)	Y2-O11 2x	1.864(2)
Z3-O8	1.627(2)	X3-O3	2.425(2)	Y2-O4 2x	1.924(2)
Z3-O5	1.623(2)	X3-O11	2.477(2)	<Y2-O>	1.899
Z3-O9	1.663(1)	X3-O6	2.494(2)		
<Z3-O>	1.631	X3-O6	2.910(2)	Y3-O1	1.963(2)
		X3-O7	2.596(2)	Y3-O11	1.981(2)
X1-O1 4x	2.337(2)	X3-O10	2.5962(8)	Y3-O2	1.957(2)
X1-O2 4x	2.527(2)	X3-O7	2.534(2)	Y3-O3	2.022(2)
<X1-O>	2.432	X3-O8	2.610(2)	Y3-O5	2.063(2)
		<X3-O>	2.593	Y3-O4	2.103(2)
X2-O8	2.341(2)			<Y3-O>	2.015
X2-O5	2.347(2)	X4-O6 4x	2.310(2)		

Подписано в печать 28.05.2019 г	Формат 60x84 ¹ / ₁₆	Цифровая	Печ.л. 23.4
Тираж 11 экз.	Заказ № 14/05	печать	

Типография «Фалкон Принт»
(197101, г. Санкт-Петербург, ул. Большая Пушкарская, д. 41, литер Б,
Тел. 8 (812) 313-26-39, сайт: falconprint.ru)