



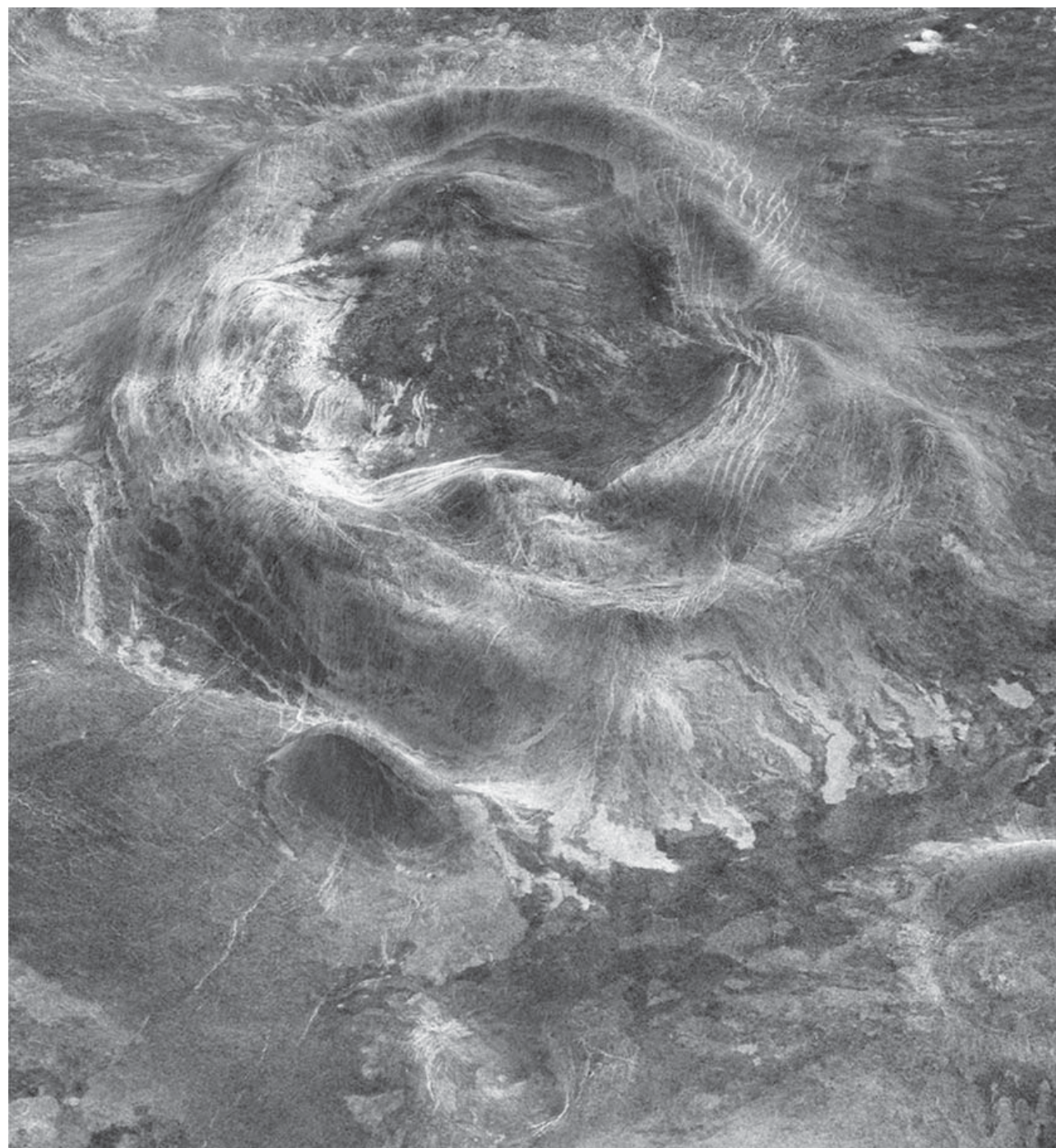
ИЗДАТЕЛЬСТВО "НАУКА"
121099, г. Москва, Шубинский пер., д. 6, стр. 1
тел.: +7 (495) 276-77-35
info@naukapublishers.ru
naukapublishers.ru

ПРИРОДА №10 2023

Издается с 1912 года
ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ

№10 2023 г.
ISSN 0032-874X

ПРИРОДА



ФОРМИРОВАНИЕ ЦЕНТРИОЛЕЙ

в раннем эмбриональном развитии млекопитающих
с. 3

ВУЛКАНИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ

корон Венеры
с. 13

СТРУКТУРА ПОТЕНЦИАЛЬНО НОВОГО

минерала группы везувиана
с. 27

РЕДКОЛЛЕГИЯ

Главный редактор:
академик РАН, доктор биологических наук **А. В. Лопатин**

доктор биологических наук **А. С. Апт**, доктор геолого-минералогических наук **А. А. Арискин**, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук **П. И. Арсеев**, академик РАН, доктор биологических наук **Ф. И. Атауллаханов**, член-корреспондент РАН, доктор юридических наук **Ю. М. Батулин**, доктор биологических наук **Д. И. Берман**, доктор биологических наук **С. А. Боринская**, доктор биологических наук **П. М. Бородин**, профессор РАН, доктор физико-математических наук **Д. З. Вибе**, кандидат биологических наук **М. Н. Воронцова**, доктор биологических наук **М. С. Гельфанд**, член-корреспондент РАН, доктор геолого-минералогических наук **Д. П. Гладкочуб**, член-корреспондент РАН, доктор биологических наук **В. В. Глугов**, доктор химических наук **И. С. Дмитриев**, академик РАН, доктор физико-математических наук **Л. М. Зелёный**, член-корреспондент РАН, доктор экономических наук **В. В. Иванов**, член-корреспондент РАН, доктор химических наук **А. В. Кабанов**, академик РАН, доктор географических наук **Н. С. Касимов**, доктор биологических наук **С. Л. Киселёв**, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук **М. В. Ковальчук**, член-корреспондент РАН, доктор биологических наук **С. С. Колесников**, иностранный член РАН **Е. В. Кунин (E. Koopin, США)**, член-корреспондент РАН, профессор РАН, доктор биологических наук **М. А. Лагарькова**, доктор геолого-минералогических наук **А. Ю. Леин**, академик РАН, доктор биологических наук **В. В. Малахов**, **Ш. Миталипов (Sh. Mitalipov, США)**, профессор РАН, доктор геолого-минералогических наук **Т. К. Пинегина**, член-корреспондент РАН, доктор сельскохозяйственных наук **Ю. В. Плугатарь**, член-корреспондент РАН, доктор физико-математических наук **К. А. Постнов**, академик РАН, доктор биологических наук **О. Н. Пугачёв**, доктор физико-математических наук **М. В. Родкин**, кандидат географических наук **Ф. А. Романенко**, член-корреспондент РАН, доктор географических наук **О. Н. Соломина**, член-корреспондент РАН, профессор РАН, доктор биологических наук **Д. Д. Соколов**, доктор физико-математических наук **Д. Д. Соколов**, кандидат исторических наук **М. Ю. Сорокина**, академик РАН, доктор биологических наук **М. А. Федонкин**, академик РАН, доктор физико-математических наук **А. Р. Хохлов**, академик РАН, доктор физико-математических наук **А. М. Черепашук**, член-корреспондент РАН, доктор химических наук **В. П. Шibaев**

М. Б. Бурзин (редактор отдела истории науки), кандидат географических наук **Т. С. Ключиткина** (редактор отдела наук о Земле), **Е. А. Кудряшова** (ответственный секретарь), кандидат биологических наук **Т. А. Кузнецова** (редактор отдела новостей науки), **Н. В. Ульянова** (редактор отдела наук о Земле), **О. И. Шутова** (редактор отдела биологии и медицины)

Состав редколлегии утвержден решением
Научно-издательского совета Российской академии наук 1 октября 2020 г.

НА ПЕРВОЙ СТРАНИЦЕ ОБЛОЖКИ: Кристаллы высокотитанистого везувиана из долины Шигара (Пакистан).

Фото из архива Н. В. Чуканова

НА ЧЕТВЕРТОЙ СТРАНИЦЕ ОБЛОЖКИ: Изображение короны Аруру (450 км в сечении) на Венере, полученное миссией космического аппарата «Magellan».

Фото Национального управления по авиации и исследованию космического пространства (NASA)

© Российская академия наук, журнал «Природа», 2023
© ФГБУ «Издательство «Наука», 2023
© Составление. Редколлегия журнала «Природа», 2023

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНЫЕ ЖУРНАЛЫ ТЕПЕРЬ ДОСТУПНЫ ВСЕМ



Уважаемые коллеги!
Открыта подписка для физических лиц
на номера 2023 г. научно-популярных журналов
«Земля и Вселенная», «Природа»,
«Энергия: экономика, техника, экология»

ЖУРНАЛ «ЗЕМЛЯ И ВСЕЛЕННАЯ»

Стоимость годового комплекта (6 номеров) 1650 руб.

Редакция журнала
Тел.: +7 (495) 276-77-35 (доб. 42-31)
E-mail: zevs@naukapublishers.ru
Шубинский пер., д. 6, стр. 1

ЖУРНАЛ «ПРИРОДА»

Стоимость годового комплекта (12 номеров) 3840 руб.

Редакция журнала
Тел.: +7 (495) 276-77-35 (доб. 41-71)
E-mail: prioda@naukapublishers.ru
Шубинский пер., д. 6, стр. 1

ЖУРНАЛ «ЭНЕРГИЯ: ЭКОНОМИКА, ТЕХНИКА, ЭКОЛОГИЯ»

Стоимость годового комплекта (12 номеров) 3840 руб.

Редакция журнала
Тел.: +7 (495) 362-07-82
E-mail: energy@iht.mpei.ac.ru
ул. Красноказарменная, 17а

Журналы также можно приобрести в розницу в магазинах «Академкнига» по следующим ценам:

«Земля и Вселенная» — 310 руб.
«Природа» — 360 руб.
«Энергия: экономика, техника, экология» — 360 руб.



Выпуски и статьи журналов в электронном виде можно приобрести на сайте libnauka.ru

СТОИМОСТЬ ОДНОГО ВЫПУСКА/СТАТЬИ ЖУРНАЛА В ЭЛЕКТРОННОМ ВИДЕ, ИЗДАННОГО В 2023 ГОДУ

Журнал	Выпуск (руб.)	Статья (руб.)
«Земля и Вселенная»	255	90
«Природа»	315	90
«Энергия: экономика, техника, экология»	315	90

Подписаться можно в редакциях
указанных журналов.
Убедительная просьба связаться
с редакциями перед визитом.

В случае возникновения вопросов можно также обращаться
в Управление по выпуску журналов ФГБУ «Издательство «Наука»:
Тел.: +7 (495) 276-77-35 (доб. 43-01)
E-mail: journals@naukapublishers.ru

Куда спрятался титан? Структура потенциально нового минерала группы везувиана

Р. К. Расцветаева¹, С. М. Аксёнов²

¹Институт кристаллографии имени А.В.Шубникова Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» РАН (Москва, Россия)

²Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр РАН» (Апатиты, Россия)

Минералы группы везувиана – сложные смешанные орто-диортосиликаты Ca, Al, Fe и ряда других элементов. Методами рентгеноструктурного анализа и мёссбауэровской спектроскопии была исследована структура высокотемпературного везувиана, содержащего 5.85 масс. % TiO_2 , из долины Шигара в Северном Пакистане. Параметры тетрагональной ячейки: $a = 15.5326(2)$, $c = 11.8040(2)$ Å, пространственная группа $P4/nnc$. Установлено, что атомы Ti находятся не в Y1-пятивершиннике, как предполагалось ранее, а в Y3-октаэдре, совместно с Al, Fe^{2+} и Fe^{3+} . Обсуждается видообразующая роль Y1-позиции в минералах группы везувиана.

Ключевые слова: Ti-содержащий везувиан, рентгеноструктурный анализ, кристаллохимия, мёссбауэровская спектроскопия, группа везувиана.

Однажды к нам обратился коллега из Института проблем химической физики РАН (ныне Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН) с предложением выполнить рентгеноструктурное исследование образца везувиана, найденного в горах северной части Пакистана, в долине Шигара. Он был обнаружен в ассоциации с кварцем, альбитом, калиевым полевым шпатом, эгирином, андрадитом, цоизитом, кальцитом, титанитом, фторрапатитом и цирконом. Красновато-коричневые кристаллы призматической формы (рис. 1) из глубинных метасоматических пород альпийского типа содержали 5.85 масс. % TiO_2 (в пересчете 2.2 атомов Ti на формулу), что делало этот образец потенциально новым минеральным видом.

Минералы группы везувиана – сложные смешанные орто-диортосиликаты Ca, Al, Fe и ряда других элементов, которые образуются при температуре 400–800°C в скарнах, а при температуре ниже 300°C – на последних стадиях гидротермальных процессов. Помимо богатого разнообразия составов, они также интересны специфическими свойствами, в частности, химической и термической стабильностью. Благодаря высокой поверхностной активности, такие соединения способны аккумулировать из растворов элементы, присутствующие даже в малых количествах [1], а их син-



Рамиза Кераровна Расцветаева, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник Института кристаллографии имени А. В. Шубникова РАН, соавтор открытий более 85 минералов. Область научных интересов – структурная минералогия, кристаллохимия, рентгеноструктурный анализ. Постоянный автор «Природы».

e-mail: rast.crys@gmail.com; rascrystal.ru



Сергей Михайлович Аксёнов, доктор химических наук, заведующий лабораторией Арктической минералогии и материаловедения Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр РАН», соавтор открытий 32 минералов. Специалист в области неорганической кристаллохимии, физики минералов и рентгеноструктурного анализа.

e-mail: aks.crys@gmail.com

тетические аналоги могут рассматриваться как компоненты силикатных материалов для иммобилизации опасных отходов, содержащих токсичные и радиоактивные металлы [2]. Цвет везувианов – от изумрудно-зеленого (хромвезувиан) до черного (редкоземельный везувиан) – зависит от приме-

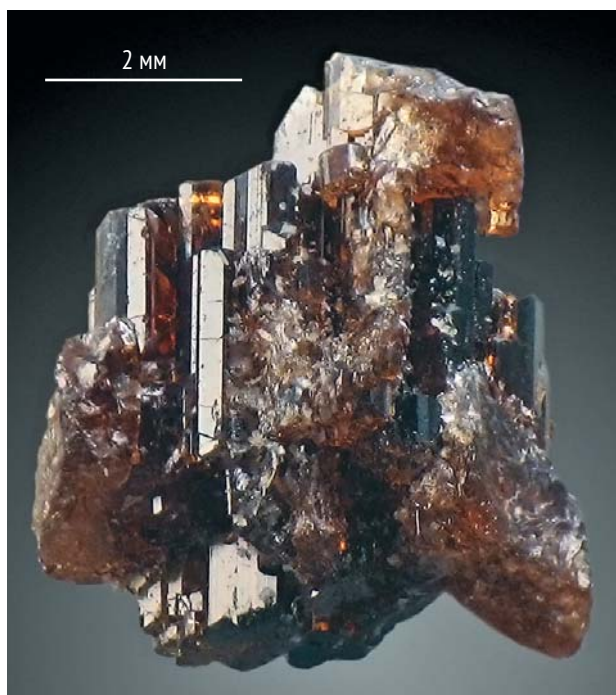


Рис. 1. Кристаллы Тi-везувиана.

Фото Н. В. Чуканова

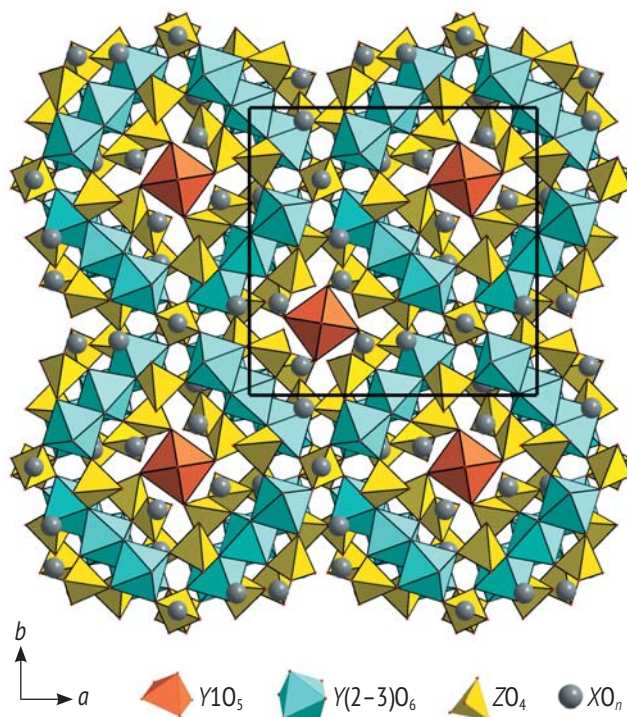


Рис. 2. Общий вид структуры везувиана.

сей, а редкие прозрачные разновидности используются в ювелирных изделиях.

Предложение коллеги выглядело заманчивым, так как структура везувиана хорошо известна, и ничто не предвещало больших проблем с новым образцом. Минералы, входящие в группу везувиана, — тетрагональные орто-диортосиликаты, а значит, в них содержатся изолированные друг от друга кремнекислородные тетраэдры двух типов: одиночные SiO_4 -тетраэдры и попарно связанные тетраэдры (диортогруппы Si_2O_7). В каналах структуры на осях четвертого порядка находятся пятивершинники Y1, а между ними — антипризмы X4. Эти полиэдры заполнены наполовину, так как расстояния между катионами малы и их присутствие реализуется лишь статистически в рамках высокосимметричной пространственной группы $P4/nnc$. В случае же упорядоченной структуры эти позиции заселяются полностью в рамках пониженной симметрии в соответствии с пространственными группами $P4/n$ или $P4nc$ [3].

Пятивершинники Y1 на оси четвертого порядка квадратными гранями X4-антипризм и вершинами Si_2O_7 -групп объединяются в кластеры. Другой вид кластеров состоит из реберно-связанных октаэдров Y2 и Y3, образующих линейные тримеры. Кластеры обоих типов X-полиэдрами и вершинами изолированных SiO_4 -тетраэдров и Si_2O_7 -групп объединяются в каркасную структуру (рис. 2).

Сложный состав везувианов описывается общей формулой $X_{19}Y_{13}Z_{18}T_{0-5}O_{68}W_{10}$, где буквами обозначены группы позиций: X — Ca, REE, Na, K, Bi^{3+} , Sb^{3+} , Th^{4+} , U^{4+} , H_2O ; Y — Fe^{3+} , Fe^{2+} , Mg, Al, Mn^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cr, Ti, Zn; Z — Si; T — B, Al, S; W — одно- или двухвалентные анионы O^{2-} , F^- , Cl^- , OH^- [4].

Присутствие титана (до 4.7 масс. % TiO_2) отмечалось ранее в образцах из Японии (префектура Окаяма), а в образцах из США (Калифорния) и Мексики повышенные концентрации Ti достигали 6.85 и 5.06 масс. % TiO_2 соответственно [4].

Микронзондовый анализ нашего образца установил соответствие химическому составу везувиана и подтвердил присутствие в нем значительного количества титана: $\text{Ca}_{18.11}\text{Na}_{0.885}\text{Mg}_{0.63}\text{Fe}^{2+}_{0.79}\text{Fe}^{3+}_{1.765}\text{Al}_{7.99}\text{Ti}_{2.21}\text{Si}_{17.62}\text{O}_{69.92}(\text{OH})_{7.37}\text{F}_{1.33}$. Положение атомов Ca и Si в структуре везувианов хорошо известно и не вызывало вопросов, а вот распределить 13 Y-катионов по позициям и найти место для Ti в структуре оказалось совсем не просто.

Где же находится титан?

Группу Y-позиций занимают катионы как в пятивершиннике (Y1-позиция), так и в октаэдрическом окружении (Y2 и Y3). Поскольку было принято считать ключевой и видообразующей, обеспечивающей разнообразие везувианов именно пятикоординированную Y1-позицию, наша предвари-

тельная кристаллохимическая формула выглядела следующим образом ($Z = 1$): $^{VIII-IX}(Ca_{18.2}Na_{0.8})^V[Ti]^{VI}[Al_{3.4}Fe_{0.6}]^{VI}[Al_{4.2}Fe_2Ti_{1.2}Mg_{0.6}][SiO_4]_{10}[Si_2O_7]_4(OH,O)_2(OH,F,O)$. Римскими цифрами обозначены координационные числа катионов, Ti был помещен в пятивершинник, а оставшаяся его часть вошла в один из октаэдров вместе с алюминием. Эта формула была взята за основу для дальнейшего экспериментального подтверждения.

Для монокристалльного рентгеноструктурного анализа нашего образца на дифрактометре Bruker SMART APEX II с двухкоординатным CCD-детектором был получен набор из 498719 интенсивностей при температуре 120 К в полной сфере обратного пространства. Параметры тетрагональной ячейки соответствовали параметрам других минералов группы везувиана: $a = 15.5326(2)$ Å, $c = 11.8040(2)$ Å, как и пространственная группа $P4/nnc$. Уточнение модели с использованием смешанных кривых атомного рассеяния [5] привело к низкому значению R -фактора недостоверности, и подобная полуоктаэдрическая координация титана известна и в других минералах, однако правильность распределения катионов Ti вызывала сомнения. Сравнение размеров пятивершинников в ряде структурно исследованных минералов показало, что минимальные, максимальные и средние расстояния Ti—O в лампрофиллитах [6], лилейите [7], эммерихите [8], а также фресноите [9, 10] не выходят за пределы 1.634–2.001 Å (средние 1.910–1.933). В то же время в нашем образце эти расстояния гораздо больше и составляют 2.067–2.363 Å (среднее 2.126) в подпозиции Y1a и 1.982–2.085 Å (среднее 2.064) — в подпозиции Y1b. Эти значения близки значениям Fe—O, равным 1.874–2.000 Å (среднее 1.975) в везувиане [11] и 2.190–2.084 Å (среднее 2.11) — во фторвезувиане [12], а также расстоянию Mg—O,

равному 1.908–2.052 Å (среднее 2.023) в структуре Mg-везувиана [13].

Таким образом, получалось, что в нашем образце в пятивершиннике находится не Ti, а Fe и Mg, а титан должен располагаться в одном из октаэдров тримера. И тут нас ждал еще один сюрприз. Меньший по размерам центральный октаэдр Y2 однозначно соответствовал катионам Al, но и в краевых Y3-октаэдрах расстояния были существенно короче стандартных Ti—O, а значит, и в них алюминий находится в значительных количествах, и титан (увы!) уступает ему первое место.

Крушение наших надежд?

Исследованный нами Ti-везувиан в целом изоструктурен другим представителям группы везувиана с пространственной группой $P4/nnc$, а уточнение структуры с перераспределением катионов Ti и Fe при R -факторе 3.1% привело к новой кристаллохимической формуле ($Z = 2$): $^{VIII-IX}(Ca_{18.1}Na_{0.9})^V(Fe^{2+}_{0.44}Fe^{3+}_{0.34}Mg_{0.22})^{VI}(Al_{3.59}Mg_{0.41})^{VI}(Al_{4.03}Ti_{2.2}Fe^{3+}_{1.37}Fe^{2+}_{0.4})(Si_{17.62}Al_{0.38}O_{68})[(OH)_{6.22}O_{2.45}F_{1.33}]$ [14].

Как и в большинстве структурно изученных везувианов, Ca с незначительной примесью Na занимает позиции в восьмивершинниках и девятивершинниках, со средними расстояниями $X—O = 2.46$ и 2.55 Å соответственно. Исследование образца методом мёссбауэровской спектроскопии позволило распределить два сорта железа по Y-позициям и показало, что в Y1-пятивершинниках присутствуют катионы железа обоих сортов. Fe-пятивершинники и расположенные между ними восьмивершинники Ca находятся на осях четвертого порядка на разной высоте (рис. 3).

Атомы Fe в пятивершиннике занимают не одну позицию, а статистически две: Fe^{2+} находится в под-

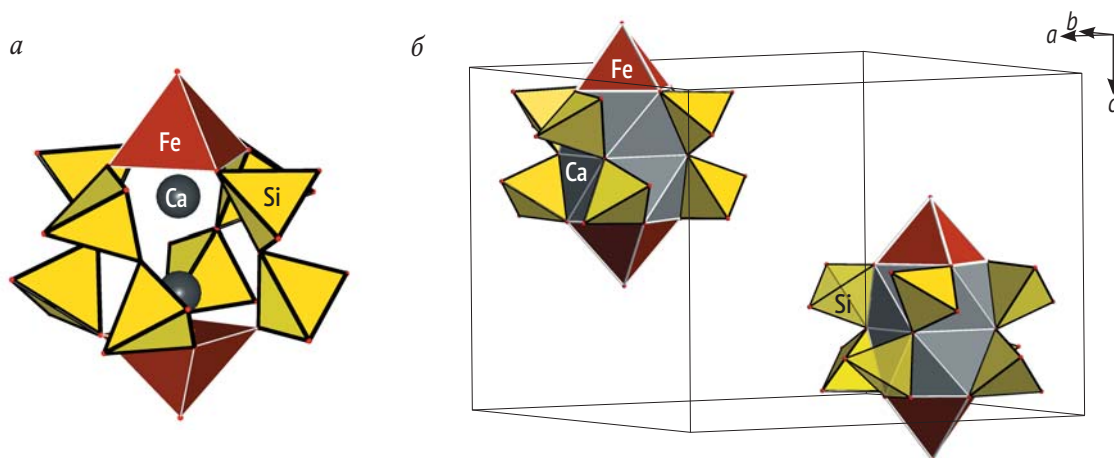


Рис. 3. Кластер из атомов Ca, пятивершинников Fe и диортогрупп Si_2O_7 (а) и его положение на разной высоте на осях четвертого порядка в ячейке Ti-везувиана (б).

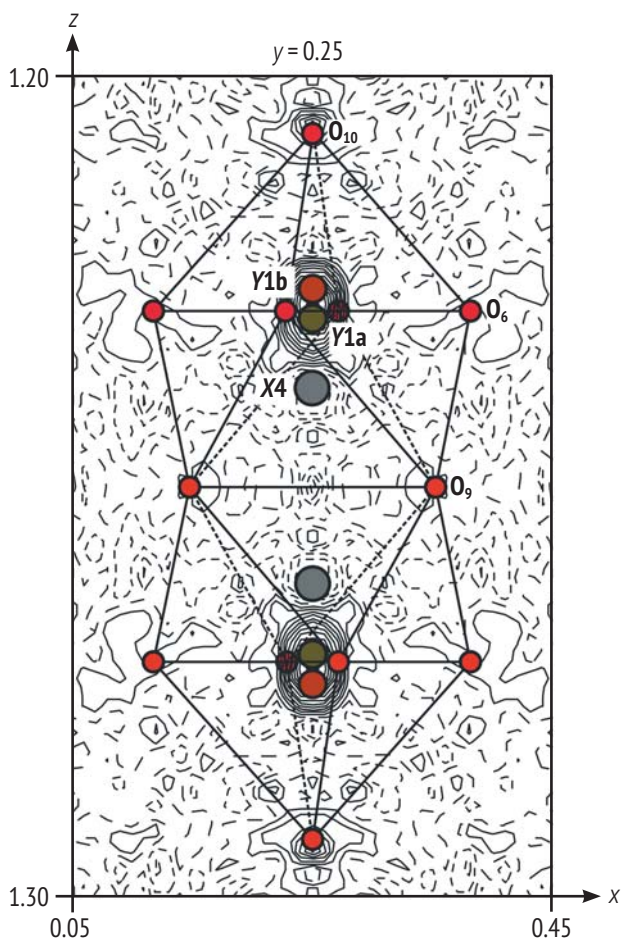


Рис. 4. Распределение электронной плотности в структуре Тi-везувиана.

позиции Y1a, а Fe^{3+} — в Y1b-подпозиции, в соответствии с размерами соответствующих полиэдров. Эти подпозиции, отстоящие друг от друга на расстоянии 0.38 Å, — результат расщепления единой Y1-позиции. Расщепление, установленное нами из разностного синтеза электронной плотности (рис. 4), — еще одна особенность структуры нашего образца, не известная в других везувианах.

Октаэдр Y2 — достаточно правильный и компактный с расстояниями 1.87–1.94 Å (среднее 1.90). В нем содержится Al с небольшой примесью магния, в то время как смешанная позиция в Y3-октаэдре занята атомами Al, Ti, Fe^{3+} и Fe^{2+} с преобладанием алюминия. Y3-октаэдр больше по размерам и сильно искажен. Расстояние Y3—O в нем составляет 1.88–2.08 Å (среднее 1.95). Два сорта октаэдров, соединяясь ребрами из анионов с участием F, объединяются в линейный тример (рис. 5).

Ca- и Y-полиэдры трех сортов объединяются в каркасную постройку при участии Si-тетраэдров, как изолированных, так и попарно связанных в диортогруппы Si_2O_7 (рис. 6).

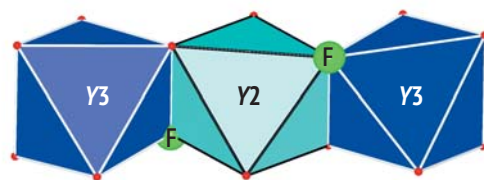


Рис. 5. Тример из реберно-связанных октаэдров в структуре Тi-везувиана.

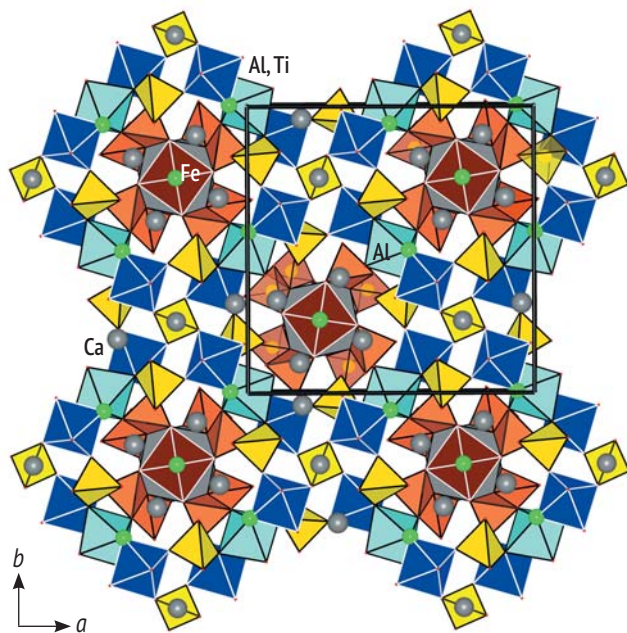


Рис. 6. Общий вид структуры Тi-везувиана. Диортогруппы Si_2O_7 показаны оранжевым цветом.

Сколько везувианов известно сегодня?

Везувиан — гидротермальный минерал, типичный для скарнов. Он известен во многих регионах мира: в Африке, Италии, Норвегии, Пакистане, Швейцарии. Свое имя он получил в 1795 г. по месту первоначальной находки вблизи вулкана Везувия, где его буроватые и зеленоватые кристаллы нашел немецкий геолог А. Вернер. Второе его название — идокрасс — происходит от двух греческих слов: $\epsilon\acute{\iota}\delta\omicron\varsigma$ (форма) и $\kappa\rho\acute{\alpha}\sigma\omicron\nu$ (смешанный), так как форма его кристаллов напоминает форму других минералов. Скопления кристаллов везувиана обнаружены также и в Калифорнии, где его называют калифорнитом.

На сегодняшний день группа везувиана состоит из 10 структурно изученных минеральных видов, утвержденных Комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации. В X-позициях всех членов группы преобладает Ca за исключением манаевита-(Ce), где в X-позиции присутствует также и церий. Разнообразие этих минералов обусловлено, в основном, составом Y-позиций. В таблице

представлены данные по распределению видообразующих катионов в ключевых позициях структуры везувианов [15].

Как видно из таблицы, минералы группы различаются составом Y1-пятивершинников, в то время как в Y2- и Y3-октаэдрах, за редким исключением, находятся катионы Al. Так, фторвезувиан и хонгхейт в качестве преобладающего в позиции Y1 элемента содержат Fe^{2+} , а различаются они заполнением Y3-октаэдра катионами Al и Fe^{3+} соответственно. Лишь в редких случаях при одинаковом составе всех Y-позиций принимается во внимание заселенность дополнительных T-позиций, которые также располагаются на оси четвертого порядка и, как правило, остаются вакантными, а в структуре вилюита, в отличие от магнезиовезувиана, заполняются атомами бора. Наше исследование структуры везувиана, обогащенного Ti и Fe, показало, что отличиями от фторвезувиана могут быть как титанвезувиан, так и ферроферривезувиан, с заменой Al в Y3-позиции на доминирующие Ti и Fe^{3+} соответственно.

Вместо заключения

Среди минералов группы везувиана известны разновидности, обогащенные висмутом [21], хромом (до 2.3 масс. % Cr_2O_3), бериллием (до 4 масс. % BeO), редкими землями (до 4.3–16.7 масс. % REE_2O_3) [4], мышьяком [22] и рядом других металлов. Они не получили статус самостоятельных минеральных видов, как и высокотитановые образцы. Нет сомнений, что все они, как и многие другие, в будущем пополнят список минеральных видов химически богатой и кристаллохимически разнообразной группы везувиана. Это подтверждает и синтез соединений необычного состава со структурным типом везувиана. Так, недавно М. М. Смарт с коллегами [23] сообщили о синтезе гидротермальным методом при 670 и 580°C монокристаллов двух соединений $Ca_{19}Al_{13}Si_{18}O_{71}(OH)_7$ и $Sr_{19}Fe_{12}Ge_{19}O_{72}(OH)_6$.

Рентгеноструктурное исследование минерала выполнено в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, а кристаллохимический анализ минералов группы везувиана – в рамках Государственного задания № 122011300125–2.

Литература / References

1. Fukuyama M., Ogasawara M., Sato H. T. et al. Accumulation of trace elements in vesuvianite during fluid-rock interaction: An example from a zoned skarn developed between a metamorphosed basic dike and marble in the hirao limestone, Fukuoka, Japan. *Can. Mineral.* 2012; 50: 1373–1386.
2. Tang X., Wang Y., Yang S. Y. et al. Removal of six phthalic acid esters (PAEs) from domestic sewage by constructed wetlands. *Chem. Eng. J.* 2015; 275: 198–205.
3. Armbruster T., Gnos E., Dixon R. et al. Manganvesuvianite and tweddillite, two new Mn^{3+} -silicate minerals from the Kalahari manganese fields, South Africa. *Mineral. Mag.* 2002; 66: 137–150.

Таблица
Преобладающие катионы ключевых позиций в структурах минералов группы везувиана

Минерал	Y1	Y2	Y3	Ссылки
Везувиан s.s.	Fe^{3+}	Al	Al	[11]
Фторвезувиан	Fe^{2+}	Al	Al	[12]
Манганвезувиан	Mn^{3+}	Al	Al	[3]
Циприн	Cu	Al	Al	[16]
Магнезиовезувиан	Mg	Al	Al	[17]
Алюминивезувиан	Al	Al	Al	[18]
Вилюит	Mg	Al	Al	[4]
Хонгхейт	Fe^{2+}	Al	Fe^{3+}	[19]
Миланридерит	Fe^{3+}	Al	Mg	[15]
Манаевит-(Ce)	Mg	Al	Mg	[20]
«Ti-везувиан»	Fe^{2+}	Al	Al, Ti, Fe^{3+} , Fe^{2+}	[14]

Если первое соответствует алюминивезувиану, то во втором кремний замещен германием, который занял также и пятивершинник, а в Y2- и Y3-октаэдрах место Al заняли атомы Fe.

Наше рентгеноструктурное исследование везувиана с повышенным содержанием Ti не увенчалось появлением нового минерала, но нам удалось установить место атомов Ti в структуре, а такая информация будет полезной для будущих исследований образцов с более высоким содержанием этого элемента. Кроме того, выполненное исследование привело также к пересмотру видообразующей роли Y1-пятивершинника в структуре везувианов и, таким образом, способствовало расширению и усовершенствованию систематики и номенклатуры [15, 24] минералов группы везувиана.

4. Groat L. A., Hawthorne F. C., Erict T. S. The chemistry of vesuvianite. *Can. Mineral.* 1992; 33: 19–48.
5. Андрианов В. И. AREN-85 — развитие системы кристаллографических программ РЕНТГЕН на ЭВМ NORD, CM-4 и EC. *Кристаллография.* 1987; 32: 228–231. [Andrianov V. I. AREN-85 — system of crystallographical programs RENTGEN on NORD, CM-4 and EC. *Crystallography Reports.* 1987; 32: 228–231. (In Russ.).]
6. Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V., Aksenov S. M. The crystal chemistry of lamprophyllite-related minerals. *Eur. J. Mineral.* 2016; 28(3): 915–930.
7. Chukanov N. V., Pekov I. V., Rastsvetaeva R. K. et al. Lileyite, $\text{Ba}_2(\text{Na,Fe,Ca})_3\text{MgTi}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2\text{F}_2$, a new lamprophyllite-group mineral from the Eifel volcanic area, Germany. *Eur. J. Mineral.* 2012; 24(1): 181–188.
8. Aksenov S. M., Rastsvetaeva R. K., Chukanov N. V. Crystal structure of emmerichite $\text{Ba}_2(\text{Na,Mg})_3\text{Fe}^{3+}\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_2\text{F}_2$ — a new mineral of lamprophyllite group. *Zeit. Krist.* 2014; 229(1): 1–7.
9. Moore P. B., Louisnathan J. Fresnoite: Unusual Titanium Coordination. *Science.* 1967; 156: 1361–1362.
10. Chukanov N. V., Kazheva O. N., Fischer R. X., Aksenov S. M. Refinement of the crystal structure of fresnoite, $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$, from Löhley (Eifel district, Germany); Gladstone–Dale compatibility, electronic polarizability and vibrational spectroscopy of minerals and inorganic compounds with pentacoordinated Ti^{IV} and a titanyl bond. *Acta Cryst.* 2023; B79: 184–194.
11. Giuseppetti G., Mazzi F. The crystal structure of a vesuvianite with $P4/n$ symmetry. *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 1983; 31: 277–288.
12. Britvin S. N., Antonov A. A., Krivovichev S. V. et al. Fluorovesuvianite, $\text{Ca}_{19}(\text{Al,Mg,Fe}^{2+})_{13}[\text{SiO}_4]_{10}[\text{Si}_2\text{O}_7]_4\text{O}(\text{F,OH})_9$, a new mineral species from Pitkäranta, Karelia, Russia: description and crystal structure. *Can. Mineral.* 2003; 41: 1371–1380.
13. Valley J. W., Peacor D. R., Bowman J. R. et al. Crystal chemistry of a Mg-vesuvianite and implications of phase equilibria in the system $\text{CaO–MgO–Al}_2\text{O}_3\text{–SiO}_2\text{–H}_2\text{O–CO}_2$. *Metamorph. Geol.* 1985; 3: 137–153.
14. Aksenov S. M., Chukanov N. V., Rusakov V. S. et al. Towards a revisitation of vesuvianite-group nomenclature: the crystal structure of Ti-rich vesuvianite from Alchuri, Shigar valley, Pakistan. *Acta Crystallogr.* 2016; B72: 744–752.
15. Chukanov N. V., Panikorovskii T. L., Goncharov A. G. et al. Milanriederite, $(\text{Ca,REE})_{19}\text{Fe}^{3+}\text{Al}_4(\text{Mg,Al,Fe}^{3+})_8\text{Si}_{18}\text{O}_{68}(\text{OH,O})_{10}$, a new vesuvianite-group mineral from the Kombat Mine, Namibia. *Eur. J. Mineral.* 2019; 31: 637–646.
16. Panikorovskii T. L., Shilovskikh V. V., Avdontseva E. Y. et al. Cyprine, $\text{Ca}_{19}\text{Cu}^{2+}(\text{Al,Mg})_{12}\text{Si}_{18}\text{O}_{69}(\text{OH})_9$, a new vesuvianite-group mineral from the Wessels mine, South Africa. *Eur. J. Mineral.* 2017; 29: 295–306.
17. Panikorovskii T. L., Shilovskikh V. V., Avdontseva E. Y. et al. Magnesiovesuvianite, $\text{Ca}_{19}\text{Mg}(\text{Al,Mg})_{12}\text{Si}_{18}\text{O}_{69}(\text{OH})_9$, a new vesuvianitegroup mineral. *J. Geosci.* 2017; 62: 25–36.
18. Panikorovskii T. L., Chukanov N. V., Aksenov S. M. et al. Alumovesuvianite, $\text{Ca}_{19}\text{Al}(\text{Al,Mg})_{12}\text{Si}_{18}\text{O}_{69}(\text{OH})_9$, a new vesuvianite-group member from the Jeffrey mine, Asbestos, Estrie Region, Quebec, Canada. *Mineral. Petrol.* 2017; 111: 833–842. DOI:10.1007/s00710-017-0495-1.
19. Xu J., Li G., Fan G. et al. Hongheite $\text{Ca}_{18}(\square,\text{Ca})_2\text{Fe}^{2+}\text{Al}_4(\text{Fe}^{3+},\text{Mg,Al})_8(\square,\text{B})_4\text{BSi}_{18}\text{O}_{69}(\text{O,OH})_9$: a new vesuvianite group mineral from the world-class Gejiu tin polymetallic orefield, Yunnan Province, China. *Acta Geologica Sinica.* 2017; 93(1): 138–146.
20. Moiseev M. M., Panikorovskii T. L., Aksenov S. M. et al. Insights into crystal chemistry of the vesuvianite-group: manaevite-(Ce), a new mineral with complex mechanisms of its hydration. *Physics and Chemistry of Minerals.* 2020; 47: 18. DOI:10.1007/s00269-020-01086-7.
21. Groat L. A., Evans R. J. Crystal chemistry of Bi- and Mn-bearing vesuvianite from Långban, Sweden. *American Mineralogist.* 2012; 97: 1627–1634.
22. Groat L. A., Evans R. J., Cempirek J. et al. Fe-rich and As-bearing vesuvianite and wiluite from Kozlov, Czech Republic. *American Mineralogist.* 2013; 98: 1330–1337.
23. Smart M. M., Moore C. A., Mcmillen C. D., Kolis J. Hydrothermal Synthesis and Crystal Structure of Vesuvianite Compounds, $\text{Ca}_{19}\text{Al}_{13}\text{Si}_{18}\text{O}_{71}(\text{OH})_7$ and $\text{Sr}_{19}\text{Fe}_{12}\text{Ge}_{19}\text{O}_{72}(\text{OH})_6$. *Crystals.* 2023; 13(8): 1257–1273. DOI:10.3390/cryst13081257.
24. Panikorovskii T. L., Mazur A. S., Bazai A. V. et al. X-ray diffraction and spectroscopic study of wiluite: Implications for the vesuvianite-group nomenclature. *Phys. Chem. Mineral.* 2017; 44: 577–593.

Where Is Titanium Hiding?

Structure of a Potentially New Mineral from the Vesuvianite Group

R. K. Rastsvetaeva¹, S. M. Aksenov²

¹Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre “Crystallography and Photonics”, Russian Academy of Sciences (Moscow, Russia)

²Federal Research Centre “Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences” (Apatity, Russia)

Minerals of the Vesuvianite group are complex ortho-diortho silicates of Ca, Al, Fe, and some other elements. Vesuvianite with 5.85 wt. % of TiO_2 , from the Shigar Valley in northern Pakistan, has been investigated by means of the X-ray structural analysis and Mössbauer spectroscopy. Tetragonal unit-cell parameters are $a = 15.5326(2)$, $c = 11.8040(2)$ Å, space group, $P4/nnc$. It has been established that Ti does not occupy the Y1-site as was previously believed, but is found in the octahedral site Y3, together with Al, Fe^{2+} , and Fe^{3+} . The role of the Y1 site in the diversity of vesuvianite-group minerals is discussed.

Keywords: Ti-rich vesuvianite, X-ray analysis, crystal chemistry, Mössbauer spectroscopy, vesuvianite group.