

Актуальные проблемы в области строения, свойств и методов исследования минералов

С. Л. Вотяков

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург,
ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: vsl.yndx@yandex.ru

Поступила в редакцию 15.04.2024 г., принята к печати 18.04.2024 г.

Основная цель исследований в области строения и свойств минералов, их кристаллохимии и физики – получение фундаментальной информации о реальной атомной и электронной структуре минеральных объектов и физических закономерностях их преобразования под действием внешних факторов (температуры, давления, радиации, химизма окружающей среды). Подобная информация является основой для типизации, реставрации условий кристаллизации и эволюции минералов в определенной геологической ситуации; она широко используется при петрогенетических и геохронологических построениях. Подобные исследования актуальны и при разработке природоподобных технологий получения новых перспективных функциональных материалов. Работы в области исследования структуры, кристаллохимии, физики минералов, типоморфизма их спектроскопических свойств, а также разработки аналитических методик и методик синтеза минералоподобных материалов сохраняют свою актуальность. Настоящий тематический выпуск журнала “Литосфера” посвящен данной проблематике в рамках материалов, доложенных на проходившей в 2023 г. в Институте геологии и геохимии УрО РАН в г. Екатеринбурге XIII Всероссийской научной конференции “Минералы: строение, свойства, методы исследования”.

Ключевые слова: структура, строение, свойство, минерал, кристаллохимия, спектроскопия, типоморфизм, природоподобная технология, функциональный материал

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН, тема № 123011800012-9

Current problems in the field of structure, properties of minerals and methods of their investigation

Sergey L. Votyakov

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st.,
Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: vsl.yndx@yandex.ru

Received 15.04.2024, accepted 18.04.2024

The main goal of research into the structure and properties of minerals, as well as their crystal chemistry and physics, consists in obtaining fundamental information about the actual atomic and electronic structure of mineral objects and physical regularities of their transformations under the influence of external factors (temperature, pressure, radiation, and environmental chemistry). Such information forms the basis for mineral typification and restoration of mineral crystallization conditions and their evolution in a certain geological situation. This information is widely used in petrogenetic and geochronological constructions. Such studies are also relevant to the development of nature-like technologies for obtaining new promising functional materials. Knowledge of the structure, crystal chemistry, and physics of minerals, typomorphism of their spectroscopic properties, as well as the development of analytical techniques and methods for the synthesis of mineral-like materials are of particular significance. This thematic issue of the *Lithosphere* journal aims to review of these problems in the context of the materials reported at the XIII All-Russian Scientific Conference “Minerals: Structure, Properties, Research Methods” held in 2023 at the Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences in Yekaterinburg.

Keywords: structure, property, mineral, crystal chemistry, spectroscopy, typomorphism, nature-like technology, functional material

Для цитирования: Вотяков С.Л. (2024) Актуальные проблемы в области строения, свойств и методов исследования минералов. *Литосфера*, 24(2), 203–213. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-203-213>

For citation: Votyakov S.L. (2024) Current problems in the field of structure, properties of minerals and methods of their investigation. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 203–213. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-203-213>

Funding information

The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, topic No. 123011800012-9

Acknowledgements

This special issue of *Lithosphere* is dedicated to the 300th anniversary of the Russian Academy of Sciences and the 85th anniversary of the Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. The Editorial Board is grateful to the authors of the articles in this issue, reviewers for constructive comments and suggestions, and organizations for financial support of the conducted research.

ВВЕДЕНИЕ

Мультидисциплинарные комплексные исследования – основной тренд развития минералогии. Новые подходы и идеи в минералогии формируются на основе мультидисциплинарных исследований последних лет в области кристаллохимии, физики и спектроскопии минералов, моделирования их свойств, синтеза минералоподобных соединений, лабораторного моделирования воздействий на минералы. Комплексные экспериментальные и теоретические исследования реальной дефектной структуры и свойств минералов современными физико-химическими методами, в том числе методами спектроскопии твердого тела, микроскопии, масс-спектрометрии и др., составляют основу для развития минералогии. В центре внимания подобных исследований особенности оптических, колебательных и магнитных свойств минералов, радиационные, термические, высокobarические, химические процессы их преобразования, собственные и примесные дефекты, наноразмерные кластеры, отклонения от стехиометрии, аморфизация и рекристаллизация, фазовые переходы. Их основная цель – получение фундаментальной информации о реальной атомной и электронной структуре минералов и физических закономерностях их преобразования под действием внешних факторов (температуры, давления, радиации, химизма окружающей среды). Подобная информация является базой для типизации, реставрации условий кристаллизации и эволюции минералов в определенной геологической ситуации; она может быть использована при петрогенетических и геохронологических построениях. Подобные исследования актуальны при разработке природоподобных технологий получения новых перспективных функциональных материалов.

В настоящее время в связи с развитием аналитической техники, повышением локальности и чувствительности методов можно уверенно говорить о новом этапе развития как минералогии, так и физики минералов, основанном на исследовании локальных свойств зерен минералов с пространственным разрешением до единиц микрон и менее, их

картировании по различным физико-химическим характеристикам (см., например, (Spectroscopic Methods..., 1988, 2014; Nasdala et al., 2009; Nasdala et al., 2010a, б)). В исследованиях состава, структуры и свойств минерального вещества на передний план выходят разнообразные микроаналитические методики (в зарубежной литературе “microanalytical” technique – microbeam и др.), в том числе локальные спектроскопические методики, ЛА-ИСП-МС и др. При этом новые возможности открываются в анализе локальных особенностей структуры и состава, в первую очередь аксессуарных минералов-геохронометров (геотермобарометров), в изучении явления авторадикационной деструкции, механизмов их вторичных преобразований, нарушения изотопных систем и др. Подобные исследования существенно повышают роль физики аксессуарных минералов в петрогенетических исследованиях, гео- и петрохронологии, изучении рудообразующих процессов и природы гидротермальных флюидов. В последнее время можно говорить об изменении самой парадигмы аналитических работ, активном развитии неразрушающих методов, позволяющих выполнять анализ распределения компонентов на поверхности образца, его послойный анализ (с разрешением до 1 мкм). В работах последних лет предложены и разработаны дистанционные методы анализа, методы непрерывного анализа (мониторирование свойств) и анализа *in situ*. Сочетание высокотехнологичных материаловедческих исследований, вплоть до атомного масштаба, технологий обработки цифровых данных Big Data и моделирования свойств материала создает предпосылки для дальнейшего развития современной минералогии.

Природные образования различной природы гетерогенны и характеризуются свойствами, достижение которых на синтетических материалах затруднено или даже невозможно. В связи с отмеченным для описания свойств материалов с развитой иерархической структурой, сложным фазовым и химическим составом необходимо применение комплексного аналитического подхода, дающего информацию во всем диапазоне масштабов, начиная с атомного.

ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ РАЗВИТИЯ КРИСТАЛЛОХИМИИ И ФИЗИКИ МИНЕРАЛОВ (МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ) НА РУБЕЖЕ ВЕКОВ

Актуальным представляется продолжение исследований в следующих основных направлениях в области фундаментальной и прикладной физики и химии минералов.

Экспериментальные исследования, развивающие “классическую” фундаментальную физику и химию минералов (Марфунин, 1974; Spectroscopic Methods..., 1988, 2014) на основе новых методических разработок и достижений в области физики и спектроскопии твердого тела: в оптической и ИК Фурье-спектроскопии (Clark et al., 1990; Matteson, Herron, 1993; Chukanov, Karr, 2013; Chervonyi, 2016), в фотолюминесценции (Gaft et al., 2005; Friis et al., 2010; Kempe et al., 2010; Lenz, Nasdala, 2015), в катодолюминесценции (Roeder et al., 1987; Stevens-Kalceff, 2009; Gucsik, 2009; Götze et al., 2012; MacRae et al., 2013; Tsuchiy et al., 2013), в спектроскопии рамановского рассеяния (Griffith, 1969; Nasdala et al., 2004; Geipel, 2006; Колесов, 2009; Dubessy et al., 2012), в рентгено-фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) высокого разрешения (Bancroft et al., 1979), в области электронно-зондового микроанализа (Вотяков и др., 2011; Donovan et al., 2011; Batanova et al., 2015; Williams et al., 2017; Montel et al., 2018), дифракции обратнорассеянных электронов (Prior et al., 1996; Шварцер и др., 2014; Прайор и др., 2014) и др. Отметим работы екатеринбургской школы в области физики и спектроскопии минералов, изложенные в монографиях (Вотяков и др., 1993, 2007, 2011; Смирнов и др., 2009; Щапова и др., 2020).

Развитие микроаналитических методик исследования, в том числе *in situ*, перспективных в изучении минерального вещества. В последние годы новые работы в области материаловедения минерального вещества, в первую очередь в приложении к изучению зерен акцессорных минералов, стали возможны благодаря интенсивному развитию приборной микроаналитической базы и методик исследования *in situ*, в числе которых ВИМС, ЛА-ИСП-МС определения микропримесного и изотопного состава, электронно-зондовый микроанализ, электронная сканирующая (просвечивающая) и атомная силовая микроскопия, катодолюминесценция, дифракция обратнорассеянных электронов, ИК Фурье- и оптическая спектроскопия рамановского рассеяния и фотолюминесценции (Колесов 2009; Berthomieu, Hienerwadel, 2009; Dubessy et al., 2012; Limbeck et al., 2015; Britton et al., 2016). Основной тренд развития аналитических методик на рубеже веков – повышение их чувствительности и локальности, переход от анализа изображения (“imaging”) объекта к количественному анали-

зу карт распределения (“mapping”) свойств (характеристик) объекта, сопряженных с соответствующими количественными шкалами значений этого свойства. При использовании традиционных классических интегральных (объемных) аналитических методик информация о пространственной анизотропии из-за усреднения (гомогенизации) пробы необратимо теряется.

Переход от анализа изображения микрообъекта – гетерогенного (гетерохронного) зерна минерала к его картированию, позволяющему создавать и анализировать цифровые изображения, содержащие данные о свойствах в явном виде, распределенные в плоскости или объеме, в частности, пространственное распределение микропримесей и полос люминесценции, степени нарушения структуры материала и ориентировок микрокристаллитов, микротомографии зерен (Bernard et al., 2008; Nasdala et al., 2009; Nasdala et al., 2010a, б). Количественный анализ карт распределения на поверхности микрообъекта или в его объеме различных химических элементов (примесей, молекулярных группировок), в том числе при их низких (и сверхнизких) концентрациях, а также разнообразных структурных нарушений и дефектов регулярной структуры кристаллического материала составляет основу для решения проблем петрогенезиса, гео- и петрохронологии (Engi et al., 2017; Kylander-clark, 2017). В их основе лежит анализ взаимосвязи внутреннего строения зерна минерала, распределения в нем микропримесей, изотопных соотношения и дефектов с условиями и временем кристаллизации (перекристаллизации) минерала, выявления общих закономерностей, описывающих эволюцию состояния примесей и структурных дефектов в минералах в процессе развития Земли, а также в геобиологических и антропогенных процессах.

Отметим основные характеристики микроаналитических методик по извлекаемым данным, пространственному разрешению и чувствительности.

Электронно-зондовый микроанализ основных, примесных и следовых элементов характеризуется высоким пространственным (до 1 мкм) разрешением и, как правило, невысокой (десятки и сотни г/т) чувствительностью в сопоставлении с масс-спектрометрией по определению элементов. В последние годы достигнуты явные успехи в повышении чувствительности микрозондового анализа при изучении следовых содержаний элементов в минералах (Donovan et al., 2011; Jercinovic et al., 2012; Batanova et al., 2015): сообщалось о достижении чувствительности 4–10 г/т за счет использования “сверхвысоких” значений тока пучка электронов и длительного накопления сигналов. Для не-изотопного *in situ* микрозондового датирования U-, Th-минералов характерно невысокое возрастное разрешение; датировки возможны только для монацита, уранинита, коффинита, высокоуранового

циркона, бадделеита, ксенотима и других минералов с пренебрежимо малым содержанием нерадиоактивного Pb и относительно высокими U, Th и радиоактивного Pb.

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (см., например, обзоры (Hochella, 1988; Fadley, 2010; Nesbitt, Bancroft, 2014)), основанная на регистрации спектра электронов, выбиваемых из приповерхностных слоев рентгеновским излучением, позволяет анализировать химический состав этих слоев, измерять энергии связи E_b электронов основных уровней элементов и валентной зоны, определять структуру ближнего порядка, эффективные заряды и характеристики химической связи атомов. Современные серийные спектрометры обеспечивают разрешение по энергии $\approx 0.3\text{--}0.5$ эВ и пространственное латеральное разрешение до десятков мкм.

EXAFS- и XANES-спектроскопия (см., например, обзоры (Кочубей и др., 1988; Newville, 2014; Henderson et al., 2014)) основана на исследовании спектра поглощения рентгеновского излучения вблизи скачка поглощения, вызванного фотоэффектом (EXAFS – в интервале $30\text{--}(1500\text{--}2000)$ эВ, XANES – в интервале $\pm(30\text{--}50)$ эВ). Развитие спектроскопии связано в первую очередь с появлением источников синхротронного излучения нового поколения. Характеризуются достаточно высоким пространственным (до единиц мкм) разрешением, позволяет получать информацию о природе, количестве и расположении соседних атомов по отношению к исследуемому в первой и более далеких координационных сферах (Debret et al., 2014).

СЭМ и дифракция обратнорассеянных электронов (EBSD) (Шварцер и др., 2014) используется для исследования внутреннего строения моно- и поликристаллов с локальностью на уровне десятков и сотен нм, анализа площадного распределения ориентировок, напряженного и деформированного состояния в кристалле, определения характеристик поликристаллического строения, идентификации фаз по составу и пространственной группе, исследования ориентации отдельных кристаллитов, определения полиморфов. Подчеркнем, что благодаря возросшим скоростям регистрации, передачи и обработки дифракционных изображений в последние годы EBSD-метод успешно используется *in operando* для исследования текстурных изменений материалов непосредственно в процессе внешнего воздействия – температуры или давления.

ИК Фурье- и оптическая спектроскопия с лазерным микрозондом (комбинационное рассеяние света и люминесценция) используется для идентификации и изучения структуры минерала *in situ* (Nasdala et al., 2004; Gaft et al., 2005; Колесов, 2009; Nakamoto, 2009; Dubessy et al., 2012; Neuville et al., 2014); характеризуется высоким (до ≈ 1 мкм) пространственным разрешением, слабым изменением материала при исследовании. Для мине-

ралов, состав и структура которых близки к модельным синтетическим аналогам, оперативная экспресс-идентификация ИК- и рамановских спектров возможна на основе имеющихся баз данных. ФЛ-спектроскопия является мощным инструментом для изучения активных центров минералов и их использования в качестве структурных зондов. Современные рамановские спектрометры позволяют проводить измерения *in situ* и *in operando* в процессе температурных и высокобарических воздействий на минералы, что позволяет изучать механизмы их вторичных преобразований и области фазовой стабильности.

ЛА-ИСП-МС-анализ *in situ* характеризуется высокой чувствительностью по отношению к элементному составу (<1 г/т), средней (несколько процентов) “возрастной” чувствительностью и средним пространственным (более 10–20 мкм) разрешением (Chang et al., 2006; Liu et al., 2007; Liu et al., 2008), необратимым разрушением поверхностного слоя зерен.

Сбор, анализ, использование информации по отдельному зерну минерала с цифровой обработкой больших массивов цифровых данных обеспечивают возможность определения закономерных связей в ряду условия образования минералов \rightarrow их состав, особенности структуры, дефектность \rightarrow их радиационные, спектроскопические, термические характеристики с последующей реставрацией петрогенеза, выявлением типоморфных признаков минералов определенного генезиса.

Подводя итоги краткого обзора и анализа направлений исследований в области кристаллохимии и физики минералов, сформулируем наиболее актуальные и интересные задачи.

1. Обоснование и развитие комплексного подхода в материаловедении минерального вещества с высоким пространственным разрешением как основы для петрогенетических, гео- и петрохронологических построений.

2. Развитие и совершенствование методик анализа минеральных объектов; разработка аппаратных и методических приемов и подходов, аттестация стандартов, развитие методик обработки больших массивов экспериментальных данных.

3. Изучение акцессорных минералов-концентраторов d- и f-элементов – ключевых объектов микроаналитических *in situ* исследований при геохронологических и петрогенетических построениях.

4. Изучение ультрадисперсного состояния минеральных образований – физикохимии наноминералов, наноразмерных кластеров и отдельных ионов, эффектов кластеризации в макроминерале – микро- и наноструктуры минералов.

5. Анализ радиационных дефектов в минералах (стеклах) в связи с проблемами абсолютной гео- и петрохронологии, ретроспективной дозиметрии и захоронения отходов.

6. ЛА-ИСП-МС-анализ, изотопное и неизотопное микрозондовое U-Th-Pb_{tot}-датирование минералов (CHIME dating).

7. Исследование свойств антропогенных (техногенных) минералов как основы для экологических построений, картирования и мониторинга; изучение биоминеральных образований (современных и ископаемых) для решения задач палеонтологической, археологической и медицинской минералогии и физики минералов – новых междисциплинарных направлений исследований в науках о Земле, в археологии и медицине; исследование свойств минералов в метеоритах. Специфичность свойств, состава и структуры биоминеральных образований, содержащих органическую составляющую и минералы, специфическая морфология, микроэлементный и изотопный состав, микро- и наноразмеры кристаллитов, низкая кристалличность, наличие свободной и связанной воды – все это требует решения методических вопросов для выполнения соответствующих аналитических исследований.

8. Теоретические исследования и построения в минералогии: атомистическое и квантово-химическое моделирование атомного, электронного строения и физико-химических свойств минералов, дефектов их структуры, интерпретация рентгеноэлектронных спектров, спектров рамановского рассеяния и люминесценции, расчеты состояния химической связи; разработка методов предсказания кристаллических структур веществ при различных давлениях; предсказание структур материалов при высоком давлении, исследование их физико-химических характеристик, в том числе механических свойств материалов; разработка новых функциональных материалов – аналогов природных минералов.

9. Отработка природоподобных методик синтеза новых материалов. Лабораторное моделирование воздействий на материалы при высокотемпературных отжигах, облучениях ионизирующими излучениями и пучками частиц, при обработках в химически агрессивных средах и др.; комплексное экспериментальное исследование их свойств.

ОБЗОР СПЕЦВЫПУСКА “МИНЕРАЛЫ: СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА, МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ”

Решению обозначенных выше проблем современной минералогии, физики и кристаллохимии минералов, актуальных задач в области структурных исследований и отработки синтеза минералоподобных материалов способствует ежегодная Всероссийская научная конференция “Минералы: строение, свойства, методы исследования”, проводимая Институтом геологии и геохимии УрО РАН с 2009 г.

Центральная идея, положенная в основу формирования программ прошедших конференций, состоит в интеграции наук, объединении специалистов, работающих на стыке наук – минералогии и природного материаловедения гео-, техно-, био- и космогенных объектов, теоретической физики минералов и кристаллохимии, а также разработки аналитических методов исследования.

В 2023 г. конференция состоялась в тринадцатый раз. Ее тематика имела три основные направления: 1) структура и свойства минералов; 2) методы исследования, кристаллохимия, физика и типоморфизм минералов; 3) синтез и свойства минералоподобных материалов. В материалах XIII конференции отражены результаты исследований российских ученых, полученные в данных областях в последнее время. Ниже приведены наиболее значимые из них, в том числе освещенные в статьях данного спецвыпуска журнала “Литосфера”.

Открывает выпуск статья Н.Н. Еремина с соавторами, в которой на основе баз данных ICSD и PCD проведен анализ распространенности структурных типов; обсуждены причины различий в рангах для структурных типов среди минеральных и неорганических соединений различной стехиометрии.

Я.П. Бирюковым с соавторами охарактеризованы структурно-химические особенности оксидов группы людвигита; показано, что основной вклад в анизотропию расширения обусловлен предпочтительной ориентировкой треугольников (BO₃)³⁻. Полученные в работе данные полезны для понимания процессов, происходящих в глубинных и приповерхностных условиях Земли.

В работе Д.А. Банару и С.М. Аксенова представлены результаты разработки индекса сложности для системы контактов между периодически структурными единицами на основании индексов, имеющихся для таковой между структурными единицами в островных (молекулярных) структурах. Показано, что сети контактов между периодически структурными единицами являются низкоразмерными. Обобщенный структурный класс для таких сетей может быть выведен из исходных кристаллоструктурных данных. Впервые рассчитано число опорных контактов, отражающее алгоритмическую сложность структуры на соответствующем уровне структурного описания, между периодически структурными единицами.

А.П. Шаблинским с соавторами методом низкотемпературной порошковой терморентгенографии впервые изучено термическое расширение сульфата β-Rb₂SO₄. Показано, что оно практически изотропно, причем в интервале температур –177...–140°C сульфат испытывает отрицательное расширение. Кристаллическая структура сульфата рассмотрена как смешанный каркас (RbSO₄)^{–1}, состоящий из микроблоков Rb(SO₄)₆.

С.М. Аксеновым с соавторами приведены результаты повторного уточнения кристаллической структуры кристопшеферита-(Ce) в рамках высокосимметричной пространственной группы $P2_1/a$ с использованием полученного ранее массива дифракционных данных, а также проведен топологический и симметричный анализ (в рамках ОД-теории) представителей группы чевкинита с общей формулой $A_4BC_2D_2(Si_2O_7)_2O_8$. Топологический анализ минералов группы чевкинита позволил выделить два структурных ОД-подсемейства (чевкинита и перьерита), а также проанализировать симметрию гипотетических ромбических МДО-политипов.

В статье А.М. Агашева с соавторами представлены данные исследования спектров комбинационного рассеяния света и катодolumинесценции зерен циркона алмазонасных россыпей Якутии, что позволило обосновать вывод о их высокой кристалличности и гомогенности (монокристалличности), а также провести выбор международных стандартов циркона с близкими характеристиками для использования при ЛА-ИСП-МС-анализе для обеспечения сходных условий испарения вещества и параметров фракционирования элементов U и Pb. В работе приведены ЛА-ИСП-МС-данные микропримесного, U-Pb- и Lu-Hf-изотопного состава зерен цирконов из алмазных россыпей, значения дозы их автооблучения. Полученные U-Pb-датировки помогают воссоздать историю, характер и последовательность проявления кимберлитового магматизма, тектонических процессов и путей миграции кимберлитового материала и алмазов на Сибирском кратоне, в рамках Якутской кимберлитовой провинции.

В работе К.Н. Малича с соавторами изучены вариации изотопного состава Cu и Zn в сульфидах промышленно-рудноносных (Хараелахского и Норильск-1), рудоносных (Зуб-Маркшейдерского и Вологочанского) и слаборудоносных (Нижнеталнахского и Нижненорильского) интрузивов для выявления источников рудного вещества и совершенствования подходов при прогнозировании месторождений стратегических видов минерального сырья. Детально описана методика определения $\delta^{65}\text{Cu}$ и $\delta^{66}\text{Zn}$ с селективным хроматографическим выделением Cu и Zn из растворов проб с последующим определением изотопных отношений $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ и $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ на масс-спектрометре Neptune Plus. Показано, что выявленные вариации изотопного состава Cu и Zn в изученных сульфидных ассоциациях из всех типов руд отражают их первичную характеристику.

Е.В. Каневой с соавторами методом высокотемпературной рентгенографии охарактеризовано термическое поведение ридмерджерита и стиллуэллита-(Ce) из щелочного массива Дара-й-Пиоз. Получены значения коэффициентов теплового расширения; ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce) имеют относительно низкие значения коэффициен-

тов теплового расширения, что связано с уникальными химическими составами и кристаллическими структурами соединений. Термическое расширение исследуемых боросиликатов является анизотропным. При нагревании ридмерджерита наблюдаются незначительные изменения параметров элементарной ячейки и углов. Для стиллуэллита-(Ce) в интервале 400–450°C отмечен фазовый переход; цикл нагревания и охлаждения образца необратим: параметры элементарной ячейки не возвращаются к исходным значениям.

В работе Е.В. Брусницыной с соавторами исследованы особенности термического метаморфизма металлических минералов в светлой литологии метеорита Челябинск LL5, испытавшего неравномерный нагрев в рамках импактного события. Показано, что область с тетраэнтитом и облачная зона претерпели нагрев до температур не выше 400°C; при этом отдельные области – до 500–600°C, а другие – до 700°C и выше.

В работе Л.И. Богдановой с соавторами представлена методика исследования внутренней структурной неоднородности кристаллов алмаза, основанная на конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света с анализом поляризации, в том числе с угловым разрешением, при высоком спектральном и пространственном разрешении. Она включает в себя следующее: 1) анализ кристаллографической ориентировки образца и возможных разориентировок его фрагментов с погрешностью $\approx 8\text{--}15^\circ$; 2) визуализацию распределения структурных напряжений, деформаций, двойников, примесных дефектов и их ассоциатов на основе картирования поверхности образцов по спектральным параметрам колебательной моды F_{2g} ; 3) получение статистических характеристик внутренней структурной неоднородности образцов на основе диаграмм частоты встречаемости спектральных параметров при их статистически значимом количестве ($\approx 10^3$). Апробация методики выполнена на примере синтетических CVD-монокристаллов алмаза; возможность типизации природных образцов по статистическим характеристикам внутренней неоднородности рассмотрена на примере образцов из кимберлитовых трубок Якутии и из россыпей Западного Приуралья.

В работе Н.Г. Солошенко с соавторами описана реализации методик анализа изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr в разнообразных породах и минералах с использованием двух типов масс-спектрометров – многоколлекторного с индуктивно связанной плазмой NeptunePlus и с термической ионизацией TritonPlus. Апробация методик выполнена на ряде международных образцов сравнения; представлены их метрологические характеристики за 2015–2023 гг. Полученные результаты по образцам сравнения удовлетворительно согласуются с таковыми в базе GeoReM, а также с сертифициро-

ванными значениями производителя стандартов – Геологической службы США (USGS). Описан также опыт использования методик в ЦКП УрО РАН “Геоаналитик”.

В работе В.А. Булатова с соавторами представлено описание алгоритма и аналитических методик микрозондового неизотопного U-Th-Pb_{tot}-датирования фосфатных минералов – монацита, чералита и ксенотима: 1) исследование внутренней текстуры зерен на основе их элементного и спектроскопического картирования; 2) анализ особенностей кристаллохимии минералов; 3) дискриминация различных зон зерна, их датирование, оценку доз автооблучения. Апробация алгоритма и аналитических методик выполнена на примере международного образца сравнения монацита Trebilcock, а также образцов монацита, чералита, ксенотима из лейкогранитов Пещернинского штока и диорита Хомутинского массива, монацита из пегматитов Шарташского массива, Средний Урал. Полученные датировки по образцу Trebilcock удовлетворительно согласуются с литературными, датировки монацита Пещернинского штока и Шарташского массива – с данными изотопных U-Pb-датировок по циркону. Описанный алгоритм и аналитические методики использованы в ЦКП “Геоаналитик” для микрозондового неизотопного U-Th-Pb_{tot}-датирования фосфатных минералов.

В работе И.П. Макаровой с соавторами проанализирована связь состава, структуры и свойств кристаллов водородсодержащих соединений. Для кристаллов-суперпротоников получены экспериментальные данные о их атомном строении, реальной структуре и физических свойствах, в том числе о системах водородных связей и их изменениях. Показано, что на свойства кристаллов существенное влияние оказывают системы водородных связей и их изменения и прежде всего формирование динамически разупорядоченных водородных связей с энергетически эквивалентными позициями атомов водорода.

И.Г. Пузановой с соавторами на примере системы Cu-Fe-S показана возможность получения кристаллов сульфидов в солевом расплаве RbCl-LiCl, вплоть до температуры эвтектики; авторами получены кристаллы различных фаз в системе Cu-Fe-S, а также их равновесные ассоциации; кристаллы охарактеризованы по данным сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

С.Г. Мамонтовой и О.Ю. Белозеровой по микрозондовым данным исследованы особенности фазовых преобразований в силикатных расплавах, принадлежащих к области существования бериллиевого индиалита Mg₂BeAl₂Si₆O₁₈. Выделены сосуществующие метастабильные и стабильные минеральные фазы, показана близость их составов при

разной структуре, и установлен характер примесных фаз на каждом этапе кристаллизации. В полученных зональных слитках зафиксирована эволюция фазовых ассоциаций, обеспечивающих кристаллизацию бериллиевого индиалита и метастабильных фаз близкого к нему состава. Показана избирательность вхождения хрома в различные фазы.

Благодарности

Настоящий специальный выпуск журнала посвящен 300-летию Российской академии наук и 85-летию Института геологии и геохимии УрО РАН. Редколлегия признательна всем авторам статей этого выпуска, рецензентам за конструктивные комментарии и предложения и организациям за финансовую поддержку проведенных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вотяков С.Л., Краснобаев А.А., Крохалев В.Я. (1993) Проблемы прикладной спектроскопии минералов. Екатеринбург: УИФ Наука, 236 с.
- Вотяков С.Л., Щапова Ю.В., Хиллер В.В. (2011) Кристаллохимия и физика радиационно-термических эффектов в ряде U-Th-содержащих минералов как основа для их химического микрозондового датирования. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 336 с.
- Каулина Т.В. (2010) Образование и преобразование циркона в полиметаморфических комплексах. Апатиты: Изд-во Кольского НЦ РАН, 144 с.
- Колесов Б.А. (2009) Раман-спектроскопия в неорганической химии и минералогии. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 189 с.
- Кочубей Д.И., Бабанов Ю.А., Замараев К.И., Ведринский Р.В., Крайзман В.Л., Кулипанов Г.П., Мазалов Л.Н., Скринский А.Н., Федоров В.К., Хельмер Б.Ю., Шуваев А.Т. (1988) EXAFS-спектроскопия. Новосибирск: Наука, 306 с.
- Марфуни А.С. (1974) Введение в физику минералов. М.: Недра, 328 с.
- Прайор Д.Д., Мариани Э., Уилер Д. (2014) ДОО и науки о Земле: области применения, текущая практика, актуальные проблемы и задачи. М.: РИЦ Техносфера, 500 с.
- Скублов С.Г. (2005) Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. СПб.: Наука, 147 с.
- Смирнов Н.Г., Вотяков С.Л., Садыкова Н.О., Киселева Д.В., Щапова Ю.В. (2009) Физико-химические характеристики ископаемых костных остатков млекопитающих и проблема оценки их относительного возраста. Екатеринбург: Голицкий, 118 с.
- Чашухин И.С., Вотяков С.Л., Уймин С.Г. (1996) ЯГР-спектроскопия хромшпинелидов и проблемы окситермобарометрии хромитовых ультрамафитов Урала. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 135 с.
- Чашухин И.С., Вотяков С.Л., Щапова Ю.В. (2007) Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 310 с.
- Шварцер Р.А., Филд Д.П., Эдамс Б.Л., Кумар М., Шварц А.Д. (2014) Современное состояние и пер-

- спективы метода дифракции отраженных электронов. *Метод дифракции отраженных электронов в материаловедении*. М.: РИЦ Техносфера, 21-55.
- Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Замятин Д.А., Червяковская М.В., Панкрушина Е.А. (2020) Минералы-концентраторы d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 424 с.
- Bancroft G.M., Brown J.R., Fyfe W.S. (1979) Advances in, and applications of, X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA) in mineralogy and geochemistry. *Chem. Geol.*, **25**(3), 227-243.
- Batanova V.G., Sobolev A.V., Kuzmin D.V. (2015) Trace element analysis of olivine: high precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyzer. *Chem. Geol.*, **419**, 149-157.
- Bernard S., Beyssac O., Benzerara K. (2008) Raman Mapping. Using Advanced Line-Scanning Systems: Geological Applications. *Appl. Spectrosc.*, **62**(11), 1180-1188.
- Berthomieu C., Hienerwadel R. (2009) Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosyn. Res.*, **101**(2-3), 157-170.
- Britton T.B., Jiang J., Guo Y., Vilalta-Clemente A., Wallis D., Hansen L.N., Winkelmann A., Wilkinson A.J. (2016) Tutorial: Crystal orientations and EBSD—Or which way is up? *Mat. Charact.*, **117**, 113-126.
- Chang Z., Vervoort J., McClelland W.C., Knaack C. (2006) U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS. *Electr. J. Earth Sci.*, **7**(5), 1-14.
- Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. (2016) Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. Springer International Publishing. Switzerland, 1080 p.
- Chukanov N.V., Vigasina M.F. (2020) Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds. Springer, 1376 p.
- Clark R.N., King T.V., Klejwa M., Swayze G.A., Vergo N. (1990) High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, **95**(8), 12653-12680.
- Debret B., Andreani M., Muñoz M., Bolfan-Casanova N., Carlot J., Nicollet C., Schwartz S., Trcera N. (2014) Evolution of Fe redox state in serpentine during subduction. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **400**, 206-218.
- Donovan J.J., Lowers H.A., Rusk B.G. (2011) Improved electron probe microanalysis of trace elements in quartz. *Amer. Miner.*, **96**(2-3), 274-282.
- Dubessy J., Caumon M.C., Rull F. (ed.) (2012) Raman spectroscopy applied to earth sciences and cultural heritage. *Miner. Soc. GB and Ireland*, **12**, 504.
- Engi M., Lanari P., Kohn M.J. (2017) Significant ages – An introduction to petrochronology. *Rev. Miner. Geochem.*, **83**(1), 1-12.
- Fadley C.S. (2010) X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **178-179**, 2-32.
- Friis H., Finch A.A., Williams C.T., Hanchar J.M. (2010) Photoluminescence of zircon (ZrSiO₄) doped with REE³⁺ (REE = Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er). *Phys. Chem. Miner.*, **37**, 333-342.
- Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. (2005) Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 356 p.
- Geipel G. (2006) Some aspects of actinide speciation by laser-induced spectroscopy. *Coord. Chem. Rev.*, **250**(7-8), 844-854.
- Götze J., Haus R., Prinz S., Priess C. (2012) Mineralogy, Geochemistry and Cathodoluminescence of Authigenic Quartz from Different Sedimentary Rocks. *Quartz: Dep., Miner. Analyt.*, 287-306.
- Griffith W.P. (1969) Raman spectroscopy of minerals. *Nature*, **224**(5216), 264-266.
- Gucsik A. (ed.) (2009) Cathodoluminescence and its Application in the Planetary Sciences. Berlin: Springer, 160 p.
- Hawthorne F.C. (1988) Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology. *Rev. Miner. Geochem.*, **18**, 512 p.
- Henderson G.S., De Groot F.M.F., Moulton B.J.A. (2014) X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. *Rev. Miner. Geochem.*, **78**(1), 75-138.
- Henderson G.S., Neuville D.R., Downs R.T. (2014) Spectroscopic Methods in Mineralogy and Material Sciences. *Rev. Miner. Geochem.*, **78**, 800 p.
- Hochella M.F. (1988) Auger electron and X-ray photoelectron spectroscopies. *Rev. Miner.*, **18**, 573-637.
- Jackson S.E. (2001) The application of Nd:YAG lasers in LA-ICP-MS. Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Principles and applications. *Mineral. Assoc. Canada. Short Course Ser.*, **29**, 29-45.
- Jercinovic M.J., Williams M.L., Allaz J., Donovan J.J. (2012) Trace analysis in EPMA. IOP conference series: materials science and engineering. *IOP Publishing*, **32**(1), 012012.
- Karr C. (ed.) (2013) Analytical Methods for Coal and Coal Products. N.Y.: Academic press, 2, 669 p.
- Kempe U., Thomas S.-M., Geipel G., Thpmas R., Plotze M., Bottcher R., Grambole G., Hoentsch J., Trinkler M. (2010) Optical absorption, luminescence, and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy of crystalline to metamict zircon: Evidence for formation of uranyl, manganese, and other optically active centers. *Amer. Miner.*, **95**, 335-347.
- Kylander-Clark A.R.C. (2017) Petrochronology by laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rev. Miner. Geochem.*, **83**(1), 183-198.
- Lenz C., Nasdala L. (2015) A photoluminescence study of REE³⁺ emissions in radiation-damaged zircon. *Amer. Miner.*, **100**, 1123-1133.
- Limbeck A., Galler P., Bonta M., Bauer G., Nischkauer W., Vanhaecke F. (2015) Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: challenges and solutions in the life sciences and environmental chemistry. *Analyt. Bioanalyt. Chem.*, **407**(22), 6593-6617.
- Liu X.M., Gao S., Diwu C., Yuan H., Hu Z. (2007) Simultaneous in-situ determination of U-Pb age and trace elements in zircon by LA-ICP-MS in 20 μm spot size. *Chin. Sci. Bull.*, **52**(9), 1257-1264.
- Liu Y., Hu Z., Gao S., Günther D., Xu J., Gao C., Chen H. (2008) In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chem. Geol.*, **257**(1-2), 34-43.
- MacRae C.M., Wilson N.C., Torpy A., Pownceby M.I., Davidson C., Hugo V. (2013) Zircon zonation and metamictization revealed by combined cathodoluminescence and chemical imaging and analysis. *Book of abstracts of "Conference on Raman and luminescence spectroscopy in the Earth sciences"*, 75-76.
- Matteson A., Herron M.M. (1993) Quantitative mineral

analysis by Fourier transform infrared spectroscopy. *SCA conference paper*, **9308**, 1-16.

- Montel J.M., Kato T., Enami M., Cocherie A., Finger F., Williams M., Jercinovic M. (2018) Electron-microprobe dating of monazite: The story. *Chem. Geol.*, **484**, 4-15.
- Nakamoto K. (2009) Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 6th ed. John Wiley & Sons, Inc., 419 p.
- Nasdala L., Hanchar J.M., Rhede D., Kennedy A.K., Váczi T. (2010a) Retention of uranium in complexly altered zircon: An example from Bancroft, Ontario. *Chem. Geol.*, **269**, 290-300.
- Nasdala L., Kronz A., Wirth R., Vaczi T., Perez-Soba C., Willner A., Kennedy A.K. (2009) The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 1637-1650.
- Nasdala L., Ruschel K., Rhede D., Wirth R., Kerschhofer-Wallner L., Kennedy A.K., Groschopf N. (2010b) Phase decomposition upon alteration of radiation-damaged monazite-(Ce) from Moss, Østfold, Norway. *Chimia*, **64**, 705-711.
- Nasdala L., Smith D.C., Kaindl R., Ziemann M.A. (2004) Raman spectroscopy: Analytical perspectives in mineralogical research. *EMU Notes Miner.*, **6**(9), 1-63.
- Nesbitt H.W., Bancroft G.M. (2014) High resolution core- and valence-level XPS studies of the properties (structural, chemical and bonding) of silicate minerals and glasses. *Rev. Miner. Geochem.*, **78**, 271-329.
- Nesbitt H.W., Bancroft G.M., Davidson R., McIntyre N.S., Pratt A.R. (2004) Minimum XPS core-level line widths of insulators, including silicate minerals. *Amer. Miner.*, **89**(5-6), 878-882.
- Neuvill D.R., de Ligny D., Henderson G.S. (2014) Advances in Raman spectroscopy applied to earth and material sciences. *Rev. Miner. Geochem.*, **78**(1), 509-541.
- Newville M. (2014) Fundamentals of XAFS. *Rev. Miner. Geochem.*, **78**, 33-74.
- Paterson M.S. (1982) The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. *Bull. Mineral.*, **105**, 20-29.
- Prior D.J., Trimby P.W., Weber U.D., Dingley D.J. (1996) Orientation contrast imaging of microstructures in rocks using foreshoot detectors in the scanning electron microscope. *Miner. Magaz.*, **60**(403), 859-869.
- Roeder P.L., MacArthur D., Ma X.-P., Palmer G.R. (1987) Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. *Amer. Miner.*, **72**, 801-811.
- Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology. (1988) (Rev. Miner. Geochem. V. 18). (Ed. F.C. Hawthorne), 512 p.
- Spectroscopic Methods in Mineralogy and Material Sciences. (2014) (Rev. Miner. Geochem. V. 78.) (Eds G.S. Henderson, D.R. Neuvill, R.T. Downs), 800 p.
- Stevens-Kalceff M.A. (2009) Cathodoluminescence microcharacterization of point defects in α -quartz. *Miner. Magaz.*, **73**, 585-605.
- Tsuchiy A.Y., Kayama M., Nishido H., Noumi Y. (2013) Electron irradiation effects on cathodoluminescence in zircon. *J. Miner. Petrol. Sci.*, **109**, 18-22.
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Mahan K.H., Dumond G. (2017) Electron microprobe petrochronology. *Rev. Miner. Geochem.*, **83**(1), 153-182.

REFERENCES

- Bancroft G.M., Brown J.R., Fyfe W.S. (1979) Advances in, and applications of, X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA) in mineralogy and geochemistry. *Chem. Geol.*, **25**(3), 227-243.
- Batanova V.G., Sobolev A.V., Kuzmin D.V. (2015) Trace element analysis of olivine: high precision analytical method for JEOL JXA-8230 electron probe microanalyzer. *Chem. Geol.*, **419**, 149-157.
- Bernard S., Beyssac O., Benzerara K. (2008) Raman Mapping. Using Advanced Line-Scanning Systems: Geological Applications. *Appl. Spectrosc.*, **62**(11), 1180-1188.
- Berthomieu C., Hienerwadel R. (2009) Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. *Photosyn. Res.*, **101**(2-3), 157-170.
- Britton T.B., Jiang J., Guo Y., Vilalta-Clemente A., Wallis D., Hansen L.N., Winkelman A., Wilkinson A.J. (2016) Tutorial: Crystal orientations and EBSD—Or which way is up? *Mat. Charact.*, **117**, 113-126.
- Chang Z., Vervoort J., McClelland W.C., Knaack C. (2006) U-Pb dating of zircon by LA-ICP-MS. *Electr. J. Earth Sci.*, **7**(5), 1-14.
- Chashchukhin I.S., Votyakov S.L., Shchapova Yu.V. (2007) Crystal chemistry of chrome spinels and oxythermobarometry of ultramafic folded regions. Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 310 p. (In Russ.)
- Chashchukhin I.S., Votyakov S.L., Uimin S.G. (1996) JAGR spectroscopy of chromespinelites and problems of oxythermobarometry of chromite-bearing ultramafic rocks of the Urals. Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 135 p. (In Russ.)
- Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. (2016) Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. Springer International Publishing. Switzerland, 1080 p.
- Chukanov N.V., Vigasina M.F. (2020) Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds. Springer, 1376 p.
- Clark R.N., King T.V., Klejwa M., Swayze G.A., Vergo N. (1990) High spectral resolution reflectance spectroscopy of minerals. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, **95**(8), 12653-12680.
- Debret B., Andreani M., Muñoz M., Bolfan-Casanova N., Carlu J., Nicollet C., Schwartz S., Trcera N. (2014) Evolution of Fe redox state in serpentine during subduction. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **400**, 206-218.
- Donovan J.J., Lowers H.A., Rusk B.G. (2011) Improved electron probe microanalysis of trace elements in quartz. *Amer. Miner.*, **96**(2-3), 274-282.
- Dubessy J., Caumon M.C., Rull F. (ed.) (2012) Raman spectroscopy applied to earth sciences and cultural heritage. *Miner. Soc. GB and Ireland*, **12**, 504.
- Engi M., Lanari P., Kohn M.J. (2017) Significant ages – An introduction to petrochronology. *Rev. Miner. Geochem.*, **83**(1), 1-12.
- Fadley C.S. (2010) X-ray photoelectron spectroscopy: Progress and perspectives. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.*, **178-179**, 2-32.
- Friis H., Finch A.A., Williams C.T., Hanchar J.M. (2010) Photoluminescence of zircon (ZrSiO_4) doped with REE³⁺ (REE = Pr, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er). *Phys. Chem. Miner.*, **37**, 333-342.
- Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. (2005) Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 356 p.

- Geipel G. (2006) Some aspects of actinide speciation by laser-induced spectroscopy. *Coord. Chem. Rev.*, **250**(7-8), 844-854.
- Götze J., Haus R., Prinz S., Priess C. (2012) Mineralogy, Geochemistry and Cathodoluminescence of Authigenic Quartz from Different Sedimentary Rocks. *Quartz: Dep., Miner. Analyt.*, 287-306.
- Griffith W.P. (1969) Raman spectroscopy of minerals. *Nature*, **224**(5216), 264-266.
- Gucsik A. (ed.). (2009) Cathodoluminescence and its Application in the Planetary Sciences. Berlin: Springer, 160 p.
- Hawthorne F.C. (1988) Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology. *Rev. Miner. Geochem.*, **18**, 512 p.
- Henderson G.S., De Groot F.M.F., Moulton B.J.A. (2014) X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy. *Rev. Miner. Geochem.*, **78**(1), 75-138.
- Henderson G.S., Neuville D.R., Downs R.T. (2014) Spectroscopic Methods in Mineralogy and Material Sciences. *Rev. Miner. Geochem.*, **78**, 800 p.
- Hochella M.F. (1988) Auger electron and X-ray photoelectron spectroscopies. *Rev. Miner.*, **18**, 573-637.
- Jackson S.E. (2001) The application of Nd:YAG lasers in LA-ICP-MS. Laser ablation ICP-MS in the Earth Sciences: Principles and applications. *Mineral. Assoc. Canad. Short Course Ser.*, **29**, 29-45.
- Jercinovic M.J., Williams M.L., Allaz J., Donovan J.J. (2012) Trace analysis in EPMA. IOP conference series: materials science and engineering. *IOP Publishing*, **32**(1), 012012.
- Karr C. (ed.) (2013) Analytical Methods for Coal and Coal Products. N.Y., Academic press, 2, 669 p.
- Kaulina T.V. (2010) Formation and transformation of zircon in polymetamorphic complexes. Apatity, Publishing House of the Kola SC RAS, 144 p. (In Russ.)
- Kempe U., Thomas S.-M., Geipel G., Thpmas R., Plotze M., Bottcher R., Grambole G., Hoentsch J., Trinkler M. (2010) Optical absorption, luminescence, and electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy of crystal-line to methamict zircon: Evidence for formation of uranyl, manganese, and other optically active centers. *Amer. Miner.*, **95**, 335-347.
- Kochubei D.I., Babanov Yu.A., Zamaraev K.I., Vedrinskii R.V., Kraizman V.L., Kulipanov G.P., Mazalov L.N., Skrinskii A.N., Fedorov V.K., Khel'mer B.Yu., Shuvaev A.T. (1988) EXAFS spectroscopy. Novosibirsk, Nauka Publ., 306 p. (In Russ.)
- Kolesov B.A. (2009) Raman spectroscopy in inorganic chemistry and mineralogy. Novosibirsk, Publishing House of the SB RAS, 189 p. (In Russ.)
- Kylander-Clark A.R.C. (2017) Petrochronology by laser-ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Rev. Miner. Geochem.*, **83**(1), 183-198.
- Lenz C., Nasdala L. (2015) A photoluminescence study of REE³⁺ emissions in radiation-damaged zircon. *Amer. Miner.*, **100**, 1123-1133.
- Limbeck A., Galler P., Bonta M., Bauer G., Nischkauer W., Vanhaecke F. (2015) Recent advances in quantitative LA-ICP-MS analysis: challenges and solutions in the life sciences and environmental chemistry. *Analyt. Bioanalyt. Chem.*, **407**(22), 6593-6617.
- Liu X.M., Gao S., Diwu C., Yuan H., Hu Z. (2007) Simultaneous in-situ determination of U-Pb age and trace elements in zircon by LA-ICP-MS in 20 µm spot size. *Chin. Sci. Bull.*, **52**(9), 1257-1264.
- Liu Y., Hu Z., Gao S., Günther D., Xu J., Gao C., Chen H. (2008) In situ analysis of major and trace elements of anhydrous minerals by LA-ICP-MS without applying an internal standard. *Chem. Geol.*, **257**(1-2), 34-43.
- MacRae C.M., Wilson N.C., Torpy A., Pownceby M.I., Davidson C., Hugo V. (2013) Zircon zonation and metamictization revealed by combined cathodoluminescence and chemical imaging and analysis. *Book of abstracts of "Conference on Raman and luminescence spectroscopy in the Earth sciences"*, 75-76.
- Marfunin A.S. (1974) Introduction to the physics of minerals. Moscow, Nedra Publ., 328 p. (In Russ.)
- Matteson A., Herron M.M. (1993) Quantitative mineral analysis by Fourier transform infrared spectroscopy. *SCA conference paper*, **9308**, 1-16.
- Montel J.M., Kato T., Enami M., Cocherie A., Finger F., Williams M., Jercinovic M. (2018) Electron-microprobe dating of monazite: The story. *Chem. Geol.*, **484**, 4-15.
- Nakamoto K. (2009) Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry. 6th ed. John Wiley & Sons, Inc., 419 p.
- Nasdala L., Hanchar J.M., Rhede D., Kennedy A.K., Váczi T. (2010a) Retention of uranium in complexly altered zircon: An example from Bancroft, Ontario. *Chem. Geol.*, **269**, 290-300.
- Nasdala L., Kronz A., Wirth R., Vaczi T., Perez-Soba C., Willner A., Kennedy A.K. (2009) The phenomenon of deficient electron microprobe totals in radiation-damaged and altered zircon. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **73**, 1637-1650.
- Nasdala L., Ruschel K., Rhede D., Wirth R., Kerschhofer-Wallner L., Kennedy A.K., Groschopf N. (2010b) Phase decomposition upon alteration of radiation-damaged monazite-(Ce) from Moss, Østfold, Norway. *Chimia*, **64**, 705-711.
- Nasdala L., Smith D.C., Kaindl R., Ziemann M.A. (2004) Raman spectroscopy: Analytical perspectives in mineralogical research. *EMU Notes Miner.*, **6**(9), 1-63.
- Nesbitt H.W., Bancroft G.M. (2014) High resolution core- and valence-level XPS studies of the properties (structural, chemical and bonding) of silicate minerals and glasses. *Rev. Miner. Geochem.*, **78**, 271-329.
- Nesbitt H.W., Bancroft G.M., Davidson R., McIntyre N.S., Pratt A.R. (2004) Minimum XPS core-level line widths of insulators, including silicate minerals. *Amer. Miner.*, **89**(5-6), 878-882.
- Neuville D.R., de Ligny D., Henderson G.S. (2014) Advances in Raman spectroscopy applied to earth and material sciences. *Rev. Miner. Geochem.*, **78**(1), 509-541.
- Newville M. (2014) Fundamentals of XAFS. *Rev. Miner. Geochem.*, **78**, 33-74.
- Paterson M.S. (1982) The determination of hydroxyl by infrared absorption in quartz, silicate glasses and similar materials. *Bull. Mineral.*, **105**, 20-29.
- Praior D.D., Mariani E., Uiler D. (2014) DOE and Earth Sciences: fields of application, current practice, current problems and tasks. Moscow, RITs Tekhnosfera Publ., 500 p. (In Russ.)
- Prior D.J., Trimby P.W., Weber U.D., Dingley D.J. (1996) Orientation contrast imaging of microstructures in rocks using forescatter detectors in the scanning electron microscope. *Miner. Magaz.*, **60**(403), 859-869.
- Roeder P.L., MacArthur D., Ma X.-P., Palmer G.R. (1987)

- Cathodoluminescence and microprobe study of rare-earth elements in apatite. *Amer. Miner.*, **72**, 801-811.
- Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Zamyatin D.A., Chervyakovskaya M.V., Pankrushina E.A. (2020) Minerals concentrators of d- and f-elements: local spectroscopic and LA-ISP-MS studies of composition, structure and properties, geochronological applications. Novosibirsk, Publishing House of the SB RAS, 424 p. (In Russ.)
- Shvartser R.A., Fild D.P., Edams B.L., Kumar M., Shvartz A.D. (2014) The current state and prospects of the reflected electron diffraction method. *The method of diffraction of reflected electrons in materials science*. Moscow, RITs Tekhnosfera Publ., 21-55. (In Russ.)
- Skublov S.G. (2005) Geochemistry of rare earth elements in rock-forming metamorphic minerals. St.Petersburg, Nauka Publ., 147 p. (In Russ.)
- Smirnov N.G., Votyakov S.L., Sadykova N.O., Kiseleva D.V., Shchapova Yu.V. (2009) Physico-chemical characteristics of fossil mammalian bone remains and the problem of estimating their relative age. Ekaterinburg, Goshchitskii Publ., 118 p. (In Russ.)
- Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology. (1988) (Rev. Miner. Geochem. V. 18). (Ed. F.C. Hawthorne), 512 p.
- Spectroscopic Methods in Mineralogy and Material Sciences. (2014) (Rev. Miner. Geochem. V. 78.) (Eds G.S. Henderson, D.R. Neuville, R.T. Downs), 800 p.
- Stevens-Kalceff M.A. (2009) Cathodoluminescence microcharacterization of point defects in α -quartz. *Miner. Magaz.*, **73**, 585-605.
- Tsuchiy A.Y., Kayama M., Nishido H., Noumi Y. (2013) Electron irradiation effects on cathodoluminescence in zircon. *J. Miner. Petrol. Sci.*, **109**, 18-22.
- Votyakov S.L., Krasnobaev A.A., Krokhaev V.Ya. (1993) Problems of applied spectroscopy of minerals. Ekaterinburg, UIF Nauka Publ., 236 p. (In Russ.)
- Votyakov S.L., Shchapova Yu.V., Khiller V.V. (2011) Crystal chemistry and physics of radiation-thermal effects in a number of U-Th-containing minerals as a basis for their chemical microprobe dating. Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 336 p. (In Russ.)
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Mahan K.H., Dumond G. (2017) Electron microprobe petrochronology. *Rev. Miner. Geochem.*, **83**(1), 153-182.