

ISSN 1681-9004 (Print)
ISSN 2500-302X (Online)

Российская академия наук
Уральское отделение
Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого

ЛИТОСФЕРА

Том 24 № 2 2024 Март–Апрель

Основан в 2001 году

Russian Academy of Sciences
Ural Branch
A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry

LITHOSPHERE (Russia)

Volume 24 No. 2 2024 March–April

Founded in 2001

Литосфера, 2024. Том 24, № 2

Научный журнал

Основан в 2001 году

Учредитель: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук (ИГГ УрО РАН)

Журнал имеет целью развитие научных знаний в области широкого комплекса проблем твердой Земли: строения и динамики развития литосферы в пространстве и во времени; процессов седиментации, литогенеза, магматизма, метаморфизма, минерогенеза и рудообразования; создания эффективных методов поиска и разведки полезных ископаемых; геофизических особенностей Земли; разработки современных технологий исследования и мониторинга состояния окружающей среды, прогноза и предотвращения природных и техногенных катастрофических явлений; развития геоаналитических методов

Главный редактор С.Л. Вотяков

Заместитель главного редактора В.В. Мурзин

Ответственный секретарь С.В. Берзин

ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Редакционная коллегия: А.И. Антошкина, ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия; Т.Б. Баянова, ГИ КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия; Ф. Беа, Университет г. Гранада, Испания; Н.С. Бортников, ИГЕМ, г. Москва, Россия; В.А. Верниковский, ИНГГ СО РАН, г. Новосибирск, Россия; А. Вымазалова, Чешская геологическая служба, Прага, Чехия; Д. Гарути, Университет Леобена, Австрия; В. Давыдов, Пермский научно-исследовательский институт, Государственный университет Бойсе, Департамент геонаук, Айдахо, США; Д.Ю. Демежко, ИГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; Р. Зельтманн, Музей естественной истории, Лондон, Великобритания; Е.С. Контарь, УГТУ, г. Екатеринбург, Россия; М.Г. Леонов, ГИН РАН, г. Москва; П.С. Мартышко, ИГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; В.В. Маслеников, ИМин УрО РАН, г. Миасс, Россия; А.В. Маслов, ГИН РАН, г. Москва, Россия; Г.А. Мизенс, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; Ф. Мэн, Институт геологии Китайской Академии геологических наук, Китай; В.М. Нечехин, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; В.Н. Пучков, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; С.Д. Соколов, ГИН РАН, г. Москва, Россия; Р.Х. Сунгатуллин, КФУ ИГиНГТ, г. Казань, Россия; В.Н. Удачин, ИМин УрО РАН, г. Миасс, Россия; Р. Херрингтон, Музей естественной истории, Лондон, Великобритания; И.И. Чайковский, ГИ УрО РАН, г. Пермь, Россия; Р. Эрнст, Департамент наук о Земле, Карleton Университет, Оттава, Канада; В.Л. Яковлев, ИГД УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Редакционный совет: А.В. Зубков, ИГД УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; С.Н. Кашубин, ВСЕГЕИ, г. Санкт-Петербург, Россия; С.В. Корнилов, ИГД УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; К.Н. Малич, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; Е.В. Пушкарев, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; А.Г. Талалай, УГТУ, г. Екатеринбург, Россия; В.В. Холоднов, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; В.В. Черных, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия

Информацию о прохождении статей в редакции можно получить у зав. редакционно-издательского отдела Елены Николаевны Волчек: тел. (343) 287-90-45

Более полная информация и правила оформления статей, а также полнотекстовая версия журнала имеются на сайте <http://lithosphere.ru>

Адрес издателя и редакции: 620110, Екатеринбург, ул. Акад. Вонсовского, 15, Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, Россия
Тел. (343) 287-90-45, тел./факс: (343) 287-90-12
E-mail: lithosphere@igg.uran.ru

© Институт геологии и геохимии УрО РАН
© Авторы статей

Lithosphere (Russia), 2024. Volume 24, No. 2

Scientific journal

Founded in 2001

Founder: Federal State Budgetary Scientific Institution A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of Russian Academy of Sciences (IGG, UB of RAS)

The journal aims to develop scientific knowledge in the field of a wide range of problems of the solid Earth: the structure and dynamics of the development of the lithosphere in space and time; processes of sedimentation, lithogenesis, magmatism, metamorphism, mineral genesis and ore formation; creation of effective methods for prospecting and exploration of minerals; geophysical features of the Earth; development of modern technologies for researching and monitoring the state of the environment, forecasting and preventing natural and technogenic catastrophic phenomena; development of geoanalytical techniques

Editor-in-chief Sergei L. Votyakov

Deputy Editor-in-chief Valerii V. Murzin

Secretary Stepan V. Berzin

IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia

Editorial board: Anna I. Antoshkina (Institute of Geology, Komi SC UB of RAS, Syktyvkar, Russia); Tamara B. Bayanova (Geological Institute, Kola SC RAS, Apatity, Russia); Fernando Bea (University of Granada, Spain); Nikolai S. Bortnikov (Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, RAS, Moscow, Russia); Valerii A. Vernikovskii (Institute of Oil Geology and Geophysics, SB of RAS, Novosibirsk, Russia); Anna Vymazalova (Czech Geological Survey, Prague, Czech Republic); Giorgio Garuti (University of Leoben, Austria); Vladimir Davydov (Permian Research Institute, Boise State University, Department of Geosciences, Boise, ID, USA); Dmitry Yu. Demezhko (Institute of Geophysics, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Reimar Seltmann (Natural History Museum, London, Great Britain); Efim S. Kontar' (Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russia); Mikhail G. Leonov (Geological Institute, RAS, Moscow, Russia); Petr S. Martyshko (Institute of Geophysics, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Valerii V. Maslennikov (Institute of Mineralogy, UB of RAS, Miass, Russia); Andrei V. Maslov (Geological Institute, RAS, Moscow, Russia); Gunar A. Mizens (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Fancong Meng (Institute of Geology, Chinese Academy of Geologic Sciences, China); Viktor M. Necheukhin (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Viktor N. Puchkov (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Sergei D. Sokolov (Geological Institute, RAS, Moscow, Russia); Rafael H. Sungatullin (Kazan Federal University, Institute of Geology and Petroleum Technologies, Kazan, Russia); Valerii N. Udachin (Institute of Mineralogy, UB of RAS, Miass, Russia); Richard Herrington (Natural History Museum, London, Great Britain); Il'ya I. Chaikovskii (Mining Institute, UB of RAS, Perm, Russia); Richard Ernst (Department of Earth Sciences, Carleton University, Ottawa, Canada); Viktor L. Yakovlev (Mining Institute, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia)

Editorial council: Albert V. Zubkov (Mining Institute, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Sergei N. Kashubin (All-Russian Geological Institute, St.Petersburg, Russia); Sergei V. Kornilov (Mining Institute, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Kreshimir N. Malitch (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Evgenii V. Pushkarev (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Aleksandr G. Talalai (Ural State Mining University, Ekaterinburg, Russia); Vladimir V. Holodnov (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Valerii V. Chernykh (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia)

Publisher and editorial address: 15 Akad. Vonsovsky st., A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ekaterinburg 620110, Russia
Tel. (343) 287-90-45, Tel./fax (343) 287-90-12
E-mail: lithosphere@igg.uran.ru
Website: <http://lithosphere.ru>

© Institute of Geology and Geochemistry
© Authors of articles



МИНЕРАЛЫ

ЕКАТЕРИНБУРГ

Специальный выпуск журнала “Литосфера”

по материалам XIII Всероссийской
научной конференции

**“Минералы: строение, свойства,
методы исследования”**

Special Issue of the Lithosphere Journal

based on the materials reported at the
XIII All-Russian Scientific Conference

**“Minerals: Structure, Properties,
Research Methods”**

Редактор спецвыпуска

С.Л. Вотяков, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург

Редакционная коллегия:

Н.Н. Еремин, МГУ, г. Москва

В.Н. Реутский, ИГМ СО РАН, г. Новосибирск

Д.А. Чареев, ИЭМ РАН, г. Черноголовка

С.М. Аксенов, ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты

А.М. Дымшиц, ИЗК СО РАН, г. Иркутск

Е.В. Канева, ИГХ СО РАН, г. Иркутск

Р.Ю. Шендрик, ИГХ СО РАН, г. Иркутск

Special issue editor

Sergei L. Votyakov, Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB of RAS, Ekaterinburg

Editorial board:

Nikolay N. Eremin, Moscow State University, Moscow

Vadim N. Reutsky, Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB of RAS, Novosibirsk

Dmitry A. Chareev, Institute of Experimental Mineralogy, RAS, Chernogolovka

Sergey M. Aksenov, Geological Institute, Kola SC of RAS, Apatity

Anna M. Dymshits, Institute of the Earth's Crust, SB of RAS, Irkutsk

Ekaterina V. Kaneva, Vinogradov Institute of Geochemistry, SB of RAS, Irkutsk

Roman Yu. Shendrik, Vinogradov Institute of Geochemistry, SB of RAS, Irkutsk

СОДЕРЖАНИЕ

Том 24, № 2, 2024

Специальный выпуск журнала “Литосфера” по материалам XIII Всероссийской научной конференции “Минералы: строение, свойства, методы исследования”

Актуальные проблемы в области строения, свойств и методов исследования минералов
С.Л. Вотяков 203

Раздел “Структура и свойства минералов”

Важнейшие структурные типы в неорганической химии и минералогии: новые данные
Н.Н. Еремин, О.А. Гурбанова, А.Д. Подображных, Н.А. Ионидис, Л.В. Шванская, Т.А. Еремينا 214

Оксобораты группы людвигита: минералы и перспективные материалы на их основе
Я.П. Бирюков, А.Л. Зиннатуллин, Р.С. Бубнова, Ф.Г. Вагизов, А.П. Шаблинский, С.К. Филатов, И.В. Пеков 226

Комбинаторная и алгоритмическая сложность кристаллических структур
Д.А. Банару, С.М. Аксенов 240

Отрицательное термическое расширение β -Rb₂SO₄
А.П. Шаблинский, С.В. Демина, Р.С. Бубнова, С.К. Филатов 254

Уточнение кристаллической структуры кристофшеферита-(Ce) и особенности модулярного строения полисоматической серии чевкинита $\{A_4B(T_2O_7)_2\} \{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$)
С.М. Аксенов, Е.С. Зарубина, Р.К. Расцветаева, Н.В. Чуканов, М.И. Филина 264

Раздел “Типоморфизм, кристаллохимия и физика минералов”

Опτικο-спектроскопические и изотопно-геохимические характеристики цирконов алмазоносных россыпей Якутии как индикаторов коренных источников алмазов
А.М. Агашев, М.В. Червяковская, С.Л. Вотяков, Р.Ю. Желонкин, В.С. Червяковский, Е.А. Панкрушина, А.Л. Земнухов, Н.П. Похиленко 284

Вариации изотопного состава меди и цинка в платиноидно-медно-никелевых рудах Норильской провинции (Россия)
К.Н. Малич, И.Ю. Баданина, Н.Г. Солошенко, С.Ф. Служеникин 300

Ридмерджнерит и стиллуэллит-(Ce) из щелочного массива Дара-й-Пиоз: к вопросу о высокотемпературном поведении боросиликатов
Е.В. Канева, О.Ю. Белозерова, Т.А. Радомская, Р.Ю. Шендрик 326

Термический метаморфизм металлической ассоциации в светлой литологии метеорита Челябинск LL5
Е.В. Брусницына, Р.Ф. Муфтахетдинова, Г.А. Яковлев, В.И. Гроховский 341

Раздел “Методы исследования”

Определение внутренней структурной неоднородности природного алмаза: методические аспекты использования конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света с анализом поляризации
Л.И. Богданова, Ю.В. Щапова, Л.Я. Сушанек, Е.А. Васильев, С.Л. Вотяков 347

Реализация и опыт использования в ЦКП “Геоаналитик” методик анализа изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr в образцах пород
Н.Г. Солошенко, М.В. Стрелецкая, М.В. Червяковская, Д.В. Киселева 364

Фосфатные минералы-геохронометры: особенности кристаллохимии и радиационного разупорядочения, методические вопросы их микрозондового неизотопного U–Th–Pb _{tot} -датирования <i>В.А. Булатов, Д.А. Замятин, С.Л. Вотяков, Д.Д. Коровин, В.Н. Смирнов, С.В. Прибавкин</i>	376
Раздел “Синтез и свойства минералоподобных материалов”	
Закономерные связи состава, структуры и свойств кристаллов водородсодержащих соединений <i>И.П. Макарова, Е.В. Селезнева, А.Л. Толстихина, Р.В. Гайнутдинов</i>	398
Синтез кристаллов сульфидных минералов инконгруэнтными методами на примере систем Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se <i>И.Г. Пузанова, Е.А. Панкрушина, М.С. Печурин, Д.А. Чареев</i>	406
Изучение особенностей сокристаллизации сложных бериллийсодержащих силикатных фаз в зональных образцах методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа <i>С.Г. Мамонтова, О.Ю. Белозерова</i>	416

Вниманию читателей

Оформить подписку журнала на 1-е полугодие 2024 года можно во всех отделениях Почты России (подписной индекс издания в Общероссийском каталоге “Почта России” – ПР857)

Contents

Volume 24, No. 2, 2024

**Special Issue of the Lithosphere Journal
based on the materials reported at the XIII All-Russian Scientific Conference
“Minerals: Structure, Properties, Research Methods”**

Current problems in the field of structure, properties of minerals and methods of their investigation
S.L. Votyakov 203

Section “Structure and properties of minerals”

Major structural types in inorganic chemistry and mineralogy: New data
N.N. Eremin, O.A. Gurbanova, A.D. Podobrazhnykh, N.A. Ionidis, L.V. Schvanskaya, T.A. Eremina 214

Oxoborates of the ludwigite group: Natural and mineral-like compounds as prospective materials
Ya.P. Biryukov, A.L. Zinnatullin, R.S. Bubnova, F.G. Vagizov, A.P. Shablinskii, S.K. Filatov, I.V. Pekov 226

Combinatorial and algorithmic complexity of crystal structures
D.A. Banaru, S.M. Aksenov 240

Negative thermal expansion of β -Rb₂SO₄
A.P. Shablinskii, S.V. Demina, R.S. Bubnova, S.K. Filatov 254

Refinement of the crystal structure of christofschäferite-(Ce) and the modular aspect of the chevkinite polysomatic series with the general formula of $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$)
S.M. Aksenov, E.S. Zarubina, R.K. Rastsvetaeva, N.V. Chukanov, M.I. Filina 264

Section “Typomorphism, crystal chemistry, and physics of minerals”

Optical-spectroscopic and isotope-geochemical characteristics of zircons from diamond-bearing placers in Yakutia as indicators of diamond ore bodies
A.M. Agashev, M.V. Chervyakovskaya, S.L. Votyakov, R.Yu. Zhelonkin, V.S. Chervyakovskiy, E.A. Pankrushina, A.L. Zemnukhov, N.P. Pokhilenko 284

Copper and zinc isotopic variations in Ni-Cu-PGE ores of the Noril'sk Province (Russia)
K.N. Malitch, I.Yu. Badanina, N.G. Soloshenko, S.F. Sluzhenikin 300

Reedmergnerite and stillwellite-(Ce) from the Dara-i-Pioz alkaline massif: insights into high-temperature behavior of borosilicates
E.V. Kaneva, O.Yu. Belozerova, T.A. Radomskaya, R.Yu. Shendrik 326

Thermal metamorphism of metal assemblage in the light lithology of the Chelyabinsk LL5 meteorite
E.V. Brusnitsyna, R.F. Muftakhetdinova, G.A. Yakovlev, V.I. Grokhovsky 341

Section “Research methods”

Determination of the internal structural heterogeneity of natural diamond: Methodological aspects of using confocal Raman spectroscopy with polarization analysis
L.I. Bogdanova, Yu.V. Shchapova, L.Y. Sushanek, E.A. Vasiliev, S.L. Votyakov 347

Implementation and experience of using methods for analyzing the isotopic composition of Sm and Nd, Rb and Sr in rock samples at the Geoanalitik Center for Collective Use
N.G. Soloshenko, M.V. Streletskaya, M.V. Chervyakovskaya, D.V. Kiseleva 364

Phosphate geochronometer minerals: Crystal chemistry and radiation disorder, methodological issues of their microprobe non-isotope U–Th–Pb _{tot} dating	
<i>V.A. Bulatov, D.A. Zamyatin, S.L. Votyakov, D.D. Korovin, V.N. Smirnov, S.V. Pribavkin</i>	376
Section “Synthesis and properties of mineral-like materials”	
Regular relations of the composition, structure and properties of crystals of hydrogen-containing compounds	
<i>I.P. Makarova, E.V. Selezneva, A.L. Tolstikhina, R.V. Gainutdinov</i>	398
Synthesis of sulfide mineral crystals by incongruent methods using the example of Cu-Fe-S and Cu-Fe-Se systems	
<i>I.G. Puzanova, E.A. Pankrushina, M.S. Pechurin, D.A. Chareev</i>	406
Studying the features of complex beryllium-containing silicate phases co-crystallization in zonal samples using the x-ray electron probe microanalysis method	
<i>S.G. Mamontova, O.Yu. Belozero</i>	416

Subscription

The current and preceding issues of the Journal can be ordered at
15 Akad. Vonsovsky st., A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ekaterinburg 620110, Russia.
Tel.: (343) 287-90-45, Tel./fax: (343) 287-90-12. E-mail: lithosphere@igg.uran.ru

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 (Вотьяков 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 (Вотьяков 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 ридмерджнерита и стиллуэллита-(Ce) из щелочного массива Дара-й-Пиоз. Получены значения коэффициентов теплового расширения; ридмерджнерит 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 ридмерджнерита 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 тетраэритом 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: Голицынский, 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., 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 (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. 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.
- 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., Krokhalev 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.

Важнейшие структурные типы в неорганической химии и минералогии: новые данные

Н. Н. Еремин, О. А. Гурбанова, А. Д. Подображных, Н. А. Ионидис,
Л. В. Шванская, Т. А. Еремина

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический факультет,
кафедра кристаллографии и кристаллохимии, 119234, г. Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1,
e-mail: neremin@mail.ru

Поступила в редакцию 05.10.2023 г., принята к печати 13.03.2024 г.

Объект исследования. Структурные типы с различными стехиометрическими соотношениями между химическими элементами. **Цель.** Анализ распространенности структурных типов с различными стехиометрическими соотношениями между химическими элементами, а именно простые вещества, бинарные соединения, тройные соединения со стехиометрией ABX_3 , тройные соединения со стехиометрией AB_2X_4 . **Общие положения.** Анализ проводился с помощью актуальных на сегодняшний момент баз структурных данных неорганических соединений ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) и PCD (Pearson's Crystal Data), определено количество записей с наиболее распространенными структурными типами по состоянию на 2013 и 2023 г., приведены их классификационные обозначения в разных базах данных и годах, проанализированы ранги структурных типов по минералам и неорганическим соединениям. Для всех рассмотренных структурных типов указаны минералы, кристаллизующиеся в этих структурных типах, по данным ICSD 2023, с выборкой только по числу зарегистрированных в IMA минералов (International Mineralogical Association – Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification) по состоянию на март 2023 г. Также для всех кристаллизующихся в рассмотренных структурных типах минералов приведены русскоязычные названия минералов в соответствии с базой данных WWW-МИНКРИСТ. **Выводы.** Для каждого стехиометрического соотношения определены наиболее вероятные причины его реализации в тех или иных структурных типах. Исходя из кристаллохимических принципов обсуждена “популярность” структурных типов среди неорганических соединений и минералов и указаны факторы, оказывающие наибольшее влияние на это.

Ключевые слова: структурный тип, минералы, неорганические соединения, ранги структурных типов

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы № АААА-А16-116033010121-7 “Новые минералы и синтетические аналоги: кристаллогенезис и особенности кристаллохимии”

Major structural types in inorganic chemistry and mineralogy: New data

Nikolay N. Eremin, Olga A. Gurbanova, Andrey D. Podobrazhnykh, Nikita A. Ionidis,
Larisa V. Schvanskaya, Tatiana A. Eremina

Department of Crystallography and Crystal Chemistry, Geological Faculty, Lomonosov Moscow State University,
1 Leninskie Gory, Moscow 119234, Russia, e-mail: neremin@mail.ru

Received 05.10.2023, accepted 13.03.2024

Research subject. Structural types with different stoichiometric correlations between chemical elements. **Aim.** To analyze the prevalence of structural types with different stoichiometric correlations between chemical elements, such as simple substances with binary compounds, triple compounds with stoichiometry ABX_3 , triple compounds with stoichiometry AB_2X_4 . **Key points.** The analysis was conducted using the databases of inorganic compounds ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) and PCD (Pearson's Crystal Data). The number of entries with the most typical structural types for 2013 and 2023 are determined. Their classifications in various databases for different years are given. The ranks of structural types for minerals and inorganic compounds are analyzed. The minerals crystallized in all the considered structural

Для цитирования: Еремин Н.Н., Гурбанова О.А., Подображных А.Д., Ионидис Н.А., Шванская Л.В., Еремина Т.А. (2024) Важнейшие структурные типы в неорганической химии и минералогии: новые данные. *Литосфера*, **24**(2), 214–225. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-214-225>

For citation: Eremin N.N., Gurbanova O.A., Podobrazhnykh A.D., Ionidis N.A., Schvanskaya L.V., Eremina T.A. (2024) Major structural types in inorganic chemistry and mineralogy: New data. *Lithosphere (Russia)*, **24**(2), 214–225. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-214-225>

© Н.Н. Еремин, О.А. Гурбанова, А.Д. Подображных, Н.А. Ионидис, Л.В. Шванская, Т.А. Еремина, 2024

types are indicated according to the 2023 ISCD data, sampling only by the number of minerals registered in IMA (International Mineralogical Association – Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification) for March 2023. The Russian names of minerals are presented in accordance with the database WWW-MINCRIST for the minerals crystallizing in all the structural types under consideration. *Conclusions.* The most probable causes for the realization of each stoichiometric correlation in various structural types are determined. The prevalence of certain structural types among inorganic compounds and minerals, as well as the underlying reasons, are discussed based on the principles of crystal chemistry.

Keywords: structural type, minerals, inorganic compounds, ranks of structural types

Funding information

The study was funded by the state budget research project No. AAAA-A16-116033010121-7 “New minerals and synthetic analogues: crystallogenes and features of crystal chemistry”

ВВЕДЕНИЕ

*Природа выбирает лишь простейшие пути
и простейшие соединения.*

А.Е. Ферсман

Термин “структурный тип” (СТ) в современной кристаллохимии является одним из наиболее сложных и с трудом поддающихся строгому определению понятием, как неоднократно отмечалось многими учеными (Бокий, 1971; Пирсон, 1977; Кузьмичева, 2002; Урусов, 2009). Многочисленные дискуссии по этому вопросу в Международном союзе кристаллографов и работа его специально номенклатурной подкомиссии в 1990 г. (Lima-de-Faria et al., 1990) позволили предложить разумные критерии определения степени структурного подобия между химическими соединениями и рекомендации, позволяющие относить различные кристаллические структуры к одному СТ, несмотря на очевидные различия в их геометрических метриках (пространственные группы симметрии, координаты атомов и параметры элементарных ячеек). Согласно рекомендациям этой подкомиссии, главным признаком отнесения кристаллической структуры к тому или иному СТ является сохранение основных черт топологии базового структурного прототипа, т. е. мотива и способа сочетания друг с другом его важнейших структурных единиц (полиэдров, кластеров атомов и др.) с сохранением размерности, кратности, разветвленности, периодичности, сочлененности и связности. Совершенно очевидно, что такое современное (и нестрогое) определение понятия СТ, безусловно, приводит к сложностям при отнесении нового, особенно низкосимметричного, соединения к одному из уже существующих СТ. Так, псевдосимметричные соотношения связывают некий наиболее симметричный прототип с его многочисленными производными, симметрия которых обычно ниже, чем у исходной структуры, за счет потери части элементов симметрии. Тем не менее в определенных границах искажений

топология структуры остается неизменной и СТ сохраняется. Дополнительные сложности возникают также при образовании так называемых производных структур, где одна правильная система точек в исходном прототипе разделяется на несколько, занятых атомами различной химической природы, что почти всегда приводит к понижению симметрии. Вследствие этого наблюдается неизбежное различие статистических выборок при использовании различных баз структурных данных, кроме того, это провоцирует многих экспериментаторов на иногда необоснованные заявки “об отнесении расшифрованной ими кристаллической структуры к новому СТ”.

Тем не менее очевидно, что, несмотря на все сложности определения этого понятия, на массив существующих кристаллических структур оказывает огромное направленное воздействие общий кристаллохимический принцип, известный под названием правила парсимонии Л. Полинга (Pauling, 1929), который также принято называть принципом экономичности, по Н.В. Белову. В сборнике, посвященном современной трактовке этого правила (Hawthorne, 2006), было сделано следующее уточнение: “число топохимически различных окружений в структуре стремится быть малым”. Это значит, что любой химический элемент в структуре стремится занять минимальное число кристаллохимически неэквивалентных позиций и окружить себя (по возможности) одинаковой или близкой первой координационной сферой. В цитируемой работе (Hawthorne, 2006) делается вывод, что кристаллическая структура не может быть бесконечно сложной и число ее различных структурных фрагментов разумным образом ограничено минимально возможным при данном стехиометрическом соотношении количеством. Следовательно, кристаллизующееся химическое соединение выберет наиболее подходящий для заданного соотношения компонент СТ, причем, по возможности, максимально простой.

Важным фактором устойчивости структурного типа также является наличие плотнейшей упаковки

ки (ПУ) как критерия наиболее экономичного заполнения пространства. Это обеспечивает повышенную распространенность СТ, описываемых либо просто с позиций ПУ, либо как ПУ с заполнением всех октаэдрических или тетраэдрических пустот такой упаковки или их части (формулы A , AX , AX_2 , A_2X_3 , A_2X и т. д.) (Lima-de-Faria, 2012). В этой работе при анализе представительной (но неполной даже на тот момент) выборки из 3248 кристаллических структур минералов было показано, что 14% (457) из этих структур обоснованно описываются с позиций ПУ. При этом 322 описания соответствовали строгому определению ПУ, а для 135 описаний минералов потребовалось некоторое расширение этого понятия (например, использование совместной упаковки, образованной атомами различной химической природы).

Приведенные факты созвучны давнему наблюдению А.В. Шубникова, который еще в первой четверти XX в. отмечал, что вещества с относительно более простыми соотношениями стехиометрических индексов в кристаллохимических формулах (например, AB , AB_2 , A_2B_3), в которых атомы занимают высокосимметричные позиции с небольшими кратностями, встречаются значительно чаще, чем вещества с большими отношениями индексов (например, AB_{12} , A_3B_8), в которых атомы находятся в позициях с высокой кратностью и низкой симметрией (Шубников, 1922). Из этого следует, что по крайней мере для простых соединений высокосимметричные пространственные группы должны быть более распространенными, чем низкосимметричные. Как известно, именно это заключение составляет существо классического закона Федорова (1914 г.) – Грота (1921 г.): “С упрощением состава связано повышение симметрии”.

Развитие идей Федорова – Грота – Шубникова продолжилось и в последующих работах советских и российских кристаллохимиков. Так, Ю.А. Пятенко (1965) пришел к выводу, что атомы одного и того же химического элемента в стабильной структуре проявляют тенденцию распределяться по минимальному числу правильных систем точек (ПСТ). В простейшем случае большинства простых элементов (формула A) атомы заселяют только одну из PST, с чем связана высокая симметрия (кубическая или гексагональная) структур простых веществ. В.В. Доливо-Добровольский (1987) показал на примере 157 структурных типов бинарных соединений, что частота их встречаемости уменьшается с возрастанием кратности и понижением симметрии заполненных позиций Уайкоффа. Так, кратности позиций, равные 1, 2, 3, 4, 6 и 8, встречаются почти в 90% случаев, тогда как кратности, равные 12 или больше, – только в остальных 10% случаев для бинарных соединений. При этом относительный максимум встречаемости (36%) приходится на кратности 3 и 4. Это, как было отмечено С.К. Фи-

латовым (1990), может быть дополнительной причиной наблюдаемой относительной редкости триклинных кристаллов, имеющих слишком малые (не больше 2) кратности позиций при низкой величине их точечной симметрии. В.С. Урусов в 1991 г. (1991), опираясь на упомянутые работы, смог сформулировать четыре важнейших кристаллохимических правила заселенности правильных систем точек, которые были впоследствии подтверждены В.Н. Сережкиным с соавторами (2007) статистическим анализом более 12 млн позиций атомов в структурах различных соединений.

Тем не менее данные правила, безусловно, нельзя трактовать как полную невозможность образования усложненных стехиометрических соотношений. В настоящее время для поиска устойчивых кристаллических структур химических соединений промежуточного состава с помощью современных методов, основанных на поиске энергетического минимума кристаллической структуры, используют методику расчета так называемой “энергетической выпуклой оболочки” (англ. *convex hull*). Для ее построения определяются энтальпии образования структур с различным соотношением крайних миналов M и N . Энтальпии образования ΔH всех структур с промежуточной стехиометрией наносятся на диаграмму “состав – энергия”. При этом энтальпии образования стабильных модификаций крайних миналов M (в этом примере CaO) и N (Al_2O_3) на диаграмме приравниваются к нулю (рис. 1). Отрицательное значение ΔH указывает на то, что структура промежуточного состава не будет распадаться на составляющие миналы M и N . Термодинамически устойчивыми при этом будут все промежуточные соединения, находящиеся на нижней выпуклой оболочке (сплошная линия на рис. 1), а структуры, чья отрицательная энергия ΔH находится выше сплошной линии, будут считаться метастабильными. Как видно в приведенном примере из работы (Marchenko et al., 2022), самой энергетически выгодной (не только при 100 ГПа, но и при всех других давлениях нижней мантии Земли) стабильно оказывается структура с соотношением компонентов 1:1 СТ марокита, что приводит к простейшему составу $CaAl_2O_4$.

Резюмируя, можно сказать, что, несмотря на уникальность каждой возможной химической формулы, число реализуемых в лабораториях (а тем более в природе) СТ остается весьма небольшой величиной относительно количества известных на сегодняшний день неорганических соединений (и тем более минералов, при кристаллизации которых дополнительно действует жесточайший “естественный отбор”) (Урусов, 2010)).

В настоящей работе проведен анализ распространенности различных СТ, обеспечивающих различные стехиометрические соотношения между химическими элементами, с помощью ряда акту-

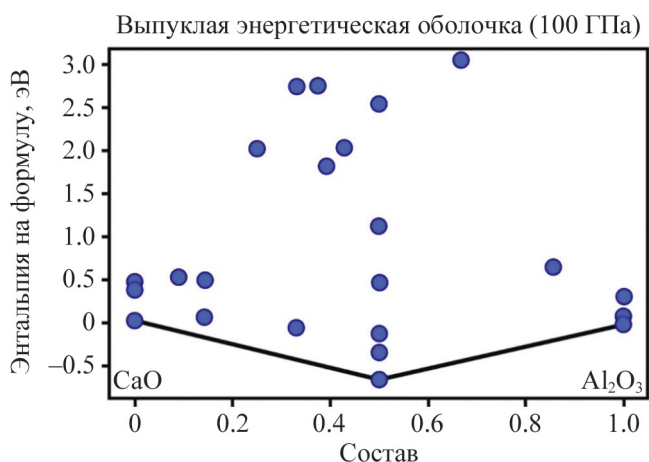


Рис. 1. Демонстрация правила парсимонии Полинга при построении энергетической выпуклой оболочки для различных составов в системе CaO–Al₂O₃ (Marchenko et al., 2022).

Fig. 1. Demonstration of Pauling's parsimony rule in constructing the energy convex hull for various compositions in the CaO–Al₂O₃ system (Marchenko et al., 2022).

альных на сегодняшний момент баз структурных данных и сделаны выводы о причинах повышенной распространенности и “популярности” некоторых их них среди неорганических соединений и минералов.

БАЗЫ ДАННЫХ

При проведении статистического анализа были использованы две известные и наиболее популярные базы данных неорганических структур: ICSD и PCD.

База данных ICSD (Inorganic Crystal Structure Database – www.fiz-karlsruhe.de/en/leistungen/kristallographie/icسد.html) является одной из крупнейших в мире коллекций достоверных структурных расшифровок для неорганических кристаллов. Она была создана и поддерживается институтом Лейбница в Карлсруэ, Германия. Обновления базы проводятся дважды в год, когда происходит ее пополнение данными, полученными из научных журналов и других достоверных источников с обязательной верификацией. Заметим, что самые старые записи относятся еще к структурным расшифровкам отца и сына Бреггов 1913 г. На весну 2023 г. база содержала 281 626 структурных записей неорганических соединений, отнесенных к 10 640 структурным типам. При проведении анализа нами использовались выборки базы по состоянию на 2013 и 2023 г.

База данных неорганических соединений PCD (Pearson's Crystal Data – www.crystalimpact.com/

pcd) (Villars, 2022) – это результат сотрудничества Material Phases Data System (MPDS), Витцнау, Швейцария; Japan Science and Technology Corporation (JST), Токио, Япония; ASM International, Materials Park, Огайо, США. Проанализированная версия базы выпуска 2022–2023 гг. имеет 379 736 записей для примерно 210 000 различных химических формул, представляющих 44 219 прототипов. При пополнении базы редакторы анализируют кристаллографические данные оригинальным программным комплексом ESDD (Evaluation, Standardization and Derived Data), содержащим около 60 различных модулей.

Количество записей в базе PCD учитывает следующие уровни структурных исследований в публикациях:

- есть координаты атомов и набор данных, определяющих прототип, 44 219 записей;
- есть координаты атомов, прототип присвоен, 200 497 записей;
- есть часть координат атомов (без протонов), 1036 записей;
- координаты атомов и прототип присвоены редакторами, координаты атомов не опубликованы авторами, 110 764 записей;
- координаты атома отсутствуют, прототип присвоен для производной структуры, 1556 записей;
- нет координат атома, прототип не присвоен, 21 664 записей.

В этой базе данных принято собственное обозначение структурного типа (код Пирсона). Краткая запись образована строчной буквой латинского алфавита, прописной буквой латинского алфавита и цифрой. Строчная обозначает сингонию, прописная – тип ячейки Браве. Цифры обозначают число атомов в элементарной ячейке. В детализированной записи добавляется номер пространственной группы и перечисляются позиции Уайкоффа, занятые атомами. В случае если одна и та же позиция Уайкоффа занимает несколько раз, это отражается в надстрочном индексе над позицией. Например, структурный тип галита NaCl будет записан как cF8(225)Fmm-ba (Еремин, Еремина, 2018). Отметим и недостаток такой номенклатуры: структуры, относящиеся к одному структурному классу, но не являющиеся изоструктурными, например пирит FeS₂ и уголекислота CO₂, обозначаются одним и тем же кодом cP12(205)Pa3-ca (Ворошилов, Павлишин, 2011). Данное обстоятельство с учетом приведенного подхода к внесению данных в эту базу, приводит к различиям числа записей по базам ICSD и PCD.

Также необходимо иметь в виду, что число записей в базах чаще всего не соответствует количеству различных соединений, поскольку одна и та же кристаллическая структура может быть депонирована в конкретной базе большим числом структурных записей (съемка при различных тем-

пературах и давлениях, повторные расшифровки и т. д.). Следует отметить изменение и названий ряда структурных типов, разбиение их на несколько новых, что приводит к значительной разнице в количестве определяемых структурных типов в базах.

В табл. 1 приведены первые 15 рангов важнейших СТ простых веществ и неорганических соединений. Сортировка осуществлялась по числу записей представителей этого СТ в базе данных PCD 2023.

В табл. 2 приведены первые 15 рангов важнейших СТ минералов. Сортировка проводилась по числу зарегистрированных в ИМА минералов (International Mineralogical Association – Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (Burke, 2006), www.cnmnc.units.it, 5903 названия на март 2023 г.) этого СТ по данным ICSD 2023 г. Русскоязычные названия минералов представлены в соответствии с базой данных WWW-МИНКРИСТ, www.mincrist.iem.ac.ru/rus (Чичагов и др., 2001).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Простые вещества

Для простых веществ ПУ характерны для большинства металлов, структуры которых не подчиняются ковалентному правилу октета Юм-Розери. Отметим, что правило Юм-Розери навязывает определенный СТ лишь внутри конкретной группы элементов Периодической системы, следовательно, число изоструктурных простых веществ в этом случае не может превышать 3–4 (например, As–Sb–Bi или C(алмаз)–Si–Ge– α -Sn). СТ α -C(графит) вообще выражен одним представителем. В этом отношении простые вещества с металлической ненаправленной связью, тяготеющие к образованию

ПУ, образуют значительно более наполненные СТ. Так, ранг кубической ПУ (СТ Cu) равен 10, причем как для минералов (14) так и для неорганических соединений (2980 записей, естественно, с учетом интерметаллидов).

Для гексагональной ПУ (СТ Mg) ранг по минералам равен 14 (12 самородных элементов). По неорганическим соединениям ранг понижается до 31 (847 записей ICSD 2023). Другие ПУ (4- и 9-слойные) представлены значительно скромнее.

Бинарные соединения

Существенно большее число топологических возможностей и стехиометрических соотношений предоставляют бинарные и тройные соединения химических элементов. Причины распространённости и критерии устойчивости основных СТ бинарных соединений с простейшей стехиометрией АХ были проанализированы в работе (Eremin et al., 2020). В частности, широкое распространение соединений со СТ NiAs (см. табл. 2, ранг 39 по Пирсону, 1153 неорганических записей на 2023 г; ранг 6 по минералам) объясняется возможностью организации в этой топологии катион-катионных взаимодействий, что немаловажно для обобщенных валентных соединений (Партэ, 1993). Для остальных наиболее распространенных СТ – NaCl (см. табл. 1, ранг 4), ZnS (ранг 12) и CsCl (ранг 13) – определяющими параметрами становятся степень ковалентности химической связи и геометрический фактор (отношение радиусов ионов). Учитывая, что кислород имеет ионный радиус $\approx 1.36 \text{ \AA}$, в случае ПУ из его ионов в октаэдрические (КЧ = 6), тетраэдрические (КЧ = 4) и тригональные (КЧ = 3) пустоты такой упаковки могут входить катионы с радиусами от 0.2 до 1.0 $\text{\AA}$ (т. е. большинство металлических

Таблица 1. Важнейшие СТ неорганических соединений и простых веществ

Table 1. The most important ST of inorganic compounds and elements

Ранг	Обозначение (PCD, 2023)	Число записей (PCD, 2023)	Обозначение (ICSD, 2023)	Число записей (ICSD, 2013)	Число записей (ICSD, 2023)
1	MgAl ₂ O ₄ , cF56, 227	10 960	Spinel#MgAl ₂ O ₄	3438	4722
2	GdFeO ₃ , oP20, 62	9749	Perovskite#GdFeO ₃	2628	4274
3	CaTiO ₃ , cP5, 221	7888	Perovskite#CaTiO ₃	1676	2444
4	NaCl, cF8, 225	7762	NaCl	3555	3896
5	CaF ₂ , cF12, 225	5194	Fluorite#CaF ₂	946	1113
6	MgCu ₂ , cF24, 227	4142	Laves(cub)#MgCu ₂	2262	2606
7	CeAl ₂ Ga ₂ , tI10, 139	3791	ThCr ₂ Si ₂ #CeGa ₂ Al ₂ #BaAl ₄	2140	2477
8	LaAlO ₃ , hR30, 167	3401	Perovskite#LaAlO ₃	NdAlO ₃ , 1043	1561
9	Ca ₂ Nb ₂ O ₇ , cF88, 227	3305	Pyrochlore- α #Ca ₂ Nb ₂ O ₇	NaCa(Nb ₂ O ₆)F, 733	1026
10	Cu, cF4, 225	2980	fcc(ccp)#Cu# γ -Mn	1194	1387
11	NaFeO ₂ , hR12, 166	2578	α -NaFeO ₂	900	1184
12	ZnS, cF8, 216	2229	Sphalerite#ZnS(cF8)	834	918
13	CsCl, cP2, 221	2164	CsCl	1212	1186
14	Cu ₃ Au, cP4, 221	2139	Auricupride#AuCu ₃	1193	1260
15	BaTiO ₃ , tP5, 99	2138	Perovskite#PbTiO ₃ (disordered)	PbTiO ₃ , 287	627

Таблица 2. Таблица рангов среди минералов, данные из базы ISCD2023

Table 2. Table of the mineral ranks from the ISCD2023 database

Ранг по минералам	Ранг по неорганическим соединениям (PCD, 2023)	Обозначение (ISCD, 2023)	Стехиометрия	Кол-во минералов (ISCD, 2023)	Название минералов в соответствии с базой данных МИНКРИСТ (рус.)	Название минералов в соответствии с базой данных ISCD 2023 (англ.)
1	1	Spinel#MgAl ₂ O ₄	AB ₂ X ₄	44	Аренсит, борнхардтит, бруногайерит, кадмоиндит, карролит, хромит, кохромит, кулсонит, купроиридсит, купрокалининит, купродсит, купрошпинель, филипстадит, флетчерит, флоренсовит, франклинит, ганит, галаксит, грейгит, герцинит, индит, якобит, калининит, линнеит, магнезиохромит, магнизиокулсонит, добрелит, магнизоферрит, магнетит, маланит, манганохромит, полидимит, кандилит, рингвудит, зигенит, шпинель, термонатрит, треворит, тирреллит, трюстедтит, виоларит, вуорелайненит, цинкохромит, ульвошпинель	Ahrens site, Bornhardtite, Brunogeierite, Cadmoindite, Carrollite, Chromite, Cochromite, Coulsonite, Cuproiridsite, Cuprokalininite, Cuprodosite, Cuprospinel, Filipstadite, Fletcherite, Florensovite, Franklinite, Gahnite, Galaxite, Greigite, Hercynite, Indite, Jacobsite, Kalininite, Linnaeite, Magnesiochromite, Magnesio-coulsonite, Daubréelite, Magnesioferrite, Magnetite, Malanite, Manganochromite, Polydymite, Qandilite, Ringwoodite, Siegenite, Spinel, Thermonatrite, Trevorite, Truestedite, Tyrrellite, Violarite, Vuorelainenite, Zincochromite, Ulvoespinel
2	86	Apatite(HE, P63/m)#Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	A ₃ B ₅ XY ₁₂	34	Эолосит, альфорсит, бритолит-(Ce), караколит, чезанит, хло-рапатит, хлорэллестадит, фторапатит, фторбритолит-(Y), фторкальциобритолит, флюорэллестадит, фторфосфогедифан, гедифан, гидроксил-апатит, гидроксил-эллестадит, гидроксил-пироморфит, джонбаумит, маттхеддлеит, миметит, мореландит, парафинюкит, фосфогедифан, печкаит, плинусит, пироморфит, стронадельфит, свабит, тоберморит, тритомит-(Ce), тритомит-(Y), турнорит, ванадинит, стронциоапатит, флюорбритолит-(Ce)	Aiolosite, Alforsite, Britholite-(Ce), Caracolate, Cesanite, Chlorapatite, Chlorellestadite, Fluorapatite, Fluorbritholite-(Ce), Fluorbritholite-(Y), Fluor-calcio-britholite, Fluorellestadite, Fluorphospho-hediphyane, Fluorstrophite, Hedyphane, Hydroxylapatite, Hydroxyllestadite, Hydroxylpyromorphite, Johnbaumite, Mattheddleite, Mimetite, Morelandite, Parafiniukite, Phosphohediphyane, Pieczkaite, Pliniusite, Pyromorphite, Stronadelphite, Svabite, Tobermorite, Tritomite-(Ce), Tritomite-(Y), Turneureite, Vanadinite

Таблица 2. Продолжение

Table 2. Continuation

Ранг по минералам	Ранг по неорганическим соединениям (PCD, 2023)	Обозначение (ISCD, 2023)	Стехиометрия	Кол-во минералов (ISCD, 2023)	Название минералов в соответствии с базой данных МИНКРИСТ (рус.)	Название минералов в соответствии с базой данных ISCD 2023 (англ.)
3	4	NaCl	AX	32	Алабандин, алтаит, бромаргирит, бунзенин, карсбергит, кароббиит, хлораргирит, киноварь, клаусталит, колорадоит, кубоаргарит, галенит, грайсит, галит, хаулеит, кейлит, хамрабаевит, известь, манганозит, монтепонит, нинингерит, ниобокарбид, ольдгамит, осборнит, периклаз, шапбахит, сильвин, танталкарбид, тиманнит, уакитит, виллиомит, вюстит	Alabandite, Altaite, Bromargyrite, Bunsenite, Carlsbergite, Carobbiite, Chlorargyrite, Cinnabar, Clausthalite, Coloradoite, Cuboargyrite, Galena, Griceite, Halite, Hawleyite, Keilite, Khamrabaevite, Lime, Manganosite, Montepoonite, Niningerite, Niobocarbide, Oldhamite, Osbornite, Periclase, Schapbachite, Sylvite, Tantalcarbide, Tiemannite, Uakitite, Villiaumite, Wuestite,
4	54	Pyrite#FeS ₂ (cP12)	AX ₂	23	Ауростибит, катьерит, кобальтин, эрликманит, фукучилит, геверсит, гауерит, инсизваит, ирарсит, жоллифеит, крутовит, лаурит, масловит, негевит, пенроузит, платарсит, пирит, сперрилит, трогталит, уранинит, ваесит, крутаит, герсдорфит	Aurostibite, Cattierite, Cobaltite, Erlichmanite, Fukuchilite, Gersdorffite, Geversite, Hauerite, Insizwaite, Irarsite, Jolliffeite, Krutaite, Krutovite, Laurite, Maslovite, Negevite, Penroseite, Platarsite, Pyrite, Sperryite, Trogtalite, Uraninite, Vaesite
5	33	Garnet#Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	A ₂ B ₃ C ₃ X ₁₂	21	Альмандин, андрадит, берцелиит, кальдерит, эрингаит, голдманит, гроссуляр, генри-термьерит, керимасит, кимцент, кноррингит, меджорит, манганберцелиит, мензерит-(Y), моримотоит, паленцо-наит, пироп, шорломит, спессартин, уваровит	Almandine, Andradite, Berzeliite, Calderite, Eringaite, Goldmanite, Grossular, Henritermierite, Kerimasite, Kimzeyite, Knorringite, Majorite, Manganberzeliite, Menzerite-(Y), Morimotoite, Palenzonaite, Pyrope, Schorlomite, Spessartine, Uvarovite, Elbrusite
6	39	Nickeline#NiAs	AX	20	Ачавалит, брейтгауптит, краунингшилдит, фребольдит, джайпурит, котульскит, куфарит, миллерит, никелин, нигглиит, плюмбопалладинит, пирротин, седрхолмит, соболевскит, соросит, сти-стаит, штумпфлит, сад-бериит, троилит, юань-джиангит	Achavalite, Breithauptite, Crowningshieldite, Frebaldite, Jaipurite, Kotulskite, Kufahrite, Millerite, Nickeline, Niggliite, Plumbopalladinite, Pyrrhotite, Sederholmite, Sobolevskite, Sorosite, Stistaite, Stumpflite, Sudburyite, Troilite, Yuanjiangite

Таблица 2. Продолжение

Table 2. Continuation

Ранг по минералам	Ранг по неорганическим соединениям (PCD, 2023)	Обозначение (ISCD, 2023)	Стехиометрия	Кол-во минералов (ISCD, 2023)	Название минералов в соответствии с базой данных МИНКРИСТ (рус.)	Название минералов в соответствии с базой данных ISCD 2023 (англ.)
8	48	Zircon#ZrSiO ₄	ABX ₄	17	Черновит-(Y), хроматит, коффинит, дрейерит, гафнон, претулит, скиавинатоит, стетиндит, торит, узкфилдит-(Ce), узкфилдит-(La), узкфилдит-(Nd), узкфилдит-(Y), ксенотим-(Y), ксенотим-(Yb), циркон, бехиерит	Behierite, Chernovite-(Y), Chromatite, Coffinite, Dreyerite, Hafnon, Pretulite, Schiavinitoite, Stetindite-(Ce), Thorite, Wakefieldite-(Ce), Wakefieldite-(La), Wakefieldite-(Nd), Wakefieldite-(Y), Xenotime-(Y), Xenotime-(Yb), Zircon
7	12	Sphalerite#ZnS(cF8)	AX	16	Браунейт, халькопирит, колорадоит, кубанит, гириит, хаулеит, маршит, метациннабарит, мгриит, маерсит, нантокиит, цинсунит, рудавшевскийит, сфалерит, штиллеит, тиманнит	Browneite, Chalcopyrite, Coloradoite, Cubanite, Geerite, Hawleyite, Marshite, Metacinnabar, Mgrite, Miersite, Nantokite, Qingsongite, Rudashevskyite, Sphalerite, Stilleite, Tiemannite
9	60	Olivine#Mg ₂ SiO ₄	AB ₂ X ₄	16	Кальциооливин, хризоберил, фаялит, форстерит, глаукохроит, каренвебберит, кирштейнит, либенбергит, литиофилит, монтичеллит, натрофилит, симферит, синхалит, тефроит, трифилин, маричит	Calcio-olivine, Chrysoberyl, Fayalite, Forsterite, Glaucocroite, Karenwebberite, Kirschsteinite, Liebenbergite, Lithiophilite, Maricite, Monticellite, Natrophilite, Simferite, Sinhalite, Tephroite, Triphylite
10	10	fcc(ccp)#Cu#γ-Mn	N	14	Алюминий, атокиит, церий, медь, евгениит, золото, иридий, свинец, никель, палладий, платина, родий, серебро, рустенбургит	Aluminium, Atokite, Copper, Cerium Eugenite, Gold, Iridium, Lead, Nickel, Palladium, Platinum, Rhodium, Rustenburgite, Silver
11	5	Fluorite#CaF ₂	AX ₂	13	Берцелианит, церианит-(Ce), дамянит, флюорит, фторокронит, франкдиксонит, кишонит, стронциофлюорит, торианит, уранинит, ворланит, тажеранит, халениусит-(La)	Berzelianite, Cerianite-(Ce), Damiaoite, Fluorite, Fluorocronite, Frankdicksonite, Kishonite, Strontiofluorite, Tazheranite, Thorianite, Uraninite, Vorlanite
12	92	Stannite#Cu ₂ FeSnS ₄	ABC ₂ X ₄	13	Бриартит, фаматинит, окартит, идаит, люзонит, перминжатит, пиркитасит, ричардсит, станнин, великит, кестерит, черниит, феррокестерит	Briartite, Cernyite, Famatinite, Ferrokesterite, Hocrartite, Idaite, Kesterite, Luzonite, Permingeatite, Pirquitasite, Richardsite, Stannite, Velikite

Таблица 2. Окончание

Table 2. Ending

Ранг по минералам	Ранг по неорганическим соединениям (PCD, 2023)	Обозначение (ISCD, 2023)	Стехиометрия	Кол-во минералов (ISCD, 2023)	Название минералов в соответствии с базой данных МИНКРИСТ (рус.)	Название минералов в соответствии с базой данных ISCD 2023 (англ.)
13	31	hcr#Mg	N	12	Алларгентум, кадмий, гарутиит, гексаферрум, осмий, рутениридосмин, рутений, шахнерит, серебро, титан, вейшанит, цинк	Allargentum, Cadmium, Garutiite, Hexaferum, Osmium, Rutheniridosmine, Ruthenium, Schachnerite, Silver, Titanium, Weishanite, Zinc
14	53	Pyroxene#Diopside#CaMg(SiO ₃) ₂	ABC ₂ X ₆	11	Клиноэнстатит, диопсид, энстатит, меджорит, мервинит, монтичеллит, пижонит, серендибит, черничит, акрманит, ортоэнстатит	Akermanite, Clinoenstatite, Diopside, Enstatite, Majorite, Merwinite, Monticellite, Orthoenstatite, Pigeonite, Serendibite, Tschernichite
15	3	Perovskite#CaTiO ₃	ABX ₃	10	Гольдшмидтит, химанит-(Ce), изолуешит, лопарит-(Ce), луешит, нейборит, параскандолит, перовскит, роалдит, таусонит	Goldschmidtite, Heamanite-(Ce), Isolueshite, Loparite-(Ce), Lueshite, Neighborite, Parascandolaite, Perovskite, Roaldite, Tausonite

ионов, за исключением самых крупных). Если допустить совместную упаковку кислорода с крупными катионами (например, с кальцием в перовските), то для таких катионов возможны и большие КЧ. Это обеспечивает огромные возможности для построения кислородных соединений (кислород является самым распространенным анионом в земной коре) с разнообразными по размеру положительно заряженными ионами. Отметим, что для соединений с несколькими сортами катионов существенную роль также начинает играть фактор толерантности (приспособляемости разных полиэдров друг к другу по размеру) (Еремин и др., 2020).

Среди соединений со стехиометрией AX₂ лидируют СТ флюорита CaF₂ (см. табл. 1, ранг 5) и СТ фаз Лавеса MgCu₂ (ранг 6). Однако среди минералов на первую позицию в силу склонности многих халькофильных анионов в полианионных структурах образовывать молекулярные гантели типа S–S выходит СТ пирита FeS₂ (см. табл. 2, ранг 54 по неорганическим соединениям и ранг 4 по числу минералов).

Тройные соединения со стехиометрией ABX₃

Среди тройных соединений с простой стехиометрией ABX₃ (AX + BX₂) по распространенности можно выделить несколько топологических кон-

струкций, которые реализованы в огромном числе неорганических соединений.

1. СТ перовскита CaTiO₃, более 1600 записей в базе ICSD (Zagorac et al., 2019) по состоянию на 2013 г., 2400 – на 2023 г. Этот СТ можно описать следующим образом: каркас из связанных вершинами октаэдров BO₆ (КЧ = 6) образует кубооктаэдрические полости, которые заселяются крупными катионами А (КЧ = 12). Идеализированная структура является кубической, однако допускается понижение симметрии без смены координационных чисел (например, в модификациях BaTiO₃ (Kwei et al., 1993)). Простота топологии (рис. 2а), согласованность баланса валентных усилий, возможность отклонения мостикового угла от 180°, наличие позиций как для крупного катиона, так и для более мелкого делают этот структурный тип исключительно популярным и наполненным по числу конкретных представителей, в том числе из минерального мира (собственно перовскит, таусонит и т. д.).

2. СТ LaAlO₃, в базе ICSD 2013 г. назывался NdAlO₃, более 1000 записей в базе ICSD по состоянию на 2013 г., 1600 – на 2023 г. В этой топологии вершинно-связанные октаэдры в ромбоэдрической ячейке, располагаясь по антикорундовому мотиву, также формируют кубооктаэдрические полости для более крупного А-катиона. По существу, эта конструкция также может быть отнесена к СТ перовскита, но испытывавшему некоторые ром-

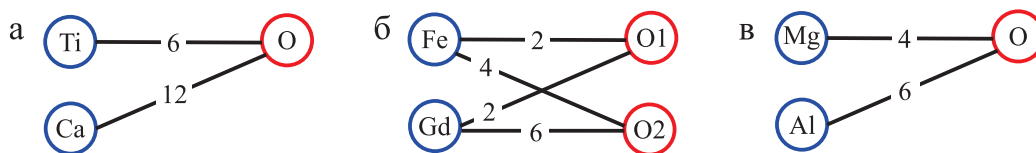


Рис. 2. Графы связности для структурного типа перовскита CaTiO_3 (а), GdFeO_3 (б) и шпинели MgAl_2O_4 (в).

Fig. 2. Graphs of connectivity for the structural type of perovskite CaTiO_3 (a), GdFeO_3 (б) and spinel (в).

бездрические искажения (часто несущественные) вдоль оси третьего порядка. Поэтому разделение на эти два структурных типа хотя и оправданно с точки зрения симметрии, но является топологически весьма условным.

3. По числу актуальных записей в используемых базах данных самым распространенным является СТ GdFeO_3 , более 2500 записей в базе ICSD на 2013 г., 4200 – на 2023 г. В этом СТ сохраняется “перовскитовое” вершинное сочленение BO_6 -октаэдров (КЧ = 6), однако сильные отклонения мостиковых углов от 180 приводят к понижению КЧ “А” с 12 до 8 и разделению кислородной позиции на две кристаллографически неэквивалентные (см. рис. 2б). Уменьшение разницы в этом СТ между КЧ катионных полиэдров (8 и 6) относительно базовой структуры перовскита (12 и 6) приводит к тому, что различие между ионными радиусами катионов “А” и “В” может быть не столь велико по сравнению с двумя описанными СТ.

Тройные соединения со стехиометрией AB_2X_4

Среди соединений с другой простой стехиометрией AB_2X_4 ($\text{AX} + \text{B}_2\text{X}_3$) с огромным отрывом лидирует СТ шпинели, который является абсолютным чемпионом среди всех химических соединений (более 3400 структурных расшифровок по состоянию на 2013 г., 4700 – на 2023 г.). Для сравнения, второй по распространенности СТ оливина насчитывает в 4 раза меньше структурных записей, остальные СТ в этой стехиометрии (например, туннельные постшпинелевые фазы типа марокита, СТ фенакита и многие другие) еще больше проигрывают этому главному представителю AB_2X_4 .

В чем заключаются причины большого разнообразия и особой привлекательности этой конструкции для химических элементов? В этом кубическом (либо псевдокубическом) СТ катионы “В” по особому “шпинелевому” закону заселяют половину октаэдрических пустот, а катионы “А” – одну восьмую тетраэдрических пустот кубической упаковки (чаще всего из ионов кислорода). Как видно из описания, в такой ПУ заселены и тетраэдрические, и октаэдрические пустоты, что позволяет использовать катионы различного размера и валентности. При этом фактор приспособляемости

сти навязывает этой топологии некоторое расширение тетраэдров и сжатие октаэдров (Еремин и др., 2020). Это обеспечивает возможность неупорядоченного распределения катионов по окта- и тетраэдрическим позициям с образованием нормальных шпинелей $\text{A}^{(4)}\text{B}_2^{(6)}\text{X}_4$, полностью обращенных шпинелей $\text{B}^{(4)}\text{V}^{(6)}\text{A}^{(6)}\text{X}_4$ и шпинелей с любой промежуточной степенью обращения δ , которая определяется как доля заселенности тетраэдрической позиции трехвалентным катионом “В”. Таким образом, даже в рамках одного химического состава могут реализовываться совершенно различные по физическим характеристикам соединения. Кислородным шпинелям особенно свойственны катионы с ионными радиусами $r = 0.6\text{--}0.9 \text{ \AA}$, многие из них дают частично обращенные структуры с неупорядоченным распределением ионов разного заряда по окта- и тетраэдрическим позициям. На это распределение дополнительно накладывается эффект предпочтения некоторых d -элементов октаэдрической координации: во всех случаях, кроме электронных конфигураций d^5 и d^{10} , ионы переходных металлов предпочтительно выбирают октаэдрические позиции, так как значения энергии предпочтения октаэдрической конфигурации $\Delta E_{\text{окт}}$ для них отрицательны. Действительно, Zn (d^{10}) в нормальных структурах ганита ZnAl_2O_4 и франклинита ZnFe_2O_4 проявляет свое предпочтение к тетраэдрической координации, тогда как $\text{Ni}^{2+}(d^8)$, $\text{Cr}^{3+}(d^3)$ и $\text{V}^{2+}(d^3)$ с наибольшими абсолютными значениями $\Delta E_{\text{окт}}$, наоборот, почти всегда занимают октаэдрические позиции. Примерами могут служить нормальные структуры хромитов $(\text{Mg,Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ и обращенная структура треворита NiFe_2O_4 . В более сложных случаях вопрос катионного распределения решается рассмотрением соотношения между значениями $\Delta E_{\text{окт}}$ 2- и 3-валентных катионов. Так, обращенную структуру магнетита можно объяснить отсутствием предпочтения к октаэдрической координации у $\text{Fe}^{3+}(d^5)$ и наличием таковой у $\text{Fe}^{2+}(d^6)$ (Еремин и др., 2020).

Одним из важнейших факторов, определяющих стабильное существование СТ, является точное либо приближенное выполнение правила локального баланса валентностей Полинга в его современной трактовке. Примечательно, что для рассматриваемого СТ шпинели сумма валентных усилий от

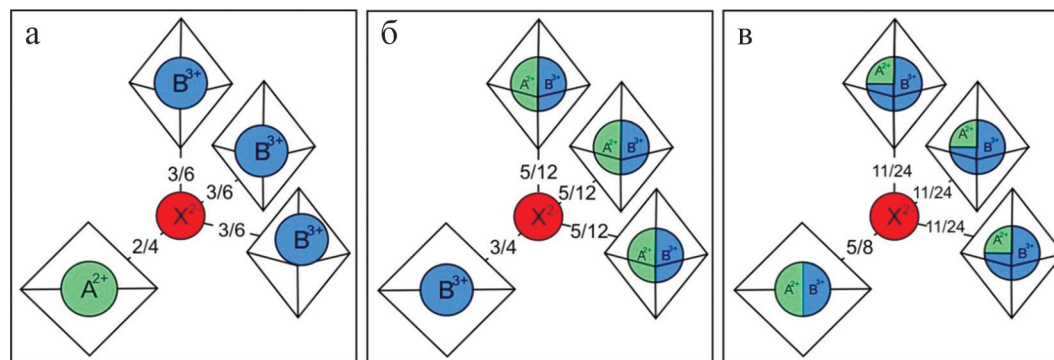


Рис. 3. Иллюстрация точного выполнения второго правила Полинга для шпинелей двухвалентных анионов с различной степенью обращения.

а – нормальная шпинель ($\delta = 0\%$); б – обращенная шпинель ($\delta = 100\%$); в – частично-обращенная шпинель ($\delta = 50\%$).

Fig. 3. Illustration of the exact fulfillment of Pauling's second rule for spinels of divalent anions with different degrees of inverted.

а – normal spinel ($\delta = 0\%$); б – inverted spinel ($\delta = 100\%$); в – partially inverted spinel ($\delta = 50\%$).

катионов, сходящихся на ионе кислорода, будет в точности равна его валентности при любой степени обращенности δ (рис. 3).

Таким образом, СТ шпинели в силу исключительно удобной и относительно простой топологии (см. рис. 2в), допустимости вхождения большого числа химически различных элементов во все структурные полиэдры, возможности даже в рамках одного химического состава конструировать структуры с разнообразной степенью δ , а также строгого соблюдения баланса валентных усилий при любом значении δ оказался максимально выгодным с точки зрения реализуемых в материаловедении и природе простых топологических конструкций. Это определило его огромную распространенность, особенно среди кислородных соединений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бокий Г.Б. (1971) Кристаллохимия: 3-е изд. М.: Наука, 400 с.
- Ворошилов Ю.В., Павлишин В.И. (2011) Основы кристаллографии и кристаллохимии. Рентгенография кристаллов. Киев, КНТ, 568 с.
- Доливо-Добровольский В.В. (1987) О распределении минеральных видов по классам симметрии. *Зап. ВМО*, **116**(1), 7-17.
- Еремин Н.Н., Еремина Т.А. (2018) Неорганическая кристаллохимия. Кн. 1. М.: КДУ, 394 с.
- Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Марченко Е.И. (2020) Структурная химия и кристаллохимия. М.: КДУ; Добросвет, 494 с.
- Кузьмичева Г.М. (2002) Кристаллохимические закономерности в Периодической системе элементов Д.И. Менделеева. Основные кристаллические структуры соединений. М.: МИТХТ, 88 с.

- Партэ Э. (1993) Некоторые главы структурной неорганической химии. (Пер. с англ. А.В. Аракчеевой; под ред. Д.Ю. Пушаровского). М.: Мир, 142 с.
- Пирсон У. (1977) Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. Ч. 1. М.: Мир, 420 с.
- Пятенко Ю.А. (1965) О некоторых аспектах кристаллохимического подхода к выводу формул минералов. *Зап. ВМО*, **94**(6), 655-664.
- Сережкин В.Н., Пушкин Д.В., Сережкина Л.Б. (2007) О влиянии химической природы атомов на симметрию их позиций в структуре кристаллов. *Докл. РАН*, **413**(1), 60-65. <https://doi.org/10.1134/S0012501607030037>
- Урусов В.С. (1991) Кристаллохимические условия заселения правильных систем точек. *Вестн. МГУ. Сер. Геол.*, **4**, 3-19.
- Урусов В.С. (2009) Структурный тип и родственные ему понятия кристаллохимии. *Кристаллография*, **54**(5), 795-804. <https://doi.org/10.1134/S106377450905006X>
- Урусов В.С. (2010) Естественный отбор минеральных видов. *Зап. РМО*, **139**(1), 89-110. <https://doi.org/10.1134/S1075701510080179>
- Филатов С.К. (1990) Высокотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 288 с.
- Чичагов А.В., Варламов Д.А., Диланян Р.А., Докина Т.Н., Дрожжина Н.А., Самохвалова О.Л., Ушаковская Т.В. (2001) МИНКРИСТ – кристаллографическая база данных для минералов: локальный и сетевой (WWW) варианты. *Кристаллография*, **46**(5), 950-954.
- Шубников А.В. (1922) Основной закон кристаллохимии. *Изв. АН. Сер. 6*, **16**(1-18), 515-524.
- Burke E.A.J. (2006) International Mineralogical Association. *Elements*, **2**, 388.
- Eremin N.N., Artamonova A.A., Gostishcheva N.D., Kochetkova E.M., Mezheva A.A. (2020) On the Crystal Chemical Flexibility of the NiAs Structure Type. *Crystrallogr. Rep.*, **65**(2), 191-196. <https://doi.org/10.1134/S1063774520020078>

- Kwei G.H., Lawson A.C., Billinge S.J.L., Cheong S.-W. (1993) Structures of the ferroelectric phases of barium titanate. *Phys. Chem.*, **97**, 2368-2377.
- Lima-de-Faria J. (2012) The close packing in the classification of minerals. *Eur. J. Miner.*, **24**, 163-169.
- Lima-de-Faria J., Hellner E., Liebau F., Makovicky E., Parthe E. (1990) Nomenclature of inorganic structure types. Report of the International Union of Crystallography Commission on Crystallographic Nomenclature Subcommittee on the Nomenclature of Inorganic Structure Types. *Acta Cryst. Section A. Foundations of Crystallography*. **46**(1), 1-11. <https://doi.org/10.1107/S0108767389008834>
- Marchenko E.I., Oganov A.R., Mazhnik E.A., Eremin N.N. (2022) Stable compounds in the CaO–Al₂O₃ system at high pressures. *Phys. Chem. Minerals*, **49**, 44. <https://doi.org/10.1007/s00269-022-01221-6>
- Pauling L. (1929) The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals. *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1010-1026.
- Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Release 2022/23. (Ed. by P. Villars, K. Cenzual). Materials Park, Ohio, USA: ASM Int.
- Zagorac D., Müller H., Ruehl S., Zagorac J., Rehme S. (2019) Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features. *J. Appl. Cryst.*, **52**, 918-925. <https://doi.org/10.1107/S160057671900997X>
- Hawthorne F.C. (2006) Landmark papers. Structure topology. L., Miner. Soc. Great Britain and Ireland, 301 p.
- Kuzmicheva G.M. (2002) Crystal chemical patterns in the Periodic Table of Elements D.I. Mendeleev. Basic crystal structures of compounds. Tutorial. Moscow, MITHT, 88 p. (In Russ.)
- Kwei G.H., Lawson A.C., Billinge S.J.L., Cheong S.-W. (1993) Structures of the ferroelectric phases of barium titanate. *Phys. Chem.*, **97**, 2368-2377.
- Lima-de-Faria J. (2012) The close packing in the classification of minerals. *Eur. J. Miner.*, **24**, 163-169.
- Lima-de-Faria J., Hellner E., Liebau F., Makovicky E., Parthe E. (1990) Nomenclature of inorganic structure types. Report of the International Union of Crystallography Commission on Crystallographic Nomenclature Subcommittee on the Nomenclature of Inorganic Structure Types. *Acta Cryst. Section A. Foundations of Crystallography*. **46**(1), 1-11. <https://doi.org/10.1107/S0108767389008834>
- Marchenko E.I., Oganov A.R., Mazhnik E.A., Eremin N.N. (2022) Stable compounds in the CaO–Al₂O₃ system at high pressures. *Phys. Chem. Minerals*, **49**, 44. <https://doi.org/10.1007/s00269-022-01221-6>
- Parthé E. (1993) Some chapters of structural inorganic chemistry. Moscow, Mir Publ., 142 p. (In Russ.)
- Pauling L. (1929) The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals. *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**, 1010-1026.
- Pearson W. (1977) Crystal chemistry and physics of metals and alloys. Pt 1. Moscow, Mir Publ., 420 p. (In Russ.)
- Pearson's Crystal Data: Crystal Structure Database for Inorganic Compounds. Release 2022/23. (Ed. by P. Villars, K. Cenzual). Materials Park, Ohio, USA: ASM Int.
- Pyatenko Yu.A. (1965) On some aspects of the crystal chemical approach to the derivation of mineral formulas. *Zap. VMO*, **94**(6), 655-664. (In Russ.)
- Serezhkin V.N., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. (2007) The effect of the chemical nature of atoms on their site symmetry in the crystal structure. *Dokl. RAN*, **413**(1), 60-65. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S0012501607030037>
- Shubnikov A.V. (1922) The fundamental law of crystal chemistry. *Izv. AN., ser. 6*, **16**(1-18), 515-524. (In Russ.)
- Urusov V.S. (1991) Crystal chemical conditions for the population of regular point systems. *Vestn. MGU. Ser. Geol.*, **4**, 3-19. (In Russ.)
- Urusov V.S. (2009) The structural type and related concepts of crystal chemistry. *Kristallografiya*, **54**(5), 795-804. (In Russ.) <https://doi.org/10.1134/S106377450905006X>
- Urusov V.S. (2010) Natural selection of mineral species. *Geology of Ore Deposits*, **52**(8), 852-871 (translated from *Zap. RMO*, **139**(1), 89-110).
- Voroshilov Yu.V., Pavlishin V.I. (2011) Foundations of crystallography and crystal chemistry. X-ray diffraction of crystals. Kyiv, KNT Publ., 568 p. (In Russ.)
- Zagorac D., Müller H., Ruehl S., Zagorac J., Rehme S. (2019) Recent developments in the Inorganic Crystal Structure Database: theoretical crystal structure data and related features. *J. Appl. Cryst.*, **52**, 918-925. <https://doi.org/10.1107/S160057671900997X>
- Hawthorne F.C. (2006) Landmark papers. Structure topology. L., Miner. Soc. Great Britain and Ireland, 301 p.

REFERENCES

Оксобораты группы людвигита: минералы и перспективные материалы на их основе

Я. П. Бирюков¹, А. Л. Зиннатуллин², Р. С. Бубнова¹, Ф. Г. Вагизов²,
А. П. Шаблинский¹, С. К. Филатов³, И. В. Пеков⁴

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, 199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2,
e-mail: y.p.biryukov@gmail.com

²Казанский федеральный университет, Институт физики, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

³Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле,
199034, г. Санкт-Петербург, Университетская наб., 7/9

⁴Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет,
119991, г. Москва, Ленинские горы, 1

Поступила в редакцию 15.01.2024 г., принята к печати 20.02.2024 г.

Объект исследования. Природные оксобораты группы людвигита – азопроит, людвигит и вонсенит. Эмпирические формулы минералов, рассчитанные на пять атомов кислорода, имеют следующий вид: азопроит $(\text{Mg}_{1.81}\text{Fe}^{2+}_{0.19})_{\Sigma 2.00}(\text{Fe}^{3+}_{0.36}\text{Ti}_{0.26}\text{Mg}_{0.26}\text{Al}_{0.12})_{\Sigma 1.00}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, людвигит $(\text{Mg}_{1.69}\text{Fe}^{2+}_{0.30}\text{Mn}^{2+}_{0.01})_{\Sigma 2.00}(\text{Fe}^{3+}_{0.90}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.02}\text{Sn}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ и вонсенит $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}\text{O}_2(\text{BO}_3)$. **Цель.** Установление взаимосвязи между составом, структурой и термическим поведением (293–1373 К) указанных минералов. **Материалы и методы.** Людвигит отобран из Итеньюргинского скарнового месторождения олова, вонсенит – из Титовского магнезиально-скарнового месторождения бора, азопроит – из магнезиальных скарнов щелочного массива Тажеран. Для достижения указанной цели использовались данные рентгеноструктурного анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, терморентгенографии, термомёсбауэровской спектроскопии и термического анализа. **Результаты.** Во всех исследуемых минералах прослеживается тенденция заселения позиций $M(1)$ – $M(3)$ низкозарядными катионами (Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2.5+}$, Mg^{2+}), позиции $M(4)$ – главным образом высокозарядными (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+}). Азопроит является самым тугоплавким среди исследованных минералов с $T_{\text{пл}} > 1650$ К; ввиду малого содержания Fe^{2+} не претерпевает твердофазного разложения во всем интервале температур исследования. Температура плавления людвигита превышает 1582 К, что обусловлено высоким содержанием Mg; в результате окисления $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ поэтапно разлагается на гематит, варвикит и магнетит. В Fe^{2+} -обогащенном вонсените температуры процессов окисления и твердофазного разложения примерно на 100 К ниже, чем в людвигите. Температура плавления вонсенита – 1571 К. Для всех минералов характерна слабая степень анизотропии расширения. Основной вклад в анизотропию расширения обусловлен предпочтительной ориентировкой треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$. **Выводы.** Термические свойства исследованных оксоборатов коррелируют с их химическим составом. Выявлена тенденция возрастания с увеличением содержания Mg и Ti^{4+} и уменьшения $T_{\text{пл}}$ с увеличением содержания Fe^{2+} . Окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в случае содержания FeO-компоненты в минералах более 10 мас. % приводит к поэтапному твердофазному разложению, начинающемуся при температурах 500–600 К. Значения объемного коэффициента термического расширения $^{293\text{K}}\alpha_V$ людвигита и азопроита сопоставимы, вонсенита – наибольшие, что связано с наибольшими значениями средних длин связей, главным образом $\langle \text{Fe}^{2+}\text{--O} \rangle_6$.

Ключевые слова: оксобораты, людвигит, окисление железа, термические свойства, термическое расширение

Источник финансирования

Исследования поддержаны грантом РНФ, проект № 22-77-00038

Oxoborates of the ludwigite group: Natural and mineral-like compounds as prospective materials

Yaroslav P. Biryukov¹, Almaz L. Zinnatullin², Rimma S. Bubnova¹, Farit G. Vagizov²,
Andrey P. Shablinskii¹, Stanislav K. Filatov³, Igor V. Pekov⁴

Для цитирования: Бирюков Я.П., Зиннатуллин А.Л., Бубнова Р.С., Вагизов Ф.Г., Шаблинский А.П., Филатов С.К., Пеков И.В. (2024) Оксобораты группы людвигита: минералы и перспективные материалы на их основе. *Литосфера*, **24**(2), 226–239. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-226-239>

For citation: Biryukov Ya.P., Zinnatullin A.L., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Shablinskii A.P., Filatov S.K., Pekov I.V. (2024) Oxoborates of the ludwigite group: Natural and mineral-like compounds as prospective materials. *Lithosphere (Russia)*, **24**(2), 226–239. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-226-239>

© Я.П. Бирюков, А.Л. Зиннатуллин, Р.С. Бубнова, Ф.Г. Вагизов, А.П. Шаблинский, С.К. Филатов, И.В. Пеков, 2024

¹I.V. Grebenshikov Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences (ISC RAS), 2 Makarova emb., Saint Petersburg 199034, Russia, e-mail: y.p.biryukov@gmail.com

²Kazan Federal University, Institute of Physics, 18 Kremlyovskaya st., Kazan 420008, Russia

³Saint Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, 7/9 Universitetskaya emb., Saint Petersburg 199034, Russia

⁴Moscow State University, Faculty of Geology, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia

Received 15.01.2024, accepted 20.02.2024

Research subject. Natural oxoborates of the ludwigite group, including azoproite, ludwigite, and vonsenite. Their empirical formulas based on five oxygen atoms have the following form: azoproite $(\text{Mg}_{1.81}\text{Fe}^{2+}_{0.19})_{\Sigma 2.00}(\text{Fe}^{3+}_{0.36}\text{Ti}_{0.26}\text{Mg}_{0.26}\text{Al}_{0.12})_{\Sigma 1.00}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, ludwigite $(\text{Mg}_{1.69}\text{Fe}^{2+}_{0.36}\text{Mn}^{2+}_{0.01})_{\Sigma 2.00}(\text{Fe}^{3+}_{0.90}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.02}\text{Sn}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ and vonsenite $(\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}^{3+}_{0.92}\text{Mn}^{2+}_{0.05}\text{Sn}^{4+}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}\text{O}_2(\text{BO}_3)$. **Aim.** To establish the relationship between the composition, crystal structure, and thermal behavior (293–1373 K) of the minerals. **Materials and methods.** Ludwigite was collected at the Iten'yurginskoe tin skarn deposit; vonsenite was collected at the Titovskoe magnesium-skarn boron deposit; azoproite was collected at magnesian skarns of the Tazheran alkaline massif. The methods of single crystal X-ray diffraction, energy dispersive X-ray spectroscopy, high-temperature X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, and thermal analysis were used. **Results.** Low-charge cations (Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2.5+}$, Mg^{2+}) tend to occupy the $M(1)$ – $M(3)$ sites, and high-charge cations (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+}) generally occupy the $M(4)$ site. Azoproite is characterized by the highest melting temperature $T_m > 1650$ K. Due to the low Fe^{2+} content, azoproite does not undergo solid-phase decomposition across the investigated temperature range. The melting point of ludwigite exceeds 1582 K, which is due to the high Mg content; as a result of the $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ oxidation, it gradually decomposes with the formation of hematite, warwickite, and magnetite. The temperatures of oxidation and solid-phase decomposition in the Fe^{2+} -rich vonsenite are approximately 100 K lower than those in ludwigite. The melting point of vonsenite is 1571 K. All the minerals are characterized by a weak degree of thermal expansion anisotropy. The main contribution to the thermal expansion anisotropy is due to the preferred orientation of the $[\text{BO}_3]^{3-}$ triangles. **Conclusions.** The thermal properties of the oxoborates depend on their chemical composition. It was established that T_m increases with an increase in the Mg and Ti^{4+} content, and decreases with an increase in the Fe^{2+} content. The $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ oxidation is observed when the FeO component in the minerals exceeds 10 wt %, which leads to the solid-phase decomposition starting at temperatures of about 500–600 K. The values of the $^{293\text{K}}\alpha_v$ volume thermal expansion of ludwigite and azoproite are comparable, while the largest values were observed for vonsenite. This is associated with the largest average bond lengths, primarily those of $\langle \text{Fe}^{2+}\text{--O} \rangle_6$.

Keywords: oxoborates, ludwigite, iron oxidation, thermal properties, thermal expansion

Acknowledgements

The works was supported by the Russian Science Foundation (RSF), grant No. 22-77-00038

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день известно шесть природных боратов, относящихся к группе людвигита $M^{2+}_2M^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ (где $M^{2+} = \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Cu}$, $M^{3+} = \text{Mn}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ti}^{4+}$), а именно: людвигит $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, вонсенит $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, азопроит $\text{Mg}_2[(\text{Ti}, \text{Mg}), \text{Fe}^{3+}]\text{O}_2(\text{BO}_3)$, бонаккордит $\text{Ni}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, фредрикссонит $\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, маринаит $\text{Cu}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ и савельеваит $\text{Mg}_2\text{Cr}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ (формулы представлены в соответствии с перечнем Международной минералогической ассоциации (ИМА), действительным на ноябрь 2023 г.). Эти минералы кристаллизуются в ромбической сингонии, пространственной группе (пр. гр.) $P6_{3/m}$ (за исключением маринаита, кристаллизующегося в моноклинной сингонии, пр. гр. $P2_1/b$). Мотив кристаллической структуры минералов группы людвигита может быть охарактеризован как плотноупакованный каркас, сложенный металл-кислородными октаэдрами $[\text{MO}_6]^{n-}$ и изолированными друг от друга борокислородными треугольниками $[\text{BO}_3]^{3-}$. В структуре имеются четыре кристаллографически неэквивалентные позиции для катионов переходных металлов M^{n+} . В то же

время, за счет наличия не связанного с бором кислорода, в структуре обнаруживаются два типа оксоцентрированных полиэдров – тетраэдры $[\text{OM}_4]^{n+}$ и пирамиды $[\text{OM}_5]^{n+}$. Эти полиэдры, связываясь между собой через общие вершины и ребра, составляют двойные цепочки, вытянутые вдоль кристаллографической оси c .

Людвигит $\text{Mg}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ впервые описан как новый минерал в 1874 г. Густавом Чермаком (1836–1927) (Tschermak, 1874). Минерал является широко распространенным – известны находки в России, Китае, США, Канаде, ряде европейских и других стран. Людвигит главным образом встречается в магнезиальных скарнах и связанных олово- и железорудных месторождениях (Grew, Anovitz, 1996). Однако известны и уникальные находки людвигита фумарольного генезиса, например, в Италии (Bachechi et al., 1966; Александров, 1976) и на п-ове Камчатка (Булах и др., 2021). Вонсенит $\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ является железистым аналогом людвигита. Первое описание вонсенита, обнаруженного в карьере Олд Сити (Калифорния, США), приводится в работе (Eakle, 1920). Как и людвигит, вонсенит является минералом скарнов (Grew, Ано-

vitz, 1996). Азопроит $\text{Mg}_2[(\text{Ti}, \text{Mg}), \text{Fe}^{3+}] \text{O}_2(\text{BO}_3)$ – редкий минерал, впервые обнаружен в бруситовых апопериклазовых мраморах и магнезиальных скарнах щелочного массива Тажеран (Россия) (Конев и др., 1970). В химическом составе азопроита реализуется гетеровалентный изоморфизм по схеме $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Ti}^{4+} + \text{Mg}^{2+}$, а основными критериями для отнесения минерала к азопроиту служат высокое содержание титана ($\approx 10\text{--}15$ мас. % TiO_2) и замещение катионами Mg^{2+} и Ti^{4+} более 50% от позиции Fe^{3+} . Бонаккордит $\text{Ni}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ также является достаточно редким минералом, впервые обнаружен в 1974 г. на месторождении никеля Бон Аккорд (Южная Африка) (De Waal et al., 1974); других находок данного минерала на сегодняшний момент неизвестно. Как и бонаккордит, фредрикссонит $\text{Mg}_2\text{Mn}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ встречается только в одном месторождении – на руднике Лонгбан в Швеции – в ассоциации с Mn-содержащим кальцитом, гаусманнитом, бруситом и аделитом (Dunn et al., 1983). Маринаит $\text{Cu}_2\text{Fe}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ открыт в 2016 г. на южном склоне влк. Плоский Толбачик, п-ов Камчатка (Chaplygin et al., 2016). Савельеваит $\text{Mg}_2\text{Cr}^{3+}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ открыт в 2021 г. в долине р. Малая Хараматалоу на Полярном Урале (Pekov et al., 2021).

В последнее десятилетие к синтетическим соединениям группы людвигита приковано значительное внимание научного сообщества, поскольку благодаря широкому изоморфизму, уникальной комбинации химического состава и кристаллического строения в них могут проявляться такие экзотические свойства и явления, как состояния спиновых стекла, жидкости и льда, геометрические фрустрации, каскады магнитных переходов, зарядовое упорядочение и др., что позволяет прогнозировать получение материалов на их основе с управляемыми свойствами для различных приложений, наиболее актуальными из которых являются магнитные элементы для сверхбыстрых и энергетически независимых спинтронных устройств (магниторезистивная память нового поколения для суперкомпьютеров) (Biryukov et al., 2021; Бирюков и др., 2023). Так, в настоящий момент известно 42 синтетических соединения группы людвигита, а с учетом твердых растворов на их основе – более 50. Большинство этих соединений (50%) кристаллизуются в ромбической сингонии, пр. гр. *Pbam*. Исключением, как и в случае минералов, являются медьсодержащие людвигиты (моноклинная сингония, пр. гр. $P2_1/c$, другая установка – $P2_1/n$) (15%); известны также ромбические разупорядоченные структуры, производные от людвигита (35%). Минералы и синтетические соединения группы людвигита, известные авторам на настоящий момент, а также некоторые кристаллографические данные приведены в табл. 1.

В настоящей работе обобщаются экспериментальные данные, полученные авторами с помощью

комплекса высокотемпературных *in situ* методов, по трем природным оксоборатам группы людвигита (азопроит, людвигит и вонсенит) (Biryukov et al., 2020, 2021, 2022, 2023) в целях установления взаимосвязи между химическим составом, кристаллическим строением и термическими свойствами.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Людвигит отобран из Итеньюргинского скарного месторождения олова (Восточная Чукотка, Россия), вонсенит – из Титовского магнезиально-скарнового месторождения бора (хр. Тас-Хаяхтах, Якутия, Россия). Образец азопроита, обнаруженный в магнезиальных скарнах щелочного массива Тажеран (Западное Прибайкалье, Россия), передан нам его первооткрывателем д.г.-м.н. А.А. Коневым (1928–2009). Фотографии исследуемых образцов представлены на рис. 1.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав минералов определен методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) с помощью сканирующего электронного микроскопа Hitachi S-3400N с приставкой для энергодисперсионного анализа Oxford X-Max 20. Определялись концентрации только тех элементов, атомный номер которых выше, чем у углерода. В качестве стандартов использовались FeS_2 (Fe), MgO (Mg), Mn (Mn), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Al), Ti (Ti), Sn (Sn). Эмпирические формулы минералов, рассчитанные на пять атомов кислорода с приведением к 100%-му составу, имеют следующий вид: азопроит $(\text{Mg}_{1.81}\text{Fe}_{0.19})_{\Sigma 2.00}(\text{Fe}_{0.36}\text{Ti}_{0.26}\text{Mg}_{0.26}\text{Al}_{0.12})_{\Sigma 1.00}\text{O}_2(\text{BO}_3)$, людвигит $(\text{Mg}_{1.69}\text{Fe}_{0.30}\text{Mn}_{0.01})_{\Sigma 2.00}(\text{Fe}_{0.90}\text{Al}_{0.07}\text{Mg}_{0.02}\text{Sn}_{0.01})_{\Sigma 1.00}\text{O}_2(\text{BO}_3)$ и вонсенит $(\text{Fe}_{1.86}\text{Mg}_{0.13})_{\Sigma 1.99}(\text{Fe}_{0.92}\text{Mn}_{0.05}\text{Sn}_{0.02}\text{Al}_{0.02})_{\Sigma 1.01}\text{O}_2(\text{BO}_3)$.

Структурные данные исследуемых минералов опубликованы в работах (Biryukov et al., 2020, 2022, 2023) и депонированы в Кембриджскую базу структурных данных (CCDC) под № 2208887 (азопроит), 2284280 (людвигит) и 2004063 (вонсенит).

Основными методами исследования температурно-зависимых свойств являлись термомёсбауэровская спектроскопия, терморентгенография и дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК).

Мёсбауэровские измерения (в широком интервале температур) проведены на спектрометре WissEl (Germany), работающем в режиме постоянного ускорения. Измерения выполнены в интервале температур 295–773 К с использованием высокотемпературной печи MBF-1100.

Эксперименты по высокотемпературной порошковой терморентгенографии проведены с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV с термopриставкой (CoK α , 40 кВ и 35 мА, воздушная

Таблица 1. Минералы и синтетические соединения группы людвигита

Table 1. Minerals and synthetic compounds of the ludwigite group

Формула	Параметры элементарной ячейки					Ссылка
	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	<i>V</i> , Å ³	<i>B</i> , °	
Минералы, ромб., <i>Pbam</i> , <i>Z</i> = 4						
Азопроит Mg ₂ [(Ti,Mg),Fe ³⁺] ₂ O ₂ (BO ₃) ₃	9.246	12.273	3.009	341.5	90	(Biryukov et al., 2022)
Савельеваит Mg ₂ Cr ³⁺ O ₂ (BO ₃) ₃	9.263	12.229	3.010	341	90	(Pekov et al., 2021)
Фредрикссонит Mg ₂ Mn ³⁺ O ₂ (BO ₃) ₃	9.198	12.528	2.965	341.7	90	(Burns et al., 1994)
Людвигит Mg ₂ Fe ³⁺ O ₂ (BO ₃) ₃	9.253	12.302	3.025	344.4	90	(Biryukov et al., 2023)
Вонсенит Fe ²⁺ ₂ Fe ³⁺ O ₂ (BO ₃) ₃	9.391	12.303	3.069	354.7	90	(Biryukov et al., 2020)
Бонаккордит Ni ₂ Fe ³⁺ O ₂ (BO ₃) ₃	9.213	12.229	3.001	338.1	90	(De Waal et al., 1974)
Минералы, монокл., <i>P2₁/n</i> , <i>Z</i> = 4						
Маринаит Cu ₂ Fe ³⁺ O ₂ (BO ₃) ₃	9.465	11.969	3.127	351.2	97.56	(Chaplygin et al., 2016)
Синтетические соединения, ромб., <i>Pbam</i> , <i>Z</i> = 4						
Mg ₂ (Al _{0.75} Fe _{0.25})O ₂ (BO ₃) ₃	9.248	12.217	2.985	337.2	90	(Bloise et al., 2010)
Mg _{1.93} Mn _{1.07} O ₂ (BO ₃) ₃	9.202	12.532	2.993	345.2	90	(Norrestam et al., 1989)
Mg ₂ FeO ₂ (BO ₃) ₃	9.287	12.230	3.023	343.2	90	(Bloise et al., 2010)
Mg ₂ InO ₂ (BO ₃) ₃	9.469	12.548	3.138	372.9	90	(Li et al., 2013)
Mn ₃ O ₂ (BO ₃) ₃	9.260	12.415	3.049	350.6	90	(Utzolino, Bluhm, 1996)
Mn _{2.25} Co _{0.75} O ₂ (BO ₃) ₃	9.203	12.494	3.073	353.4	90	(Popov et al., 2021)
Mn _{2.5} Ni _{0.5} O ₂ (BO ₃) ₃	9.179	12.344	3.001	340	90	(Bezmaternykh et al., 2014)
Mn _{1.32} Ni _{0.85} Cu _{0.83} O ₂ (BO ₃) ₃	9.256	12.266	3.058	347.2	90	(Sofronova et al., 2022)
Mn _{1.5} Ni _{1.5} O ₂ (BO ₃) ₃	9.176	12.316	2.997	338.8	90	(Bezmaternykh et al., 2014)
Mn _{1.2} Ni _{1.8} O ₂ (BO ₃) ₃	9.187	12.322	3.001	339.7	90	То же
Fe ₃ O ₂ (BO ₃) ₃	9.458	12.304	3.078	358.2	90	(Mir et al., 2006)
Fe ₂ MnO ₂ (BO ₃) ₃	9.522	12.428	3.091	365.9	90	(Damay et al., 2020)
Fe _{1.5} Mn _{1.5} O ₂ (BO ₃) ₃	9.545	12.488	3.103	370	90	То же
Co ₃ O ₂ (BO ₃) ₃	9.302	11.957	2.972	330.6	90	(Ivanova et al., 2007)
Co ₂ MgGaO ₂ (BO ₃) ₃	9.288	12.263	3.033	345.46	90	(Ivanova et al., 2012)
Co ₂ AlO ₂ (BO ₃) ₃	9.202	12.036	2.998	332	90	(Kumar et al., 2017)
Co ₂ FeO ₂ (BO ₃) ₃	9.381	12.344	3.057	354.1	90	(Ivanova et al., 2011)
Ni ₂ AlO ₂ (BO ₃) ₃	9.105	12.013	2.941	321.7	90	(Kumar et al., 2020)
Ni ₂ VO ₂ (BO ₃) ₃	9.199	12.211	2.988	335.6	90	(Norrestam et al., 1994)
Ni ₂ CrO ₂ (BO ₃) ₃	9.209	12.121	2.987	333.5	90	То же
Ni ₂ MnO ₂ (BO ₃) ₃	9.176	12.316	2.997	338.8	90	(Moshkina et al., 2016)
Ni ₂ FeO ₂ (BO ₃) ₃	9.209	12.232	3.002	338.2	90	(Fernandes et al., 1998)
Синтетические соединения, монокл., <i>P2₁/n</i> , <i>Z</i> = 4						
Cu ₂ AlO ₂ (BO ₃) ₃	9.366	11.767	3.066	331.3	97.73	(Moshkina et al., 2020)
Cu ₂ CrO ₂ (BO ₃) ₃	9.414	12.181	3.054	349	94.56	(Damay et al., 2021)
Cu ₂ MnO ₂ (BO ₃) ₃	9.400	12.020	3.138	354.3	92.26	(Moshkina et al., 2017)
Cu _{1.53} Mn _{1.47} O ₂ (BO ₃) ₃	9.409	12.052	3.135	355.4	92.19	(Bezmaternykh et al., 2015)
Cu ₂ FeO ₂ (BO ₃) ₃	9.459	12.003	3.108	350.5	96.66	(Martin et al., 2017)
Cu ₂ GaO ₂ (BO ₃) ₃	9.477	11.927	3.114	348.7	97.86	(Moshkina et al., 2020)
Синтетические соединения, разупорядоченные структуры, ромб., <i>Pbam</i> , <i>Z</i> = 1						
Co ₅ Ti(O ₂ BO ₃) ₂	9.330	12.254	3.042	347.8	90	(Freitas et al., 2010)
Синтетические соединения, разупорядоченные структуры, ромб., <i>Pbam</i> , <i>Z</i> = 2						
Co _{4.76} Al _{1.24} (O ₂ BO ₃) ₂	9.204	12.056	3.001	333	90	(Medrano et al., 2017)
Co ₅ Ti(BO ₅) ₂	9.325	12.258	3.043	347.8	90	(Stenger et al., 1973)
Co ₃ Mn ₃ (O ₂ BO ₃) ₂	9.210	12.060	3.005	338.4	90	(Heringer et al., 2020)
Co _{5.16} Zr _{0.84} (O ₂ BO ₃) ₂	9.414	12.331	3.093	359.1	90	(Mariano et al., 2021)
Co _{5.07} Sn _{0.93} (O ₂ BO ₃) ₂	9.421	12.328	3.101	360.2	90	(Medrano et al., 2015)
Co _{5.13} Hf _{0.87} (O ₂ BO ₃) ₂	9.429	12.341	3.096	360.3	90	(Mariano et al., 2021)
Ni ₅ Ti(BO ₅) ₂	9.206	12.224	2.994	336.9	90	(Stenger et al., 1973)
Ni ₅ Ti(O ₂ BO ₃) ₂	9.193	12.217	2.993	336.3	90	(Heringer et al., 2019)
Ni ₅ Ge(O ₂ BO ₃) ₂	9.18	12.14	2.98	332.6	90	То же
Ni ₅ Sn(O ₂ BO ₃) ₂	9.301	12.275	6.102	347.8	90	—
Ni ₅ Ge(BO ₅) ₂	9.182	12.140	2.984	332.7	90	(Bluhm, Muller-Buschbaum, 1989)
Ni ₅ Zr(BO ₅) ₂	9.132	12.328	3.060	351.3	90	То же

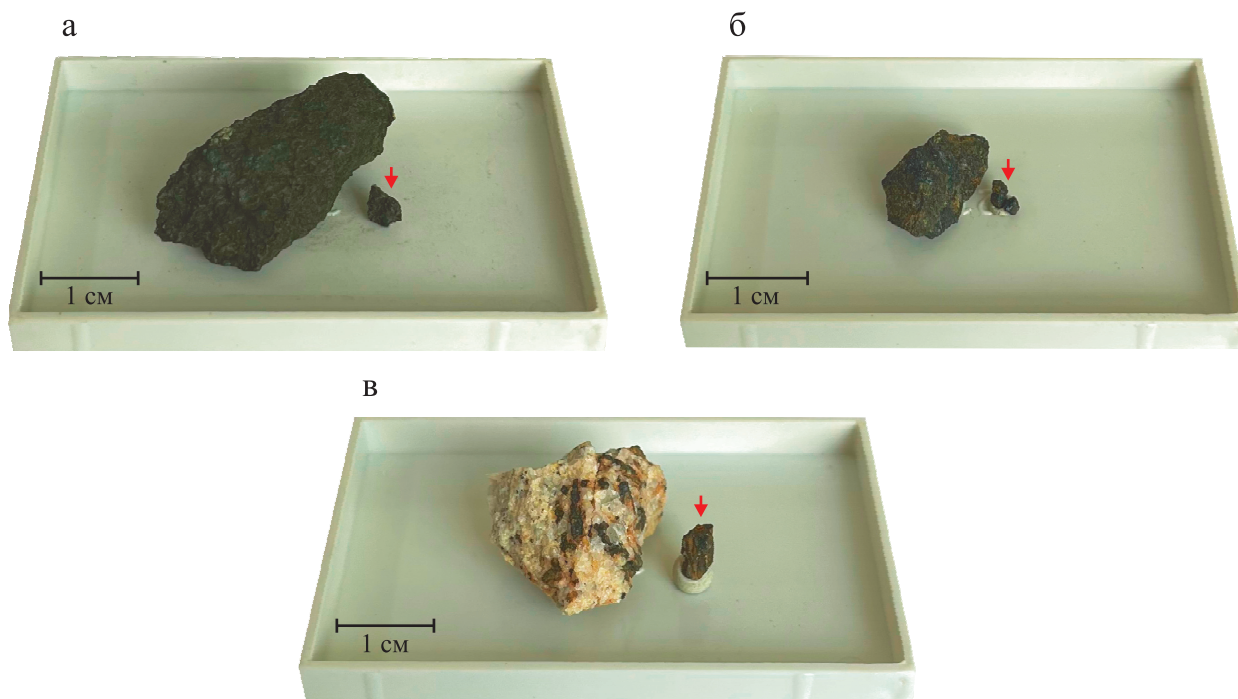


Рис. 1. Исследуемые образцы людвигита (а), вонсенита (б) и азопроита (в).

Fig. 1. Samples of ludwigite (a), vonsenite (б) and azoproite (в).

атмосфера, $2\theta = 5-90^\circ$, диапазон температур 293–1373 K, шаг по температуре 20 K).

Термический анализ (ДСК) выполнен на приборе STA 429 CD NETZSCH с платиновым держателем образцов. Условия экспериментов: воздушная атмосфера, поток воздуха 50 см³/мин, диапазон температур 313–1650 K, скорость нагрева 20 K/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Особенности химического состава азопроита, людвигита и вонсенита. Результаты химического анализа трех минералов приведены в табл. 2. Как видно из нее, наиболее значительно минералы различаются по содержанию магния, железа и титана. Наиболее высокое содержание магния наблюдается в азопроите и людвигите, наименьшее – в вонсените, где магний содержится практически в примесном количестве (<2 мас. %). В свою очередь, среди исследуемых оксоборатов в вонсените наблюдается наибольшее содержание железа, в особенности находящегося в степени окисления 2+. Несмотря на то что в вонсените содержится больше всего суммарного железа, этот минерал не “лидирующий” по содержанию Fe³⁺, как людвигит. Существенное наличие титана отмечается только в азопроите, для которого этот элемент является одним из критериев отнесения к минеральному виду.

Таблица 2. Химический состав азопроита, людвигита и вонсенита, мас. %

Table 2. Chemical composition of azoproite, ludwigite and vonsenite, wt %

Компонент	Азопроит (Biryukov et al., 2022)	Людвигит (Biryukov et al., 2023)	Вонсенит (Biryukov et al., 2020)
[FeO _{общ}]	21.32	43.91	77.88
MgO	45.23	35.27	1.87
MnO*	–	0.23	1.56
Al ₂ O ₃	3.38	1.97	0.38
TiO ₂ *	11.22	–	0.02
SnO ₂	–	0.09	2.85
B ₂ O ₃ **	18.93	17.74	13.38
[FeO]***	4.00	10.55	52.71
[Fe ₂ O ₃]***	23.69	37.07	27.99
Сумма	100.07	99.21	97.93

*Степень окисления Mn принята как Mn²⁺, Ti – как Ti⁴⁺.

**B₂O₃ – расчет выполнен на основе данных рентгеноструктурного анализа.

***[FeO] и [Fe₂O₃] – сопоставлены с данными мёссбауэровской спектроскопии и рассчитаны исходя из баланса зарядов.

*Oxidation state of Mn is Mn²⁺, Ti –Ti⁴⁺.

B₂O₃ is calculated based on single crystal X-ray diffraction data. *[FeO] and [Fe₂O₃] are compared with Mössbauer spectroscopy data and calculated according to charge balance.

Распределение катионов по позициям в кристаллической структуре азопроита, людовигита и вонсенита. Кристаллографические данные для минералов приведены в табл. 3, распределение катионов переходных металлов по кристаллографическим позициям по данным взаимодополняющих методов рентгеноструктурного анализа и мёсбауэровской спектроскопии – в табл. 4. Из табл. 3 следует, что наименьший объем ячейки, равный $341.5 \text{ \AA}^3$, имеет азопроит, значение объема ячейки людовигита ($344.4 \text{ \AA}^3$) занимает промежуточное положение, объем ячейки вонсенита – наибольший ($354.7 \text{ \AA}^3$), что объясняется различием в химическом составе минералов, а также в средних длинах связей $\langle M-O \rangle_6$. Так, в азопроите она составляет $2.07 \text{ \AA}$ и является наименьшей среди исследованных оксоборатов, в вонсените – наибольшей ($2.10 \text{ \AA}$) (см. табл. 4).

Как было сказано ранее, во всех минералах имеются четыре кристаллографически неэквивалентные октаэдрические позиции для катионов металлов. Главным образом для изученных оксоборатов характерна тенденция заселения позиций $M(1)$, $M(2)$ и $M(3)$ низкозарядными катионами Mg^{2+} и Fe^{2+} , в то время как позиция $M(4)$ заселена высокозарядными катионами Fe^{3+} , Ti^{4+} и Al^{3+} , иногда с небольшой примесью Mg^{2+} (см. табл. 4).

Кристаллическая структура оксоборатов в катионо- и оксоцентрированных полиэдрах показана на рис. 2. Структура представляет собой плотноупакованный каркас, сложенный связанными через общие ребра и вершины металл-кислородными октаэдрами $[MO_6]^{n-}$ и изолированными друг от друга треугольниками $[BO_3]^{3-}$, заполняющими тригональные полости каркаса. В структуре минералов имеются атомы кислорода, которые не связаны с атомами бора, следовательно, их кристаллическая структура может быть описана в оксоцентрированных полиэдрах (Кривовичев и др., 1998). В данном случае такими полиэдрами являются тетраэдры $[OM_4]^{n+}$ и пирамиды $[OM_5]^{n+}$, которые, связываясь между собой через общие вершины и ребра, слагают двойные цепочки, вытянутые вдоль кристаллографической оси c . Треугольники $[BO_3]^{3-}$ занимают гексагональные пустоты в каркасе (см. рис. 2б).

Термическое поведение азопроита, людовигита и вонсенита. По данным ДСК, людовигит и азопроит плавятся при температурах > 1582 и $> 1650 \text{ K}$ соответственно. Вонсенит плавится при температуре 1571 K .

По данным терморентгенографии, с ростом температуры людовигит и вонсенит претерпевают твердофазное разложение с поэтапным образованием

Таблица 3. Кристаллографические данные для азопроита, людовигита и вонсенита

Table 3. Crystallographic and experimental data of azoproteite, ludwigite and vonsenite

Показатель	Азопроит (Biryukov et al., 2022)	Людовигит (Biryukov et al., 2023)	Вонсенит (Biryukov et al., 2020)
CCDC	2208887	2284280	2004063
Сингония, пр. гр.		Ромбическая, <i>Pbam</i>	
$T, \text{ K}$		297	
$a, b, c, \text{ \AA}$	9.246(1), 12.273(2), 3.0092(5)	9.253(1), 12.303(2), 3.0256(5)	9.391(1), 12.303(1), 3.069(6)
$V, \text{ \AA}^3$	341.48(9)	344.43(9)	354.69(8)

Таблица 4. Распределение катионов по позициям, заселенности и средние длины связей в азопроите, людовигите и вонсените

Table 4. Cation distribution, site occupancies and average bond length values of azoproteite, ludwigite and vonsenite

Позиция, средняя длина связи, $\text{ \AA}$	Азопроит (Biryukov et al., 2022)	Людовигит (Biryukov et al., 2023)	Вонсенит (Biryukov et al., 2020)
$M(1) (2a)$	Mg	Mg	Fe^{2+} , Mg
Заселенность	1	1	0.76, 0.24
$\langle M(1)-O \rangle_6$	2.08	2.09	2.13
$M(2) (2d)$	Mg	Fe^{2+} , Mg	$Fe^{2.5+}$
Заселенность	1	0.52, 0.48	1
$\langle M(2)-O \rangle_6$	2.08	2.09	2.09
$M(3) (4g)$	Mg, Fe^{2+}	Mg, Fe^{2+}	Fe^{2+} , Mg
Заселенность	0.95, 0.05	0.98, 0.02	0.77, 0.23
$\langle M(3)-O \rangle_6$	2.09	2.09	2.13
$M(4) (4h)$	Fe^{3+} , Ti^{4+} , Mg, Al	Fe^{3+} , Al, Mg	Fe^{3+}
Заселенность	0.4, 0.3, 0.2, 0.1	0.90, 0.08, 0.02	1
$\langle M(4)-O \rangle_6$	2.04	2.04	2.06
$\langle M-O \rangle_6$	2.07	2.08	2.10

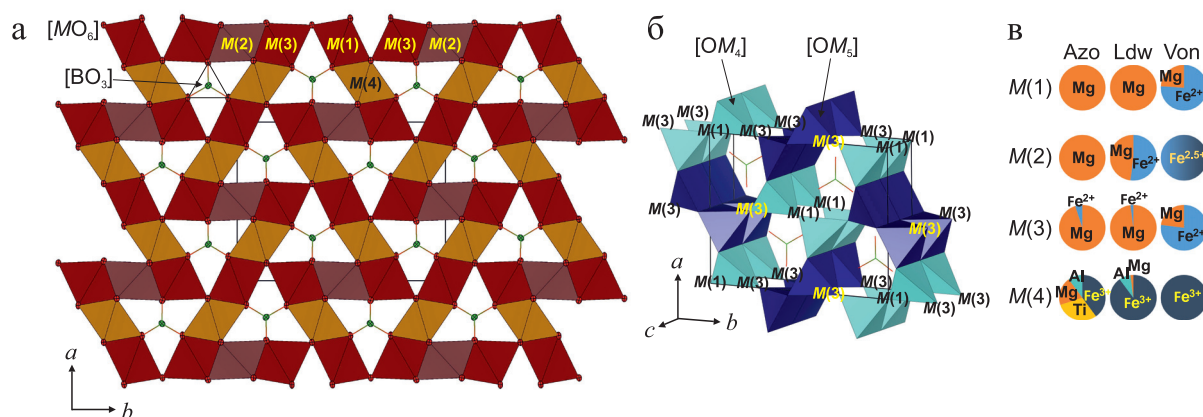


Рис. 2. Кристаллическая структура изученных оксоборатов группы людвигита, представленная в катионо- (а) и оксоцентрированных (б) полиэдрах, графическое представление заселенностей позиций катионами металлов (в).

Fig. 2. The crystal structure of studied oxoborates of the ludwigite group represented in terms of the cation- (a) and oxo (b)-centered polyhedra, graphical representation of site occupancies (в).

фаз гематита, варвикита и магнетита. Температуры появления интенсивных пиков этих фаз на рентгенограммах людвигита составляют 700 К (гематит), 1033 К (варвикит) и 1213 К (магнетит), вонсенита – 610 К (гематит), 900 К (варвикит) и 1033 К (магнетит). С дальнейшим повышением температуры фаза вонсенита практически исчезает, людвигита – частично сохраняется. В свою очередь, азопроит не претерпевает твердофазного разложения в исследуемом интервале температур.

На температурных зависимостях параметров ячейки вонсенита и людвигита при температурах >500 и >600 К соответственно наблюдаются некоторые аномалии, связанные с частичным окислением ионов Fe²⁺ до Fe³⁺ (рис. 3).

На рис. 4 для компонент мёссбауэровских спектров людвигита и вонсенита приведены температурные зависимости изомерного сдвига – параметра, наиболее чувствительного к изменению степени окисления ионов железа. Выше 600 К в мёссбауэровском спектре людвигита наблюдалось возникновение новой дублетной компоненты Fe³⁺, относительная площадь которой увеличивалась с повышением температуры, в то же время относительная площадь дублета Fe²⁺ уменьшалась. Такое изменение состава образца необратимо, и спектр, снятый при комнатной температуре после высокотемпературных измерений, описывался тремя компонентами. Изменения, наблюдаемые в мёссбауэровском спектре при температурах >600 К, связаны с частичным окислением ионов Fe²⁺ в позиции M(2), что видно по приведенным на рис. 4а значениям изомерного сдвига для третьей компоненты.

В вонсените для двух компонент, значения которых характерны для атомов Fe²⁺, заселяющих позиции M(1) и M(3), отчетливо видно резкое умень-

шение значений изомерного сдвига при температуре ≈500 К (см. рис. 4б), что связано с окислением ионов Fe²⁺ до Fe³⁺. При дальнейшем повышении температуры эти компоненты приобретают значения, характерные для атомов Fe³⁺.

Ввиду предварительно оцененной по данным терморентгенографии высокой температуры частичного окисления Fe²⁺ → Fe³⁺ спектры образца азопроита, как не подвергавшегося выдержке при высоких температурах, так и впоследствии прокаленного при 1000 К в течение 1 ч на воздухе, были измерены при комнатной температуре. Обнаружено, что в спектре прокаленного образца исчезает дублет Fe²⁺ и появляется новый дублет Fe³⁺, в то время как остальные дублеты Fe³⁺ практически не изменяются. Окисление ионов Fe²⁺ наблюдалось в позиции M(3). По данным терморентгенографии, в азопроите не образовывалось каких-либо фаз при повышении температуры, однако на температурных зависимостях параметров ячейки точка излома составила 873 К (см. рис. 3в). При сопоставлении данных терморентгенографии и мёссбауэровской спектроскопии температура частичного окисления в азопроите была оценена как 873 К.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассуждая о протекающем при изменении температуры в минералах окислении Fe²⁺ до Fe³⁺ и связанных с ним термической стабильности, процессов твердофазного разложения и образования новых фаз, логично предположить, что должна наблюдаться зависимость от химического состава. Так, азопроит является самым тугоплавким минералом среди исследованных ($T_{пл} > 1650$ К), что, в свою очередь, обусловлено высоким содержа-

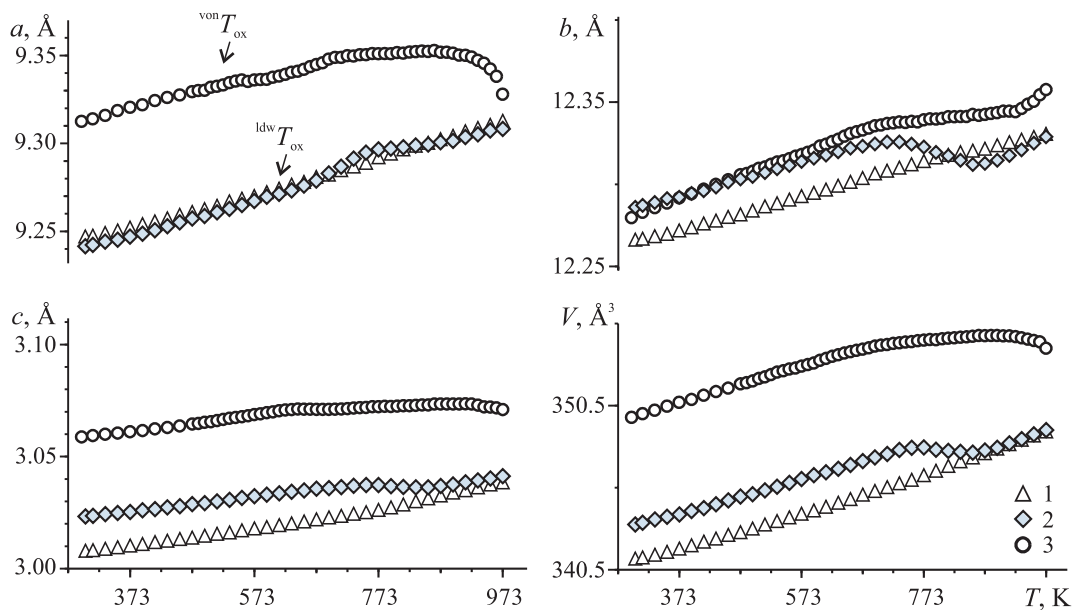


Рис. 3. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки азопроита (1), людовигита (2) и вонсенита (3).

Fig. 3. Temperature dependencies of unit cell parameters of azoproite (1), ludwigite (2) and vonsenite (3).

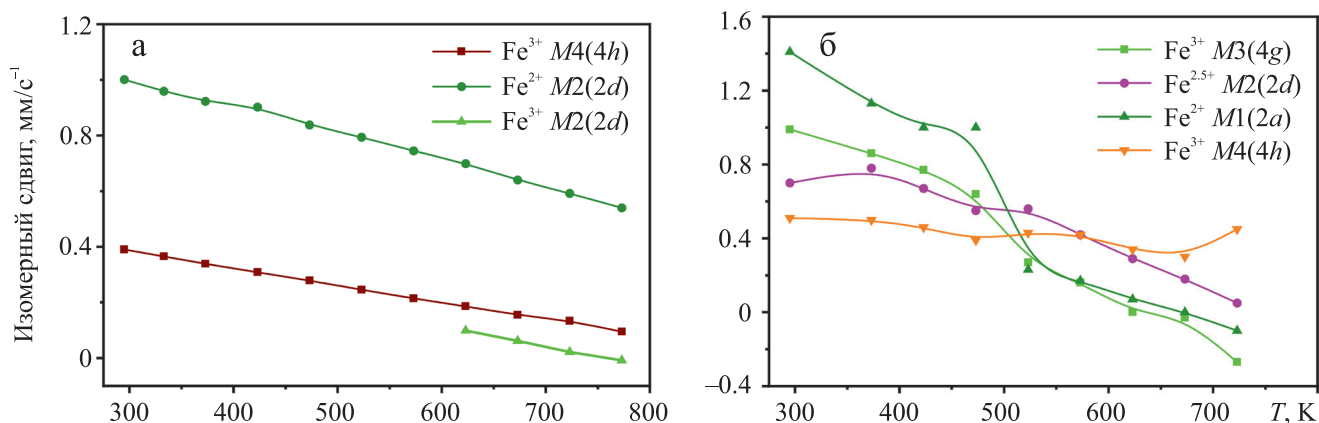


Рис. 4. Температурные зависимости изомерного сдвига людовигита (а) и вонсенита (б).

Fig. 4. Temperature dependencies of isomer shift of ludwigite (a) and vonsenite (б).

ем титана и магния в химическом составе азопроита по сравнению с людовигитом и вонсенитом (см. табл. 2). Самое низкое, практически примесное содержание Fe^{2+} приводит к тому, что процесс окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} в азопроите сопровождается лишь незначительными отклонениями в температурных зависимостях параметров элементарной ячейки в диапазоне температур 873–1000 K и не вызывает разложения фазы азопроита, стабилизация которой, вероятно, происходит за счет перераспределения катионов и (или) возникновения дефектов в структуре. Термическое поведение вонсенита и людовигита имеет сходные черты. Содержание

FeO в вонсените примерно в пять раз больше, чем в людовигите (см. табл. 2), что обуславливает более низкие температуры плавления, начала окисления и связанного с ним последующего твердофазного разложения. Температура плавления вонсенита является наименьшей ($T_{\text{пл}} = 1571$ K) среди изученных оксоборатов. Людовигит плавится при температурах >1582 K, что, вероятно, связано с высоким содержанием магния в минерале. Процесс окисления в этих минералах сопровождается уменьшением параметров элементарной ячейки при изменении температуры, что связано с меньшим ионным радиусом Fe^{3+} по сравнению с Fe^{2+} . С даль-

нейшим ростом температуры происходит твердофазное разложение с поэтапным образованием гематита, варвикита и магнетита. Температуры окисления и этапов твердофазного разложения в вонсените примерно на 100 К ниже, чем в людвигите. Слабая степень анизотропии термического расширения характерна для изученных минералов в широком интервале температур (табл. 5). В целом коэффициенты объемного термического расширения при комнатной температуре различаются незначительно в людвигите ($\alpha_v = 25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и азопроите ($\alpha_v = 28 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), хотя и несколько больше для последнего, что может быть связано с большим суммарным содержанием низкозарядных катионов. В вонсените объемный коэффициент имеет наибольшее значение ($\alpha_v = 33 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что, в свою очередь, связано с самым высоким содержанием Fe^{2+} . В диапазоне температур от 293 до 500 К как линейные, так и объемный коэффициенты термического расширения вонсенита уменьшаются. Людвигит и азопроит испытывают положительное расширение в указанном интервале температур в связи с тем, что окисление происходит при более высоких температурах.

Наиболее интенсивно кристаллическая структура трех изученных минералов с ростом температуры расширяется вдоль оси c , наименее интенсивно – в перпендикулярной данной оси плоскости ab . Такой характер термического расширения объясняется нахождением в плоскости ab изолированных

борокислородных треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$ с жесткими связями В–О, что согласуется с принципами термосталлохимии боратов с треугольными радикалами (Bubnova, Filatov, 2013) (рис. 5). Степень анизотропии расширения в людвигите выше, чем в азопроите, что может быть связано с наличием в последнем титана, который формирует более короткие и прочные связи Ti–О, обеспечивающие дополнительную жесткость каркасу. Характер термического расширения вонсенита отличается от описанного для азопроита и людвигита. Так, для вонсенита характерно затухание термического расширения вдоль осей a и b , что можно объяснить высоким содержанием Fe^{2+} в минерале, которое с ростом температуры окисляется до Fe^{3+} , что, в свою очередь, приводит к уменьшению соответствующих длин связей $M(1)\text{--O}$ и $M(3)\text{--O}$.

Расширение можно описать и с позиций кристаллохимии соединений с оксоцентрированными полиэдрами. Так, слабая степень анизотропии расширения в плоскости ab объясняется практически перпендикулярным по отношению друг к другу расположением двойных цепочек, сложенных тетраэдрами $[\text{OM}_4]^{n+}$ и пирамидами $[\text{OM}_5]^{n+}$ (см. рис. 5). При этом максимальное расширение также наблюдается вдоль оси c , т. е. перпендикулярно плоскости борокислородных треугольников, заполняющих пустоты каркаса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучены особенности термического поведения трех природных оксоборатов группы людвигита, а именно: азопроита ($\text{Mg}_{1.81}\text{Fe}^{2+}_{0.19}\text{Ti}_{0.26}\text{Mg}_{0.26}\text{Al}_{0.12}\text{O}_{2.00}(\text{BO}_3)$), людвигита ($\text{Mg}_{1.69}\text{Fe}^{2+}_{0.30}\text{Mn}^{2+}_{0.01}\text{Ti}_{0.26}\text{Mg}_{0.26}\text{Al}_{0.07}\text{O}_{2.00}(\text{BO}_3)$) и вонсенита ($\text{Fe}^{2+}_{1.86}\text{Mg}_{0.13}\text{Sn}_{0.01}\text{O}_{2.00}(\text{BO}_3)$). Все три минерала кристаллизуются в ромбической сингонии, пр. гр. *Pbam*, однако различаются по химическому составу, заполнению катионных позиций и термическому поведению. Во всех исследуемых минералах низкозарядные катионы (Fe^{2+} , $\text{Fe}^{2.5+}$, Mg^{2+}) стремятся заселять позиции $M(1)\text{--}M(3)$, высокозарядные (Fe^{3+} , Al^{3+} , Ti^{4+} , Sn^{4+}) – позиции $M(4)$, что подтверждается данными рентгеноструктурного анализа и мёссбауэровской спектроскопии. Среди исследуемых минералов азопроит является наиболее тугоплавким ($T_{\text{пл}} > 1650 \text{ K}$), что связано с высоким содержанием титана и магния в химическом составе. Людвигит плавится при более низких температурах ($T_{\text{пл}} \geq 1582 \text{ K}$), а вонсенит, наиболее обогащенный FeO-компонентой среди исследованных оксоборатов, является наименее тугоплавким ($T_{\text{пл}} = 1571 \text{ K}$). Хотя частичное окисление $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ происходит в азопроите, минерал во всем интервале температур исследования не претерпевает твердофазного разложения за счет самого низ-

Таблица 5. Коэффициенты термического расширения и значения анизотропии расширения ($\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$) азопроита, людвигита и вонсенита при некоторых температурах

Table 5. Thermal expansion coefficients for ludwigite at several temperatures azoproite, ludwigite and vonsenite at several temperatures

$\alpha, 10^6 \text{ K}^{-1}$	$T, \text{ K}$			
	293	350	450	500
Азопроит				
α_a	9.51(2)	9.65(1)	9.98(1)	10.16(9)
α_b	5.73(4)	6.01(4)	6.71(3)	7.07(3)
α_c	13.11(5)	13.31(5)	13.86(4)	14.14(3)
α_v	28.4(2)	28.9(2)	30.5(2)	31.4(1)
$\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$	2.3	2.2	2.1	2
Людвигит				
α_a	8.61(3)	8.11(4)	10.58(2)	11.09(1)
α_b	7.59(4)	9.79(5)	8.45(3)	8.73(2)
α_c	9.01(3)	11.49(4)	10.97(2)	11.64(1)
α_v	25.2(8)	29.4(7)	30.1(3)	31.4(4)
$\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$	1.2	1.4	1.3	1.3
Вонсенит				
α_a	11.91(4)	10.74(2)	9.59(1)	8.27(3)
α_b	12.81(7)	11.87(3)	10.93(2)	9.86(5)
α_c	8.32(4)	9.86(2)	11.39(9)	13.14(3)
α_v	33.1(1)	32.5(5)	31.9(2)	31.3(8)
$\alpha_{\text{max}}/\alpha_{\text{min}}$	1.5	1.2	1.2	1.6

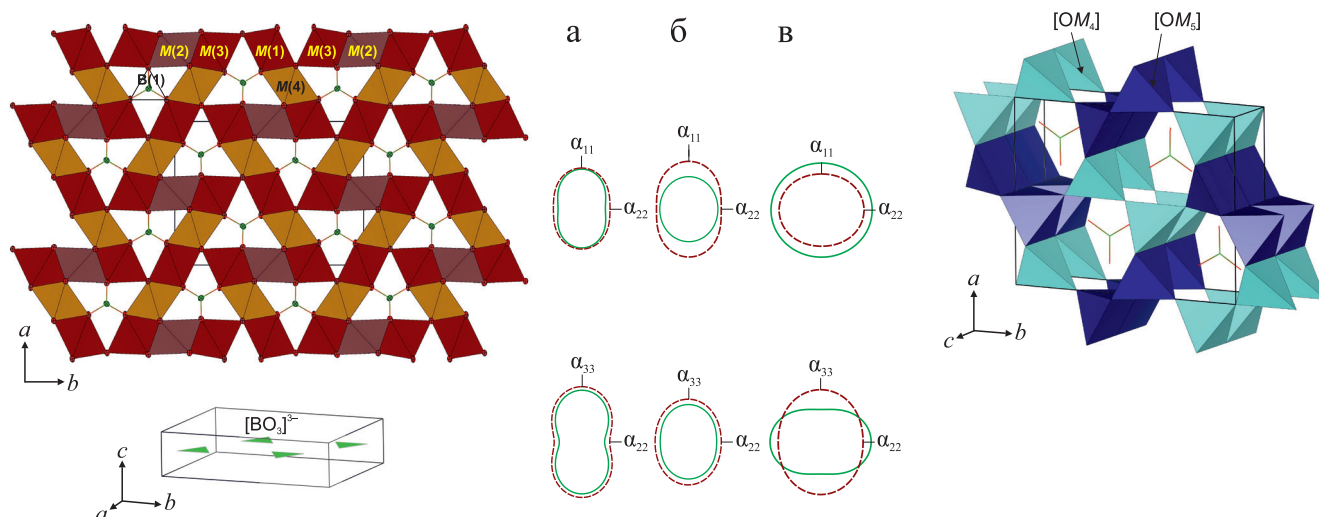


Рис. 5. Сопоставление кристаллической структуры, представленной в катионо- (слева) и оксоцентрированных (справа) полиэдрах, и фигур главных значений тензора термического расширения азопроита (а), людовигита (б) и вонсенита (в).

Зеленой сплошной линией указана температура 293 К, красной пунктирной – 500 К.

Fig. 5. Comparison of the crystal structure represented in terms of cation- (left) and oxo-(right) centered polyhedra and figures of the principal values of the thermal expansion tensor of azoproite (a), ludwigite (б) and vonsenite (в).

Green solid line shows 293 K, red dotted line – 500 K.

кого содержания Fe^{2+} . Людовигит и вонсенит в результате окисления разлагаются с поэтапным образованием фаз гематита, варвикита и магнетита, однако температуры начала окисления и образования этих фаз в людовигите примерно на 100 К выше, чем в вонсените, что является следствием различного содержания FeO -компоненты в минералах (в людовигите – в пять раз меньше, чем в вонсените). Минералы характеризуются слабой степенью анизотропии термического расширения, основной вклад в которую обусловлен предпочтительной ориентировкой изолированных борокислородных треугольников $[\text{BO}_3]^{3-}$. Так, максимальное расширение наблюдается вдоль оси c , т. е. перпендикулярно плоскости борокислородных треугольников, минимальное – в плоскости ab . Слабую степень анизотропии расширения в плоскости ab можно также объяснить практически перпендикулярным по отношению друг к другу расположением двойных цепочек, сложенных оксоцентрированными тетраэдрами $[\text{OM}_4]^{n+}$ и пирамидами $[\text{OM}_5]^{n+}$. По значению объемного коэффициента термического расширения α_v (при 293 К) минералы располагаются следующим образом: людовигит ($\alpha_v = 25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), азопроит ($\alpha_v = 28 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) и вонсенит ($\alpha_v = 33 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$), что связано с тем, что в людовигите наблюдается наибольшее содержание Fe^{3+} , в азопроите – значения α_v хоть и сопоставимы с людовигитом (как и средние длины связей), но несколько выше за счет высокого содержания катионов Mg и Fe^{2+} и

более низкого содержания высокочargedных катионов, таких как Fe^{3+} и Ti^{4+} , вонсенит же значительно обогащен Fe^{2+} и характеризуется наибольшими значениями средних длин связей, которые определяют наибольшее значение объемного коэффициента термического расширения при комнатной температуре. Полученные в работе данные о происходящих при изменении температуры процессах окисления железа, твердофазного разложения и термического поведения в исследованных минералах могут оказаться полезными для понимания процессов, происходящих в глубинных и приповерхностных условиях Земли, а также для объяснения этапов и механизмов образования минералов, слагаемых ими горных пород и месторождений.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Александров С.М. (1976) Магнезиально-железистые бораты, их природные модификации и аналоги. *Тр. Минералог. музея им. А.Е. Ферсмана*, **25**, 3-26.
- Бирюков Я.П., Бубнова Р.С., Филатов С.К. (2023) Анизотропия термического расширения варвикита. *Физика и химия стекла*, **49**(5), 538-545. <https://doi.org/10.31857/S0132665123600231>
- Булах М.О., Пеков И.В., Кошлякова Н.Н., Сидоров Е.Г. (2021) Людовигит и юаньфулит из fumarолевых эксгаляций вулкана Толбачик (Камчатка). *Зан. Рос. минералог. об-ва*, **150**(6), 67-87. <https://doi.org/10.31857/S0869605521060022>
- Конев А.А., Лебедева В.С., Кашаев А.А., Ущаповская З.Ф.

- (1970) Азопроит – новый минерал из группы людвигита. *Зап. Всесоюз. минералог. об-ва*, **99**(2), 225-231.
- Кривовичев С.В., Филатов С.К., Семенова Т.Ф. (1998) Типы катионных комплексов на основе оксоцентрированных тетраэдров $[OM_4]$ в кристаллических структурах неорганических соединений. *Усп. химии*, **67**(2), 155-174. <https://doi.org/10.1070/RC1998v-067n02ABEH000287>
- Bachechi F., Federico M., Fornaseri M. (1966) La ludwigite ei minerali che l'accompagnano nelle geodi delle "pozzolane nere" di Corcolle (Tivoli, Colli Albani). *Periodico di Mineralogia*, **35**, 975-1022. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.031>
- Bezmaternykh L.N., Kolesnikova E.M., Eremin E.V., Sofronova S.N., Volkov N.V., Molokeev M.S. (2014) Magnetization pole reversal of ferrimagnetic ludwigites $Mn_{3-x}Ni_xBO_5$. *J. Magn. Magn. Mat.*, **364**, 55-59. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.031>
- Bezmaternykh L., Moshkina E., Eremin E., Molokeev M., Volkov N., Seryotkin Y. (2015) Spin-Lattice Coupling and Peculiarities of Magnetic Behavior of Ferrimagnetic Ludwigites $Mn_{0.5}^{2+}M_{1.5}^{2+}Mn^{3+}BO_5$ ($M = Cu, Ni$). *Solid State Phenomena*, **233-234**, 133-136. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.233-234.133>
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Shablinskii A.P., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. (2020) Investigation of thermal behavior of mixed-valent iron borates vonsenite and hulsite containing $[OM_4]^{n+}$ and $[OM_5]^{n+}$ oxocentred polyhedra by in situ high-temperature Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis. *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mater.*, **B76**(4), 543-553. <https://doi.org/10.1107/S2052520620006538>
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A., Shablinskii A.P., Yusupov R.V., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Filatov S.K., Avdonteceva M.S., Pekov I.V. (2021) Low-temperature investigation of natural iron-rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions. *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mat.*, **B77**, 1021-1034. <https://doi.org/10.1107/S2052520621010866>
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O., Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Ugol'kov V.L., Filatov S.K., Pekov I.V. (2023) Crystal structure refinement, low- and high-temperature X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study of the oxoborate ludwigite from the Iten'yurginskoe deposit. *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mat.*, **B79**, 368-379. <https://doi.org/10.1107/S2052520623006455>
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O., Shablinskii A.P., Cherosov M.A., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. (2022) X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study of oxoborate azoproite $(Mg, Fe^{2+})_2(Fe^{3+}, Ti, Mg, Al)O_2(BO_3)$: an *in situ* temperature-dependent investigation ($5 \leq T \leq 1650$ K). *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mat.*, **B78**, 809-816. <https://doi.org/10.1107/S2052520622009349>
- Bloise A., Barrese E., Apollaro C., Miriello D. (2010) Synthesis of ludwigite along the Mg_2FeBO_5 - Mg_2AlBO_5 join. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, **187**(2), 217-223. <https://doi.org/10.1127/0077-7757/2010/0175>
- Blum K., Muller-Buschbaun H. (1989) Eine neue Verbindung vom $M_2TiB_2O_{10}$ -Typ mit geordneter Metallverteilung: $NiSnB_2O_{10}$. *Monatshefte für Chemie*, **120**, 85-89.
- Bubnova R.S., Filatov S.K. (2013) High-Temperature borate crystal chemistry. *Z. Kristallogr. Cryst. Mat.*, **228**, 395-428. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1646>
- Burns P.C., Cooper M.A., Hawthorne F.C. (1994) Jahn-Teller distorted $Mn^{3+}O_6$ octahedra in fredrikssonite, the fourth polymorph of $Mg_2Mn^{3+}(BO_3)_2O_2$. *Canad. Miner.*, **32**(2), 397-403.
- Chaplygin I.V., Yudovskaya M.A., Pekov I.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Vigasina M.F., Pushcharovskiy D.Y., Belakovskiy D.I., Griboedova I.G., Kononkova N.N., Rassulov V.A. (2016) Marinaite IMA 2016-021. *CNMNC Newslett. No. 32, Miner. Magaz.*, **80**, 915-922.
- Damay F., Sottmann J., Fauth F., Suard E., Maignan A., Martin C. (2021) High temperature spin-driven multiferroicity in ludwigite chromocuprate Cu_2CrBO_5 . *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 192903. <https://doi.org/10.1063/5.0049174>
- Damay F., Sottmann J., Lainé F., Chaix L., Poienar M., Beran P., Elkaim E., Fauth F., Nataf L., Guesdon A., Maignan A., Martin C. (2020) Magnetic phase diagram for $Fe_{3-x}Mn_xBO_5$. *Phys. Rev. B*, **101**, 094418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.094418>
- De Waal S.A., Viljoen E.A., Calk L.C. (1974) Nickel minerals from Barberton, South Africa: VII. Bonaccordite, the nickel analogue of ludwigite. *Transact. Geol. Soc. South Africa*, **77**(3), 373-375.
- Dunn P.J., Peacor D.R., Simmons W.B., Newbury D. (1983) Fredrikssonite, a new member of the pinakiole group, from Långban, Sweden. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, **105**(4), 335-340. <https://doi.org/10.1080/11035898309454571>
- Eakle A.S. (1920) Vonsenite. A preliminary note on a new mineral. *Amer. Miner.: J. Earth Planet. Mat.*, **5**(8), 141-143.
- Fernandes J.C., Guimarães R.B., Continentino M.A., Borges H.A., Sulpice A., Tholence J.-L., Siqueira J.L., Zawislak L.I., da Cunha J.B.M., dos Santos C.A. (1998) Magnetic interactions in the ludwigite $Ni_2FeO_2BO_3$. *Phys. Rev. B*, **58**(1), 287-292. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.287>
- Freitas D.C., Guimarães R.B., Sanchez D.R., Fernandes J.C., Continentino M.A., Ellena J., Kitada A., Kageyama H., Matsuo A., Kindo K., Eslava G.G., Ghivelder L. (2010) Structural and magnetic properties of the oxyborate $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$. *Phys. Rev. B*, **81**, 024432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.024432>
- Grew E.S., Anovitz L.M. (1996) Mineralogy, petrology and geochemistry of boron. *Rev. Miner.*, **33**, 862.
- Heringer M.A.V., Freitas D.C., Mariano D.L., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sánchez D.R. (2019) Structural and magnetic properties of the $Ni_5Ti(O_2BO_3)_2$ ludwigite. *Phys. Rev. Mat.*, **3**, 064412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.094402>
- Heringer M.A.V., Mariano D.L., Freitas D.C., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sanchez D.R. (2020) Spin-glass behavior in $Co_3Mn_3(O_2BO_3)_2$ ludwigite with weak disorder. *Phys. Rev. Mat.*, **4**, 094402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.064412>
- Ivanova N.B., Kazak N.V., Knyazev Yu.V., Velikanov D.A.,

- Bezmaternykh L.N., Ovchinnikov S.G., Vasil'ev A.D., Platonov M.S., Bartolomé J., Patrino G.S. (2011) Crystal Structure and Magnetic Anisotropy of Ludwigite $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$. *J. Exp. Theor. Phys.*, **113**(6), 1015-1024. <https://doi.org/10.1134/S1063776111140172>
- Ivanova N.B., Platonov M.S., Knyazev Yu.V., Kazak N.V., Bezmaternykh L.N., Eremin E.V., Vasiliev A.D. (2012) Spin-glass magnetic ordering in $\text{CoMgGaO}_2\text{BO}_3$ ludwigite. *Low Temp. Phys.*, **38**, 172. <https://doi.org/10.1063/1.3679627>
- Ivanova N.B., Vasil'ev A.D., Velikanov D.A., Kazak N.V., Ovchinnikov S.G., Petrakovski G.A., Rudenko V.V. (2007) Magnetic and Electrical Properties of Cobalt Oxyborate Co_3BO_5 . *Phys. Solid State*, **49**(4), 651-653. <https://doi.org/10.1134/S1063783407040087>
- Kumar J., Deepak J.M., Bhattacharyya A., Nair S. (2020) Investigations of the heterometallic ludwigite Ni_2AlBO_5 . *J. Phys.: Condens. Matter*, **32**, 065601.
- Kumar J., Panja S.N., John D., Bhattacharyya A., Nigam A.K., Nair S. (2017) Reentrant superspin glass state and magnetization steps in the oxyborate Co_2AlBO_5 . *Phys. Rev. B*, **95**, 144409.
- Li H.K., Wang L., Cai G.M., Fan J.J., Fan X., Jin Z.P. (2013) Synthesis and crystal structure of a novel ludwigite borate: Mg_2InBO_5 . *J. Alloy. Comp.*, **575**, 104-108.
- Mariano D.L., Heringer M.A.V., Freitas D.C., Andrade V.M., Saitovitch E.B., Continentino M.A., Ghivelder L., Passamani E.C., Sánchez D.R. (2021) Metamagnetic transitions induced by doping with non-magnetic 4+ ions in ludwigites $\text{Co}_5\text{A}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ (A = Zr and Hf). *J. Alloy. Comp.*, **890**, 161717.
- Martin C., Maignan A., Guesdon A., Lainé F., Lebedev O.I. (2017) Topochemical Approach for Transition-Metal Exchange Assisted by Copper Extrusion: from Cu_2FeBO_5 to Fe_3BO_5 . *Inorg. Chem.*, **56**(5), 2375-2378.
- Medrano C.P.C., Freitas D.C., Passamani E.C., Pinheiro C.B., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sanchez D.R. (2017) Field-induced metamagnetic transitions and two-dimensional excitations in ludwigite $\text{Co}_{4.76}\text{Al}_{1.24}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. *Phys. Rev. B*, **95**, 214419.
- Medrano C.P.C., Freitas D.C., Sanchez D.R., Pinheiro C.B., Eslava G.G., Ghivelder L., Continentino M.A. (2015) Nonmagnetic ions enhance magnetic order in the ludwigite $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. *Phys. Rev. B*, **91**, 054402.
- Mir M., Janczak J., Mascarenhas Y.P. (2006) X-ray diffraction single-crystal structure characterization of iron ludwigite from room temperature to 15 K. *J. Appl. Cryst.*, **39**, 42-45.
- Moshkina E.M., Gavrilova T.P., Gilmudinov I.F., Kiiamov A.G., Eremina R.M. (2020) Flux Crystal Growth of Cu_2GaBO_5 and Cu_2AlBO_5 . *J. Cryst. Growth*, **545**, 125723.
- Moshkina E., Ritter C., Eremin E., Sofronova S., Kartashev A., Dubrovskiy A., Bezmaternykh L. (2017) Magnetic structure of Cu_2MnBO_5 ludwigite: thermodynamic, magnetic properties and neutron diffraction study. *J. Phys.: Condens. Matter*, **29**, 245801.
- Moshkina E., Sofronova S., Veligzhanin A., Molokeev M., Nazarenko I., Eremin E., Bezmaternykh L. (2016) Magnetism and structure of Ni_2MnBO_5 ludwigite. *J. Magn. Magn. Mat.*, **402**, 69-75.
- Norrestam R., Nielsen K., Sotofte I., Thorup N. (1989) Structural investigation of two synthetic oxyborates: The mixed magnesium-manganese and the pure cobalt ludwigites, $\text{Mg}_{1.93(2)}\text{Mn}_{1.07(2)}\text{O}_2\text{BO}_3$ and $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. *Zeitschrift für Kristallographie*, **189**, 33-41.
- Norrestam R., Dahl S., Bovin J.-O. (1989) The crystal structure of magnesium-aluminium ludwigite, $\text{Mg}_{2.11}\text{Al}_{0.31}\text{Fe}_{0.53}\text{Ti}_{0.05}\text{Sb}_{0.01}\text{BO}_5$, a combined single crystal X-ray and HREM study. *Zeitschrift für Kristallographie*, **187**, 201-211.
- Norrestam R., Kritikos M., Nielsen K., Sotofte I., Thorup N. (1994) Structural Characterizations of Two Synthetic Ni-Ludwigites, and Some Semiempirical EHTB Calculations on the Ludwigite Structure Type. *J. Solid State Chem.*, **111**(2), 217-223.
- Pekov I.V., Vakhrusheva N.V., Zubkova N.V., Yapakskurt V.O., Shelukhina Y.S., Erokhin Y.V., Bulakh M.O., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Y. (2021) Savelievaite, IMA 2021-051. *CNMNC Newslett.* **63**; *Mineral. Magaz.*, **85**(6), 910-915.
- Popov D.V., Gavrilova T.P., Gilmudinov I.F., Cherosov M.A., Shustov V.A., Moshkina E.M., Bezmaternykh L.N., Eremina R.M. (2021) Magnetic properties of ludwigite $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_5$. *J. Phys. Chem. Solids*, **148**, 109695.
- Sofronova S.N., Eremin E.V., Moshkina E.M., Selyanina A.V., Bondarenko G.N., Shabanov A.V. (2022) Synthesis, structural and magnetic properties of ludwigite $\text{Mn}_{1.32}\text{Ni}_{0.85}\text{Cu}_{0.83}\text{BO}_5$. *Phys. Solid State*, **64**(11), 1743-1749.
- Stenger C.G., Verschoor G.C., Ijdo D.J. (1973) The crystal structure of $\text{Ni}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$. *Mat. Res. Bull.*, **8**, 1285.
- Tschermak G. (1874) Ludwigit, ein neues Mineral aus dem Banate. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **174**(1), 112-122.
- Utzolino A., Bluhm K. (1996) Neue Einsichten zur Stabilisierung des Hulsit-Strukturtyps am Beispiel von $\text{Mn}^{II}_2\text{Mn}^{III}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ und $\text{Mn}^{II}\text{SrMn}^{III}(\text{BO}_3)\text{O}$. *Z. Naturforsch.*, **51b**, 1433-1438.

REFERENCES

- Aleksandrov S.M. (1976) Magnesium-iron borates, its natural modifications and analogues. *Trudy Mineralogicheskogo Muzeya im. A.E. Fersmana*, **25**, 3-26. (In Russ.)
- Bachechi F., Federico M., Fornaseri M. (1966) La ludwigite ei minerali che l'accompagnano nelle geodi delle "poz-zolane nere" di Corcolle (Tivoli, Colli Albani). *Periodico di Mineralogia*, **35**, 975-1022. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.031>
- Bezmaternykh L.N., Kolesnikova E.M., Eremin E.V., Sofronova S.N., Volkov N.V., Molokeev M.S. (2014) Magnetization pole reversal of ferrimagnetic ludwigites $\text{Mn}_{3-x}\text{Ni}_x\text{BO}_5$. *J. Magn. Magn. Mat.*, **364**, 55-59. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.04.031>
- Bezmaternykh L., Moshkina E., Eremin E., Molokeev M., Volkov N., Seryotkin Y. (2015) Spin-Lattice Coupling and Peculiarities of Magnetic Behavior of Ferrimagnetic Ludwigites $\text{Mn}_{0.5}^{2+}\text{M}_{1.5}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{BO}_5$ (M = Cu, Ni). *Solid State Phenomena*, **233-234**, 133-136. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.233-234.133>
- Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Filatov S.K. (2023) Anisotropy of Thermal Expansion of Oxoborate Warwickite. *Glass Physics and Chemistry*, **49**(5), 514-519 (translated from *Phizika i khimiya stekla*, **49**(5), 538-545). doi.org/10.1134/s1087659623600503
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Bubnova R.S., Vagizov F.G.,

- Shablinskii A.P., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. (2020) Investigation of thermal behavior of mixed-valent iron borates vonsenite and hulsite containing $[OM_4]^{n+}$ and $[OM_5]^{n+}$ oxocentred polyhedra by in situ high-temperature Mossbauer spectroscopy, X-ray diffraction and thermal analysis. *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mater.*, **B76**(4), 543-553. <https://doi.org/10.1107/S2052520620006538>
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Cherosov M.A., Shablinskii A.P., Yusupov R.V., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Filatov S.K., Avdontceva M.S., Pekov I.V. (2021) Low-temperature investigation of natural iron-rich oxoborates vonsenite and hulsite: thermal deformations of crystal structure, strong negative thermal expansion and cascades of magnetic transitions. *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mater.*, **B77**, 1021-1034. <https://doi.org/10.1107/S2052520621010866>
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O., Shablinskii A.P., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Ugol'kov V.L., Filatov S.K., Pekov I.V. (2023) Crystal structure refinement, low- and high-temperature X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy study of the oxoborate ludwigite from the Iten'yurginskoe deposit. *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mater.*, **B79**, 368-379. <https://doi.org/10.1107/S2052520623006455>
- Biryukov Y.P., Zinnatullin A.L., Levashova I.O., Shablinskii A.P., Cherosov M.A., Bubnova R.S., Vagizov F.G., Krzhizhanovskaya M.G., Filatov S.K., Shilovskikh V.V., Pekov I.V. (2022) X-ray diffraction and Mossbauer spectroscopy study of oxoborate azoproite $(Mg, Fe^{2+})_2(Fe^{3+}, Ti, Mg, Al)O_2(BO_3)$: an *in situ* temperature-dependent investigation ($5 \leq T \leq 1650$ K). *Acta Cryst. Sect. B: Struct. Sci., Cryst. Engin. Mater.*, **B78**, 809-816. <https://doi.org/10.1107/S2052520622009349>
- Bloise A., Barrese E., Apollaro C., Miriello D. (2010) Synthesis of ludwigite along the Mg_2FeBO_5 - Mg_2AlBO_5 join. *Neues Jahrbuch für Mineralogie – Abhandlungen*, **187**(2), 217-223. <https://doi.org/10.1127/0077-7757/2010/0175>
- Bluhm K., Muller-Buschbaun H. (1989) Eine neue Verbindung vom $M_2TiB_2O_{10}$ -Typ mit geordneter Metallverteilung: $Ni_2SnB_2O_{10}$. *Monatshefte für Chemie*, **120**, 85-89.
- Bubnova R.S., Filatov S.K. (2013) High-Temperature borate crystal chemistry. *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.*, **228**, 395-428. <https://doi.org/10.1524/zkri.2013.1646>
- Bulakh M.O., Pekov I.V., Koshlyakova N.N., Sidorov E.G. (2021) Ludwigite and Yuanfuliite from Fumarolic Exhalations of the Tolbachik Volcano (Kamchatka, Russia). *Zapiski Ros. Mineralog. Obshchestva*, **150**(6), 67-87. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0869605521060022>
- Burns P.C., Cooper M.A., Hawthorne F.C. (1994) Jahn-Teller distorted $Mn^{3+}O_6$ octahedra in fredrikssonite, the fourth polymorph of $Mg_2Mn^{3+}(BO_3)O_2$. *Canad. Miner.*, **32**(2), 397-403.
- Chaplygin I.V., Yudovskaya M.A., Pekov I.V., Zubkova N.V., Britvin S.N., Vigasina M.F., Pushcharovsky D.Y., Belakovskiy D.I., Griboedova I.G., Kononkova N.N., Rassulov V.A. (2016) Marinaite IMA 2016-021. *CNMNC Newslett. No. 32, Miner. Magaz.*, **80**, 915-922.
- Damay F., Sottmann J., Fauth F., Suard E., Maignan A., Martin C. (2021) High temperature spin-driven multiferroicity in ludwigite chromocuprate Cu_2CrBO_5 . *Appl. Phys. Lett.*, **118**, 192903. <https://doi.org/10.1063/5.0049174>
- Damay F., Sottmann J., Lainé F., Chaix L., Poienar M., Beran P., Elkaim E., Fauth F., Nataf L., Guesdon A., Maignan A., Martin C. (2020) Magnetic phase diagram for $Fe_{3-x}Mn_xBO_5$. *Phys. Rev. B*, **101**, 094418. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.101.094418>
- De Waal S.A., Viljoen E.A., Calk L.C. (1974) Nickel minerals from Barberton, South Africa: VII. Bonaccordite, the nickel analogue of ludwigite. *Transact. Geol. Soc. South Africa*, **77**(3), 373-375.
- Dunn P.J., Peacor D.R., Simmons W.B., Newbury D. (1983) Fredrikssonite, a new member of the pinakolite group, from Långban, Sweden. *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, **105**(4), 335-340. <https://doi.org/10.1080/1103589830945471>
- Eakle A.S. (1920) Vonsenite. A preliminary note on a new mineral. *Amer. Miner.: J. Earth Planet. Mater.*, **5**(8), 141-143.
- Fernandes J.C., Guimarães R.B., Continentino M.A., Borges H.A., Sulpice A., Tholence J.-L., Siqueira J.L., Zawislak L.I., da Cunha J.B.M., dos Santos C.A. (1998) Magnetic interactions in the ludwigite $Ni_2FeO_2BO_3$. *Phys. Rev. B*, **58**(1), 287-292. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.287>
- Freitas D.C., Guimarães R.B., Sanchez D.R., Fernandes J.C., Continentino M.A., Ellena J., Kitada A., Kageyama H., Matsuo A., Kindo K., Eslava G.G., Ghivelder L. (2010) Structural and magnetic properties of the oxyborate $Co_5Ti(O_2BO_3)_2$. *Phys. Rev. B*, **81**, 024432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.024432>
- Grew E.S., Anovitz L.M. (1996) Mineralogy, petrology and geochemistry of boron. *Rev. Miner.*, **33**, 862.
- Heringer M.A.V., Freitas D.C., Mariano D.L., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sánchez D.R. (2019) Structural and magnetic properties of the $Ni_5Ti(O_2BO_3)_2$ ludwigite. *Phys. Rev. Mater.*, **3**, 064412. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.3.094402>
- Heringer M.A.V., Mariano D.L., Freitas D.C., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sanchez D.R. (2020) Spin-glass behavior in $Co_3Mn_3(O_2BO_3)_2$ ludwigite with weak disorder. *Phys. Rev. Mater.*, **4**, 094402. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.4.064412>
- Ivanova N.B., Kazak N.V., Knyazev Yu.V., Velikanov D.A., Bezmaternykh L.N., Ovchinnikov S.G., Vasil'ev A.D., Platunov M.S., Bartolomé J., Patrino G.S. (2011) Crystal Structure and Magnetic Anisotropy of Ludwigite $Co_2FeO_2BO_3$. *J. Exp. Theor. Phys.*, **113**(6), 1015-1024. <https://doi.org/10.1134/S1063776111140172>
- Ivanova N.B., Platunov M.S., Knyazev Yu.V., Kazak N.V., Bezmaternykh L.N., Eremin E.V., Vasiliev A.D. (2012) Spin-glass magnetic ordering in $CoMgGaO_2BO_3$ ludwigite. *Low Temp. Phys.*, **38**, 172. <https://doi.org/10.1063/1.3679627>
- Ivanova N.B., Vasil'ev A.D., Velikanov D.A., Kazak N.V., Ovchinnikov S.G., Petrakovski G.A., Rudenko V.V. (2007) Magnetic and Electrical Properties of Cobalt Oxyborate Co_3BO_5 . *Phys. Solid State*, **49**(4), 651-653. <https://doi.org/10.1134/S1063783407040087>
- Konev A.A., Lebedeva V.S., Kashaev A.A., Ushchapovskaya Z.F. (1970) Azoproite – a new mineral of the ludwigite group. *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, **99**(2), 225-231. (In Russ.)
- Krivovichev S.V., Filatov S.K., Semenova T.F. (1998) Types of cationic complexes based on oxocentred tetrahedra $[OM_4]$ in the crystal structures of inorganic com-

- pounds. *Russ. Chem. Rev.*, **67**(2), 137-155 (translated from *Usp. chimii*, **67**(2), 155-174), doi.org/10.1070/RC1998v067n02ABEH000287
- Kumar J., Deepak J.M., Bhattacharyya A., Nair S. (2020) Investigations of the heterometallic ludwigite Ni_2AlBO_5 . *J. Phys.: Condens. Matter.*, **32**, 065601.
- Kumar J., Panja S.N., John D., Bhattacharyya A., Nigam A.K., Nair S. (2017) Reentrant superspin glass state and magnetization steps in the oxyborate Co_2AlBO_5 . *Phys. Rev. B*, **95**, 144409.
- Li H.K., Wang L., Cai G.M., Fan J.J., Fan X., Jin Z.P. (2013) Synthesis and crystal structure of a novel ludwigite borate: Mg_2InBO_5 . *J. Alloy. Comp.*, **575**, 104-108.
- Mariano D.L., Heringer M.A.V., Freitas D.C., Andrade V.M., Saitovitch E.B., Continentino M.A., Ghivelder L., Passamani E.C., Sánchez D.R. (2021) Metamagnetic transitions induced by doping with non-magnetic 4+ ions in ludwigites $\text{Co}_5\text{A}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$ (A = Zr and Hf). *J. Alloy. Comp.*, **890**, 161717.
- Martin C., Maignan A., Guesdon A., Lainé F., Lebedev O.I. (2017) Topochemical Approach for Transition-Metal Exchange Assisted by Copper Extrusion: from Cu_2FeBO_5 to Fe_3BO_5 . *Inorg. Chem.*, **56**(5), 2375-2378.
- Medrano C.P.C., Freitas D.C., Passamani E.C., Pinheiro C.B., Baggio-Saitovitch E., Continentino M.A., Sanchez D.R. (2017) Field-induced metamagnetic transitions and two-dimensional excitations in ludwigite $\text{Co}_{4.76}\text{Al}_{1.24}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. *Phys. Rev. B*, **95**, 214419.
- Medrano C.P.C., Freitas D.C., Sanchez D.R., Pinheiro C.B., Eslava G.G., Ghivelder L., Continentino M.A. (2015) Nonmagnetic ions enhance magnetic order in the ludwigite $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$. *Phys. Rev. B*, **91**, 054402.
- Mir M., Janczak J., Mascarenhas Y.P. (2006) X-ray diffraction single-crystal structure characterization of iron ludwigite from room temperature to 15 K. *J. Appl. Cryst.*, **39**, 42-45.
- Moshkina E.M., Gavrilova T.P., Gilmudinov I.F., Kiiamov A.G., Eremina R.M. (2020) Flux Crystal Growth of Cu_2GaBO_5 and Cu_2AlBO_5 . *J. Cryst. Growth*, **545**, 125723.
- Moshkina E., Ritter C., Eremin E., Sofronova S., Kartashev A., Dubrovskiy A., Bezmaternykh L. (2017) Magnetic structure of Cu_2MnBO_5 ludwigite: thermodynamic, magnetic properties and neutron diffraction study. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **29**, 245801.
- Moshkina E., Sofronova S., Veligzhanin A., Molokeev M., Nazarenko I., Eremin E., Bezmaternykh L. (2016) Magnetism and structure of Ni_2MnBO_5 ludwigite. *J. Magn. Magn. Mat.*, **402**, 69-75.
- Norrestam R., Nielsen K., Sotofte I., Thorup N. (1989) Structural investigation of two synthetic oxyborates: The mixed magnesium-manganese and the pure cobalt ludwigites, $\text{Mg}_{1.93(2)}\text{Mn}_{1.07(2)}\text{O}_2\text{BO}_3$ and $\text{Co}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. *Zeitschrift für Kristallographie*, **189**, 33-41.
- Norrestam R., Dahl S., Bovin J.-O. (1989) The crystal structure of magnesium-aluminium ludwigite, $\text{Mg}_{2.11}\text{Al}_{0.31}\text{Fe}_{0.53}\text{Ti}_{0.05}\text{Sb}_{0.01}\text{BO}_5$, a combined single crystal X-ray and HREM study. *Zeitschrift für Kristallographie*, **187**, 201-211.
- Norrestam R., Kritikos M., Nielsen K., Sotofte I., Thorup N. (1994) Structural Characterizations of Two Synthetic Ni-Ludwigites, and Some Semiempirical EHTB Calculations on the Ludwigite Structure Type. *J. Solid State Chem.*, **111**(2), 217-223.
- Pekov I.V., Vakhrusheva N.V., Zubkova N.V., Yapakskurt V.O., Shelukhina Y.S., Erokhin Y.V., Bulakh M.O., Britvin S.N., Pushcharovsky D.Y. (2021) Savelievaita, IMA 2021-051. *CNMNC Newslett.* 63; *Mineral. Magaz.*, **85**(6), 910-915.
- Popov D.V., Gavrilova T.P., Gilmudinov I.F., Cherosov M.A., Shustov V.A., Moshkina E.M., Bezmaternykh L.N., Eremina R.M. (2021) Magnetic properties of ludwigite $\text{Mn}_{2.25}\text{Co}_{0.75}\text{BO}_5$. *J. Phys. Chem. Solids*, **148**, 109695.
- Sofronova S.N., Eremin E.V., Moshkina E.M., Selyanina A.V., Bondarenko G.N., Shabanov A.V. (2022) Synthesis, structural and magnetic properties of ludwigite $\text{Mn}_{1.32}\text{Ni}_{0.85}\text{Cu}_{0.83}\text{BO}_5$. *Phys. Solid State*, **64**(11), 1743-1749.
- Stenger C.G., Verschoor G.C., Ijdo D.J. (1973) The crystal structure of $\text{Ni}_5\text{TiB}_2\text{O}_{10}$. *Mater. Res. Bull.*, **8**, 1285.
- Tschermak G. (1874) Ludwigit, ein neues Mineral aus dem Banate. *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, **174**(1), 112-122.
- Utzolino A., Bluhm K. (1996) Neue Einsichten zur Stabilisierung des Hulsit-Strukturtyps am Beispiel von $\text{Mn}^{II}\text{Mn}^{III}(\text{BO}_3)_2\text{O}_2$ und $\text{Mn}^{II}\text{SrMn}^{III}(\text{BO}_3)\text{O}$. *Z. Naturforsch.*, **51b**, 1433-1438.

Комбинаторная и алгоритмическая сложность кристаллических структур

Д. А. Банару¹, С. М. Аксенов²

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119334, г. Москва, ул. Косыгина, 19,
e-mail: banaru@geokhi.ru

²Кольский научный центр РАН, 184209, Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14

Поступила в редакцию 02.10.2023 г., принята к печати 13.03.2024 г.

Объект исследования. Числовые индексы, описывающие сложность системы контактов между структурными единицами в кристаллических структурах. **Цель исследования.** Разработка индекса сложности для системы контактов между периодическими структурными единицами на основании индексов, имеющихся для таковой между структурными единицами в островных (молекулярных) структурах. **Материал и методы.** Структурные данные были отобраны из кристаллографических баз данных COD, AMCSO и CSD. Анализ системы контактов в структурах проводили методом полиэдров Вороного – Дирихле (ПВД) в пакете программ ToposPro. **Результаты.** Метод топологического анализа системы контактов в молекулярных кристаллах адаптирован ко всем гетеродесмическим кристаллическим структурам и опробован на структурах соединений нескольких классов. Разработаны целевые индексы сложности. **Выводы.** Сети контактов между периодическими структурными единицами являются низкоразмерными. Обобщенный структурный класс для таких сетей может быть выведен из исходных кристаллоструктурных данных. Алгоритмическая сложность гетеродесмических структур субаддитивна в отличие от супераддитивной комбинаторной сложности. Впервые рассчитано число опорных контактов, отражающее алгоритмическую сложность структуры на соответствующем уровне структурного описания, между периодическими структурными единицами.

Ключевые слова: кристаллическая структура, кристаллографическая орбита, позиция Уайкоффа, комбинаторная сложность, сильная аддитивность

Источник финансирования

Разработка теоретической модели выполнена в рамках госзадания ГЕОХИ РАН. Топологические расчеты поддержаны грантом Российского научного фонда № 20-77-10065

Combinatorial and algorithmic complexity of crystal structures

Darya A. Banaru¹, Sergey M. Aksenov²

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, 19 Kosygin st., Moscow 119334, Russia,
e-mail: banaru@geokhi.ru

²Kola Science Centre, RAS, 14 Fersman st., Apatity, Murmansk region 184209, Russia

Received 02.10.2023, accepted 13.03.2024

Research subject. Numeral indexes describing the complexity of the system of contacts between structural units in crystal structures. **Aim.** Development of a complexity index for the system of contacts between periodic structural units based on the indices available for those between structural units in island (molecular) structures. **Materials and methods.** Structural data were selected from the COD, AMCSO, and CSD crystallographic databases. The system of contacts in the structures was analyzed by the Voronoi–Dirichlet polyhedra (VDP) method in the ToposPro software package. **Results.** The method of topological analysis of the system of contacts in molecular crystals was adapted to all heterodesmic crystal structures and tested on the structures of compounds of several classes. Target complexity indices were developed. **Conclusions.** Networks of contacts between periodic structural units are low-dimensional. A generalized structural class for such networks can be derived from the original crystal structure data. The algorithmic complexity of heterodesmic structures is subadditive, in contrast to superadditive combinatorial complexity. For the first time, the number of bearing contacts was calculated between periodic structural units, reflecting the algorithmic complexity of the structure at the appropriate level of structural description.

Для цитирования: Банару Д.А., Аксенов С.М. (2024) Комбинаторная и алгоритмическая сложность кристаллических структур. *Литосфера*, 24(2), 240–253. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-240-253>

For citation: Banaru D.A., Aksenov S.M. (2024) Combinatorial and algorithmic complexity of crystal structures. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 240–253. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-240-253>

© Д.А. Банару, С.М. Аксенов, 2024

Keywords: *crystal structure, crystallographic orbit, Wyckoff position, combinatorial complexity, strong additivity*

Funding information

The development of the theoretical model was carried out within the framework of the state task of GEOKHI RAS. Topologic calculations were supported by the Russian Science Foundation grant No. 20-77-10065

Acknowledgements

The authors express their gratitude to Prof. N.N. Eremin, a corresponding member of RAS, for his valuable advice, as well as to associate prof. A.M. Banaru for his help in preparing the manuscript.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к изучению сложности кристаллических структур связан в первую очередь с пятым правилом Полинга, которое также называют “правилом экономичности”, или правилом парсимонии, и которое можно сформулировать следующим образом: число разных по конструкции структурных фрагментов стремится к минимуму (Pauling, 1929). Важной вехой в подтверждении обоснованности пятого правила Полинга стала работа А.Р. Оганова и М. Валле (Oganov, Valle, 2009), использовавших в своем методе эволюционного предсказания кристаллических структур в качестве меры простоты кристаллической структуры два особых функционала – степень упорядочения и квазиэнтропию, рассчитанные по интегральным характеристикам позиций атомов. По результатам исследования (Oganov, Valle, 2009) было сделано заключение о том, что “в основном состоянии [соединение] принимает одну из самых простых структур, совместимых с химическим составом соединения. Такие структуры склонны иметь более низкую [свободную] энергию”, а “в структурах с более низкой энергией атомы каждого элемента стремятся занять сходные кристаллографические позиции”. Таким образом, при термодинамическом контроле кристаллизации более простые структуры имеют преимущество перед более сложными.

В обзоре С.В. Кривовичева (Krivovichev, 2017) показано, как много разработано подходов к описанию кристаллических структур в эпоху рентгеновской кристаллографии. Разумеется, все они взаимосвязаны. Среди подходов можно выделить описание структур с помощью плотных либо плотнейших упаковок ионов, представление структур координационными полиэдрами, поиск фундаментальной структурной единицы кристалла, из существования которой следует, в частности, существование обширного класса модулярных структур (Nespolo et al., 2020). Также это графы и тайлинги (Blatov, 2009), которые среди прочих математических характеристик обладают численной величиной сложности. Существуют так называемые алгоритмическая и комбинаторная разновидности струк-

турной сложности. Согласно А. Маккею, алгоритмическая сложность отвечает сложности алгоритма, который может быть использован для генерирования наблюдаемой структуры из неупорядоченного набора атомов (Mackay, 2001). Алгоритмическая сложность взаимосвязана с числом независимых этапов формирования структуры исходя из ее группы симметрии (Lord, Banaru, 2012), в то время как комбинаторная сложность – это величина, показывающая, насколько вообще вероятно наблюдаемая конфигурация точек, занятых атомами в данной структуре.

Вместо атомов можно рассматривать более крупные структурные единицы кристалла. В химии структурные единицы выделяют исходя из более ли менее простых соображений: то, во что превращается кристалл при плавлении либо при растворении в подходящем растворителе, считается первичной структурной единицей, а наиболее прочно связанные агрегаты первичных структурных единиц считаются вторичными структурными единицами. К сожалению, во многих кристаллических структурах простые химические соображения иногда не дают ответ на вопрос, что же является “настоящей” структурной единицей данного кристалла, в связи с чем и возникла потребность в модулярном подходе к описанию структур. В минералогической кристаллографии принята своя классификация структурных единиц (Liebau, 2003). Можно рассматривать сложность как отдельной структурной единицы, так и всего кристалла. При сравнении величин сложности для одинаковых структурных единиц в разных структурах можно получать сведения об относительной устойчивости, а следовательно, и об условиях формирования кристаллических структур.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Источники структурных данных

Исходные кристаллоструктурные данные для рассмотренных в работе структур отбирались по базам данных COD (Gražulis et al., 2012), AMCSO (Downs, Hall-Wallace, 2003) и CSD ver. 5.41 с об-

новлениями (Groom et al., 2016). Структуры с разупорядочением хотя бы одного из неводородных атомов в дальнейший расчет не включали. При отсутствии в структурных данных координат атомов H, ковалентно связанных с X, их позиции добавлялись в Mercury (MacRae et al., 2020) по нормализованным значениям $d(X-H)$.

Топологический анализ

Топологические вычисления, а также расчеты информационных индексов, выполнялись в пакете программ ToposPro (Blatov et al., 2014). При построении сети контактов между структурными единицами учитывались все межатомные контакты с телесными углами $\Omega_{at} \geq 1.5\%$ от 4π стерадиан для атомного полиэдра Вороного – Дирихле (ПВД). Стандартное отклонение телесного угла оценивается как $\sigma(\Omega) \approx 0.5\%$, таким образом, выбранная граница отсекается соответствует значению $3\sigma(\Omega)$ (Blatov et al., 1996). Для классификации сетей использовались топологические базы данных RCSR (O’Keeffe et al., 2008) и TopCryst (Shevchenko et al., 2022).

Аддитивность

Пусть на множестве S задана бинарная операция “ $\times$ ”. Тогда функция f , отображающая S во множество действительных чисел, называется супераддитивной, если

$$f(x \times y) \geq f(x) + f(y), \quad (1)$$

и субаддитивной, если

$$f(x \times y) \leq f(x) + f(y), \quad (2)$$

для любых x и y из S (Gajda, Kominek, 1991). В настоящей работе эти понятия используются в более широком смысле, а именно в отношении непересекающихся подструктур одной кристаллической структуры. В отличие от простой аддитивности, при которой функция целого равна сумме функций его частей, что бывает при полной независимости частей друг от друга, супер- и субаддитивность указывают на определенного типа взаимозависимость частей одного целого.

АЛГОРИТМИЧЕСКАЯ СЛОЖНОСТЬ

Чтобы оценить алгоритмическую сложность структуры, требуется выяснить как минимум две вещи: 1) что является структурной единицей, т. е. относительно чего эта сложность высчитывается; 2) какие орбиты в кристалле заняты выбранными структурными единицами. Решающее значение имеет симметрия занятых орбит. На оба эти вопроса можно дать лаконичный ответ, если записать структурный класс (СК) кристалла по П.М. Зоркому

и В.К. Бельскому (Belsky, Zorky, 1977), который изначально был придуман для удобства описания молекулярных кристаллов, но в настоящее время в обобщенном виде используется для любых кристаллов, не только молекулярных (Banaru et al., 2023a). Понятие обобщенного СК релевантно понятию кристаллов любой размерности, периодичных в любом числе измерений. По сути, алгоритмическая сложность представляет собой минимально допустимое число опорных контактов между структурными единицами для данного СК. Под алгоритмом в таком случае понимается процедура воспроизводства опорных контактов, приводящая к возникновению наблюдаемого СК. Как следует из такого определения, величина алгоритмической сложности подчиняется правилу простой аддитивности, т. е. алгоритмическая сложность на всех уровнях организации структуры равна сумме сложностей на отдельных уровнях организации. У самых простых трехмерных кристаллических структур, где все структурные единицы занимают одну позицию максимальной кратности, число опорных контактов от 2 до 6 включительно, причем 6 – только в группе $Pmmm$ (Banaru, 2009).

У трехмерных гомомолекулярных (состоящих из молекул одного химического сорта) кристаллов наименьшее достаточное число классов эквивалентности опорных контактов $\inf(e'')$ равно (Lord, Banaru, 2012):

$$\inf(e'') = |U_{SG}| + Z'' - 1 - \sum_{i=1}^{Z''} |U_{PG}|, \quad (3)$$

где Z'' – число занятых молекулами орбит; $|U_{SG}|$ – число элементов в минимальном порождающем подмножестве пространственной группы кристалла; $|U_{PG}|$ – число элементов в минимальном порождающем подмножестве точечной группы симметрии (стабилизатора) позиции молекулы за вычетом тех элементов, которые не входят ни в одно из минимальных порождающих подмножеств пространственной группы (непорождающие элементы (Banaru, Shiroky, 2020)). Формула (3) легко модифицируется для любых структур, описываемых группой симметрии в пространстве некоторой размерности.

Приведем пример из нашей недавней работы (Banaru et al., 2023d). Минералов молекулярного строения в природе мало, но они есть, в частности такое строение чаще всего имеют сульфиды мышьяка: реальгар, алакринит, диморфит, узонит и другие минералы. Как видим (табл. 1), перечень структурных классов, встречающихся у молекулярных сульфидов мышьяка, ограничен. Алгоритмическая сложность в последней колонке табл. 1 имеет еще более ограниченное число значений, в данном случае 2 или 3.

Можно показать, что величина $\inf(e'')$ является субаддитивной в отношении уровней организации кристаллической структуры. Если кристаллическая

Таблица 1. Структурные классы молекулярных сульфидов мышьяка

Table 1. Structural classes of molecular arsenic sulfides

СК	Доля от всех гомомолекулярных структур (Banaru et al., 2023b), %	$ U_{SG} $	$\sum_{i=1}^{Z''} U_{PG} $	$\inf(e'')$
$P2_1/m, Z = 2(m)$	0.28	4	1	3
$P2/c, Z = 4(2^2)$	0.05	4	2	3
$P2_1/c, Z = 4(1)$	31.26	3	0	3
$C2/c, Z = 4(2)$	2.38	3	1	2
$Pccn, Z = 8(1)$	0.15	3	0	3
$Pnma, Z = 4(m)$	0.69	3	1	2

структура иерархически разделена на n уровней организации, то:

$$\inf(e'')_{1+2+\dots+n} \leq \inf(e'')_1 + \inf(e'')_2 + \dots + \inf(e'')_n, \quad (4)$$

что удовлетворяет условию (2). Например, двумерные цепочки, относящиеся к СК $pg, Z = 2(1)$, согласно (3), имеют $\inf(e'') = 1$. В то же время эти цепочки могут быть составлены из двух промежуточных структурных единиц – цепочек СК $p1, Z = 1(1)$, связанных действием плоскости скользящего отражения g . В этом случае на каждом из двух уровней организации $\inf(e'')_1 = \inf(e'')_2 = 1$, следовательно, $\inf(e'')_{1+2} < \inf(e'')_1 + \inf(e'')_2$, что является иллюстрацией условия (4).

КОМБИНАТОРНАЯ СЛОЖНОСТЬ

Кривовичевская сложность

С.В. Кривовичев разработал метод (Krivovichev, 2012), позволяющий рассчитывать комбинаторную сложность кристаллов I_G^{str} :

$$I_G^{\text{str}} = -\sum_{i=1}^k p_i \log_2 p_i \text{ бит/атом.} \quad (5)$$

В этом подходе кристаллическая структура является “сообщением”, символы в котором – это атомы, а позиции, занятым символами, соответствующим кристаллографические орбиты, занятые атомами. Вероятность обнаружить некоторый атом на i -й орбите p_i равна отношению кратности этой орбиты v_i , т. е. числа симметрически эквивалентных точек к сумме кратностей всех орбит v :

$$p_i = v_i / v. \quad (6)$$

Расчет дается в пределах одной приведенной (примитивной) ячейки кристаллической структуры. Трансляции фактически не увеличивают количество информации, ведь они повторяют тот же структурный фрагмент во всех направлениях. Если требуется посчитать общее количество информации на приведенную ячейку, то I_G^{str} умножается на v .

Несмотря на лаконичность и красоту, так называемая комбинаторная, или Кривовичевская, сложность имеет некоторые недостатки. Во-первых, у

структур с одинаковым распределением атомов по орбитам значения сложности совпадают, причем так иногда бывает не только среди родственных структур, например у α - и β -кварца, но и среди структур, совсем не похожих друг на друга. Однако для того чтобы индекс сложности мог использоваться для поиска корреляций “структура – свойство” и обладал предсказательной способностью, количество информации у разных структур должно различаться. Во-вторых, если все атомы занимают одну орбиту, то, согласно формуле (5), $I_G^{\text{str}} = -\log_2 1 = 0$ бит информации. В то же время важным достоинством индекса I_G^{str} является взаимосвязь с конфигурационной энтропией кристалла S_{cfg} (Krivovichev, 2016). Однако существует и критический взгляд на появившуюся в последние годы во многих публикациях тенденцию к сближению понятий информационной и термодинамической энтропии. Критика этой тенденции обстоятельно и доказательно изложена в монографии В.С. Урусова (2012).

Германские кристаллографы (Kaußler, Kieslich, 2021) разработали схему расчета комбинаторной сложности для структур, в которых есть разупорядочение либо частичная заселенность. Они предложили при расчете вероятности p_i домножать кратность орбиты на заселенность. Суммирование в таком случае должно проводиться по всем сочетаниям орбит и заселенностей, т. е. по всем частям орбит, которые заселены разными частицами, в том числе вакансиями:

$$I_G^{\text{KK}} = -\sum_t \frac{m_t \cdot \text{occ}_t}{P} \log_2 \frac{m_t \cdot \text{occ}_t}{P}, \quad (7)$$

где каждое t отвечает сочетанию атома некоторого химического элемента (или вакансии) с орбитой пространственной группы, m_t отвечает заселенности, а P – общее число точек на всех занятых орбитах в пределах приведенной ячейки. Попутно авторы (Kaußler, Kieslich, 2021) разработали программный код на языке Python под названием `crystIT`, с помощью которого можно считать большие массивы структурных данных, и использовали его для учета большого числа структур типа перовскита (Hallweger et al., 2022). Эта программа по-

мимо сложности рассчитывает также значение S_{cfg} по способу, изначально предложенному С.В. Кривовичевым (Krivovichev, 2016) для упорядоченных структур, но теперь и для структур, в которых имеется позиционное разупорядочение. Позже было предложено обоснование более корректного способа расчета S_{cfg} для структур с разупорядочением (Krivovichev et al., 2022), поэтому уже в ближайшем будущем можно ожидать корректировки программного расчета этой величины с учетом новых данных.

Расширения Кривовичевской сложности

В. Хорнфек предложил дополнить комбинаторную сложность кристаллической структуры так называемой координационной сложностью H_{coord} , учитывающей число степеней свободы атома в зависимости от симметрии позиции (Hornfeck, 2020). Координационная сложность H_{coord} рассчитывается по формуле, аналогичной выражению (5), при $p_i = a_i / A$, где $a_i \in \{0, 1, 2, 3\}$ – число степеней свободы (арность) i -й занятой орбиты, $A = \sum_i a_i$. По аналогии с H_{coord} обычная Кривовичевская сложность $I_{\text{G}}^{\text{str}}$ была обозначена H_{comb} (комбинаторная сложность), а их взвешенная сумма – H_{conf} (конфигурационная сложность) (Hornfeck, 2020):

$$H_{\text{conf}} = H(v, A) + \frac{v}{v+A} H_{\text{comb}} + \frac{A}{v+A} H_{\text{coord}}, \quad (8)$$

$$H(v, A) = -\frac{M}{v+A} \log_2 \frac{v}{v+A} - \frac{A}{v+A} \log_2 \frac{A}{v+A}. \quad (9)$$

Фактически H_{coord} характеризует распределение поступательных степеней свободы по занятым орбитам. В отличие от простого суммирования информации от двух подсистем внутри одной системы, в выражении (9) используется свойство сильной аддитивности, которое является разновидностью супераддитивности (1): помимо слагаемых, отвечающих двум отдельным подсистемам, в сумму включается дополнительное слагаемое $H(v, A)$, которое учитывает прирост информации за счет смешивания подсистем. Сильная аддитивность необходима для того, чтобы информационный индекс в полной мере удовлетворял алгебраическим свойствам энтропийного функционала (Csiszár, 2008). Это дополнительное слагаемое имеет тот же смысл, что и при сложении информации от подсистем любого другого типа, например молекул в молекулярном ансамбле, где такое слагаемое называют кооперативной энтропией, представляющей собой “эмерджентный параметр, отражающий факт объединения молекул в ансамбль” (Sabirov, 2020).

Величины H_{coord} и, как следствие, H_{conf} потенциально способны различать кристаллические структуры, у которых значения H_{comb} одинаковы, например α - и β -кварц. В структуре α -кварца с группой

$P3_121$ или $P3_221$ атомы Si занимают общую позицию c (стабилизатор 1), атомы О – частную позицию a (стабилизатор 2). Общая позиция тривариантна: атом может менять координаты по трем независимым направлениям без потери симметрии позиции, а позиция на поворотных осях 2 моновариантна, без ущерба для симметрии атом может смещаться лишь в единственном направлении вдоль оси. Следовательно, $A = 3 + 1 = 4$. В структуре β -кварца с группой $P6_222$ или $P6_122$ атомы Si занимают позицию j (стабилизатор 2), атомы О – позицию c (стабилизатор 222). Первая позиция моновариантна, вторая нонвариантна, откуда следует, что $A = 1 + 0 = 1$. Это приводит к различию H_{coord} у α - и β -кварца. Из-за аналогичного различия вариантностей позиций эти величины также различаются у полиморфных модификаций силиката алюминия $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ – силлиманит, андалузит и кинанит (табл. 2).

Аналогичным образом конфигурационная сложность дополняется химической сложностью, что дает общую кристаллохимическую сложность кристаллической структуры H_{crys} (Hornfeck, 2020):

$$H_{\text{crys}} = H(v, A, Z) + \frac{1}{v+A+Z} \times (vH_{\text{comb}} + AH_{\text{coord}} + ZH_{\text{chem}}), \quad (10)$$

$$H(v, A, Z) = -\frac{1}{v+A+Z} \times \left(v \log_2 \frac{v}{v+A+Z} + A \log_2 \frac{A}{v+A+Z} + Z \log_2 \frac{Z}{v+A+Z} \right), \quad (11)$$

где $Z = \sum_i z_i$, а z_i можно определять по-разному. В оригинальной работе (Hornfeck, 2020) в качестве примера приводится расчет, в котором z_i определено как заряд ядра i -го элемента, входящего в состав соединения, однако там же указывается, что можно было бы использовать стехиометрические коэффициенты в формуле соединения, как это сделано в (Siidra et al., 2014).

Правило сильной аддитивности также применялось для сложения сложности молекул и связей между ними в гомомолекулярном кристалле (Banaru et al., 2023b). Если молекулы занимают одну орбиту ($Z'' = 1$), то:

$$H_{\text{mnet}} = H(2N, \text{CN}_{\text{mol}}) + \frac{2N}{2N + \text{CN}_{\text{mol}}} H_{\text{mol}} + \frac{\text{CN}_{\text{mol}}}{2N + \text{CN}_{\text{mol}}} H_{\text{edge}}, \quad (12)$$

$$H(2N, \text{CN}_{\text{mol}}) = -\frac{2N}{2N + \text{CN}_{\text{mol}}} \times \log_2 \frac{2N}{2N + \text{CN}_{\text{mol}}} - \frac{\text{CN}_{\text{mol}}}{2N + \text{CN}_{\text{mol}}} \log_2 \frac{\text{CN}_{\text{mol}}}{2N + \text{CN}_{\text{mol}}}, \quad (13)$$

где N – число атомов в молекуле; CN_{mol} – молекулярное координационное число; H_{mol} – комбинаторная (Кривовичевская) сложность структуры, в дан-

Таблица 2. Комбинаторная и координационная сложности у модификаций SiO_2 и $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, бит/степень свободы

Table 2. Combinatorial and coordinational complexities of SiO_2 and $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ modifications, bit/degree of freedom

Состав	Модификация	M	H_{comb}	A	H_{coord}
SiO_2	α -кварц	9	0.918	4	0.811
SiO_2	β -кварц	9	0.918	1	0
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Силлиманит	32	2.750	13	2.565
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Андалузит	32	2.750	14	2.753
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	Кианит	32	4.000	48	4.000

ном случае совпадающая с комбинаторной сложностью самой молекулы; H_{edge} – комбинаторная (Кривовичевская) сложность центроидов пар контактирующих молекул; H_{mnet} – общая сложность молекулярной кристаллической структуры. При $Z'' > 1$ для корректного расчета в формулах (12), (13) вместо $2N$ используется общее число атомов в приведенной ячейке (M), а вместо CN_{mol} – общее число центроидов пар контактирующих молекул в приведенной ячейке (e). Величина H_{mnet} обладает гораздо большей дискриминационной (различительной) способностью, чем H_{comb} , хотя ее термодинамический смысл остается под вопросом. Сильная аддитивность позволила получить ненулевую величину индекса сложности даже для тех кристаллических структур, в которых все молекулы и все центроиды молекулярных пар занимают по одной орбите, например для структуры $\alpha\text{-N}_2$ (Banaru et al., 2021).

Обобщенная сложность сети контактов

Одномерная сеть контактов

Общая Кривовичевская сложность H_{lay} слоистой кристаллической структуры может быть записана в следующем виде:

$$H_{\text{lay}} = \sum_{j=1}^{L''} \frac{v_j}{\sum_j v_j} H_{\text{lay},j} + H_{L''}, \quad (14)$$

$$H_{L''} = H(v_1, v_2, \dots, v_{L''}) = - \sum_{j=1}^{L''} \frac{v_j}{\sum_j v_j} \log_2 \frac{v_j}{\sum_j v_j}, \quad (15)$$

где v – общее число атомов в приведенной ячейке группы симметрии исходной кристаллической структуры G_3^3 ; v_j – количество атомов, входящих в состав слоев j -го типа, в расчете на приведенную элементарную ячейку; v_{ij} – число атомов, входящих в состав слоев j -го типа и занимающих i -ю кристаллографическую орбиту G_3^3 ; v_j'' – число орбит, занятых атомами, входящих в состав слоев j -го типа; e – число контактов между цепочками в приведенной элементарной ячейке группы G_3^3 . В случае если $v_1 = v_2 = \dots = v_{L''}$, $H_{L''} = \log_2 L''$. Величина $H_{L''}$ (бит/слой) представляет собой дополнительную прибавку к структурной сложности кристалла в результа-

те сложения нескольких источников информации (слоев).

Еще одним источником структурной сложности являются симметрически неэквивалентные межслоевые контакты (пары соседних слоев). Систему межслоевых контактов можно описывать с помощью группы G_1^1 , которая является результатом проекции слоев на направление их укладки. Если в группе G_3^3 кристаллической структуры содержится хотя бы одна ρ -операция симметрии, переводящая верхнюю сторону слоя в нижнюю сторону того же слоя или соседнего, т. е. ревертирующая слой (Đurović, Hybler, 2006), получается одномерная группа $p1m$ (m – отражение в точке), в противном случае – $p1$. Если имеется ρ -операция, которая связывает две стороны одного слоя (λ - ρ -операция), то в группе $p1m$ проекция данного слоя занимает орбиту m , в противном случае – общую орбиту. В результате суммирования сложности системы контактов и Кривовичевской сложности получается следующая величина:

$$H_{\text{layNet}} = \frac{v}{v+e} H_{\text{lay}} + \frac{e}{v+e} H_{\text{edge}} + H(v, e), \quad (16)$$

$$H(v, e) = - \frac{v}{v+e} \log_2 \frac{v}{v+e} - \frac{e}{v+e} \log_2 \frac{e}{v+e}, \quad (17)$$

где $v = \sum_j v_j$. Величины H_{layNet} и $H(v, e)$ выражаются в бит/с.с. (степень свободы).

В табл. 3 приведены результаты расчета сложности по структурным данным, использованным при построении моделей структурных типов гидроксидов щелочных металлов и родственного им гидроксида таллия (Yamnova et al., 2022). Топологический тип слоев, выделенных в структурных типах LiOH и NaOH (oP12), представляет собой простую квадратную сетку (RCSR-рефкод **sql**), в то время как в структурных типах $\alpha\text{-NaOH}$ и $\beta\text{-NaOH}$ квадратные сетки sdвоены (topcryst-рефкод **(4,4) Ia**) и имеют почти вдвое большую топологическую плотность TD_{10} . Сетки в структуре TiOH (topcryst-рефкод **KIb**, точечный символ 4.10^2) менее плотны, чем простая квадратная сетка, однако в отличие от нее являются непланарными (не укладываются на плоскость без пересечения ребер), так же как сетка **(4,4) Ia**. В структуре TiOH имеется 3 симметрически неэквивалентных слоя, один из которых име-

Таблица 3. Топологические характеристики и сложность моделей структурных типов гидроксидов щелочных металлов и таллия, рассчитанные без учета атомов H**Table 3.** Topologic characteristics and complexity of structural type models for alkaline metal and thallium hydroxides computed with no H atoms

Структурный тип	LiOH	α -NaOH	β -NaOH	NaOH (oP12)	TlOH
v	4	4	4	8	16
v''	2	2	2	2	8
e	1	1	1	1	4
e''	1	1	1	1	2
Топологический тип слоев	sql	(4, 4)Ia	(4, 4)Ia	sql	KIb
TD_{10}	221	402	402	221	192
Точечный символ	$4^4.6^2$	$4^8.6^2$	$4^8.6^2$	$4^4.6^2$	4.10^2
$H_{L''}$, бит/слой	0	0	0	0	1.5
H_{lay} , бит/атом	1.0	1.0	1.0	1.0	3.0
H_{edges} , бит/контакт	0	0	0	0	1.0
$H(v, e)$, бит/с.с.	0.722	0.722	0.722	0.503	0.722
H_{layNet} , бит/с.с.	1.522	1.522	1.522	1.391	3.322

ет $H_{lay,1} = 2.0$ бит/атом, а другие – $H_{lay,2} = H_{lay,3} = 1.0$ бит/атом. В связи с этим только в структуре TlOH $H_{L''} \neq 0$ и H_{lay} отличается от $H_{lay,j}$: $H_{L''} = H(2, 1, 1) = 1.5$ бит/слой, $H_{lay}(TlOH) = 2/4 \cdot 2.0 + 1/4 \cdot 1.0 + 1/4 \cdot 1.0 + 1.5 = 3.0$ бит/атом.

Во всех пространственных группах (пр. гр.) модельных структур содержатся ρ -операции симметрии, поэтому межслоевым контактам во всех случаях отвечает одномерная группа $p1m$ (рис. 1a). Во всех структурных типах, за исключением TlOH, все

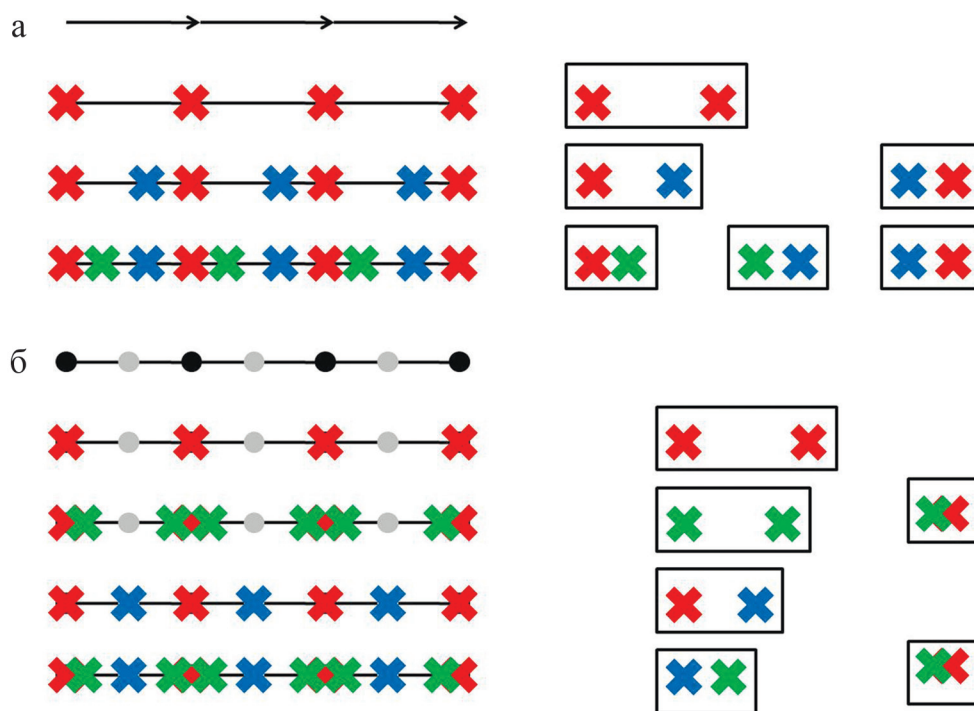


Рис. 1. Слева одномерная группа $p1$ и схемы ее СК (сверху вниз) $p1, Z = 1(1)$; $p1, Z = 2(1^2)$; $p1, Z = 3(1^3)$ (a); одномерная группа $p1m$ и схемы ее структурных классов (сверху вниз) $p1m, Z = 1(m)$; $p1m, Z = 3(1; m)$; $p1m, Z = 2(m^2)$; $p1m, Z = 4(1; m^2)$ (б); справа (в прямоугольниках) показаны контакты, порождающие укладку слоев.

Fig. 1. On the left 1-dimensional group $p1$ and schemes of its SCs (from top to bottom) $p1, Z = 1(1)$; $p1, Z = 2(1^2)$; $p1, Z = 3(1^3)$ (a); 1-dimensional group $p1m$ and schemes of its SCs (from top to bottom) $p1m, Z = 1(m)$; $p1m, Z = 3(1; m)$; $p1m, Z = 2(m^2)$; $p1m, Z = 4(1; m^2)$ (б); on the right (in rectangles) the contacts generating a stacking of layers are shown.

слои эквивалентны и занимают в группе $p1m$ одну частную позицию со стабилизатором m (рис. 16). В этих структурах слои накладываются друг на друга с помощью одного и того же симметрически уникального межслоевого контакта, в связи с чем $H_{\text{edge}} = 0$. Важно, что в структуре CsOH (тип α -NaOH) из-за C -центрировки на приведенную ячейку приходится по одному слою и межслоевому контакту ($e = 1$), а не по два, как в конвенциональной ячейке. В то же время в приведенной ячейке TiOH число слоев и контактов в расчете на конвенциональную ячейку ($e = 4$) не уменьшается по сравнению с C -центрированной конвенциональной ячейкой, потому что центрированная грань параллельна слоям. В структуре TiOH слоям, через которые проходят кристаллографические винтовые и поворотные оси, в группе $p1m$ отвечают две позиции m , в то время как слоям, через которые проходят оси псевдосимметрии, отвечает одна общая позиция. Число уникальных межслоевых контактов в

этой структуре равно 2, $H_{\text{edge}} = 1.0$ бит/контакт. Общая сложность структуры TiOH, рассчитанная по формуле (16) с учетом $v = 16$, $e = 4$ (см. табл. 3) $H_{\text{layNet}} = 16/20 \cdot 3.0 + 4/20 \cdot 1.0 + H(16, 4) = 2.4 + 0.2 + 0.722 = 3.322$ бит/с.с. У остальных структур, кроме NaOH (oP12), $H_{\text{layNet}} = 1.522$ бит/с.с. Следовательно, структура TiOH имеет наибольшую сложность слоев, межслоевых контактов и общую шэнноновскую сложность среди рассмотренных слоистых структур. Позиционное усложнение структуры TiOH по сравнению со структурой гидроксидов щелочных металлов, как было отмечено О. Сийдрой (Siidra et al., 2010), проистекает из наличия у катиона Ti^{+} стереохимически активной неподеленной пары (SALEP), что характерно и для катионов и других тяжелых элементов главных групп Периодической системы Д.И. Менделеева, таких как Pb^{2+} и Bi^{3+} .

У слоистых структур сульфидов мышьяка дуранузита, аурипигмента и AsS (рис. 2) имеются

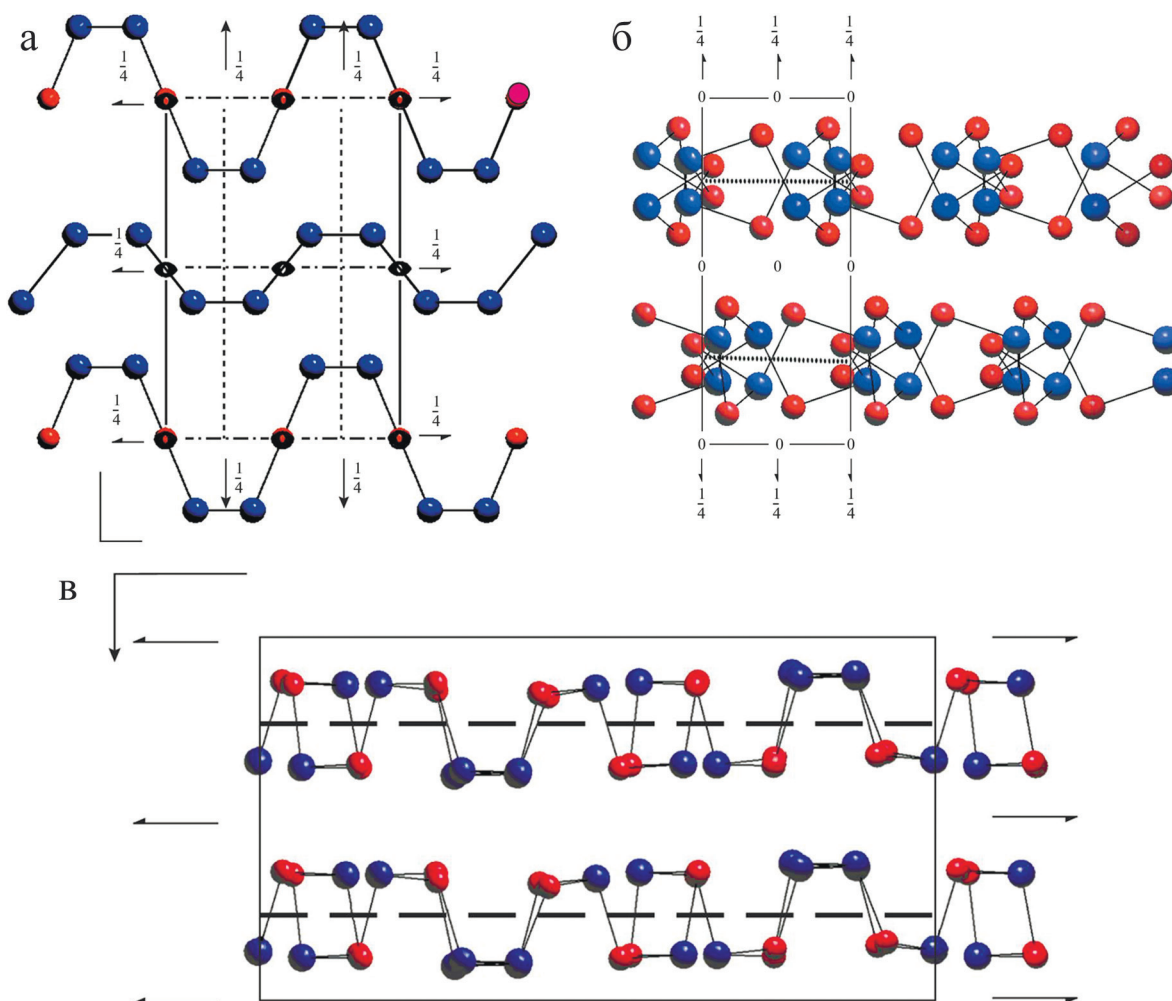


Рис. 2. Слои в структуре дуранузита, вид вдоль X (а); аурипигмента, вид вдоль Z (б); AsS, вид вдоль Y (в).

Fig. 2. The layers in the structures of duranusite, view along X (a); orpiment, view along Z (b); AsS, view along Y (c).

Таблица 4. Сложность слоистых структур As_xS_y Table 4. The complexity of layered structures As_xS_y

Структура	Пр. гр.	ν	e	$H(\nu, e)$, бит/с.с.	H_L , бит/атом	H_{lay} , бит/атом	H_{layNet} , бит/с.с.
As_4S	$Pmna$	10	2	0.650	0.971	1.522	1.918
As_2S_3	$P2_1/c$	20	2	0.439	0	2.322	2.550
AsS	$Pca2_1$	64	2	0.196	0	4.000	4.075

λ -р-операции, вследствие чего контакты между слоями описываются СК $p1m$, $Z = 1(m)$ (аурипигмент и AsS) и $p1m$, $Z = 2(m^2)$ (дуранузит). Межслоевые контакты в обоих классах симметрически эквивалентны ($e'' = 0$), следовательно, $H_{edge} = 0$.

Результаты расчета других вкладов в сложность структуры приведены в табл. 4. Неэквивалентные слои содержатся только в структуре дуранузита. Слой $(As)_{ss}$, гомеоморфный слоям в структуре черного фосфора, содержит только эквивалентные атомы (As_2), $H_{lay,1}(As_4S) = 0$. Другой слой имеет состав As_2S и содержит два сорта атомов ($As1$ и $S1$), $H_{lay,2}(As_4S) = H(2, 1) = 0.918$ бит/атом. $H_L = H(2, 3) = 0.971$ бит/атом, поэтому, согласно формуле (16), $H_{lay}(As_4S) = 0 + 3/5 \cdot 0.918 + 0.971 = 1.522$ бит/атом.

Из-за большого соотношения ν/e относительный вклад H_{lay} в H_{layNet} для дуранузита, аурипигмента и AsS составляет соответственно 66, 83 и 95% соответственно, в то же время для молекулярных сульфидов мышьяка этот показатель не превышал 50% (среднее 39.7%, SD = 4.5%). Таким образом, сложность слоистых кристаллических структур в отличие от молекулярных определяется главным образом Кривовичевской сложностью.

Двумерная сеть контактов

При замене молекул на бесконечные цепочки система контактов между ними снова описывается не федоровской группой G_3^3 , а плоской группой G_2^2 , сами цепочки при этом описываются субпериодическими группами G_1^3 . Группа G_2^2 является результатом проекцирования цепочек на плоское сечение кристаллической структуры. Алгоритм расчета структурной сложности (14)–(17), использованный для слоистых структур, применим и к цепочечным структурам с учетом изменения размерности структурного мотива и при формальной замене символов $L'' \rightarrow C''$, “lay” $\rightarrow$ “cha”, “layNet” $\rightarrow$ “chaNet”. При этом

$$H_{chaNet} = H(\nu, e) + \frac{\nu}{\nu + e} H_{cha} + \frac{e}{\nu + e} H_{edge}, \quad (18)$$

$$H(\nu, e) = -\frac{\nu}{\nu + e} \log_2 \frac{\nu}{\nu + e} - \frac{e}{\nu + e} \log_2 \frac{e}{\nu + e}, \quad (19)$$

$$H_{cha,j} = -\sum_{i=1}^{\nu_j''} \frac{\nu_{ij}}{\nu_j} \cdot \log_2 \frac{\nu_{ij}}{\nu_j}, \quad (20)$$

$$H_{cha} = \sum_{j=1}^{C''} \frac{\nu_j}{\sum_j \nu_j} H_{cha,j} + H_{C''}, \quad (21)$$

$$H_{C''} = H(\nu_1, \nu_2, \dots, \nu_{C''}). \quad (22)$$

Структура AsS_2 в оригинальной статье со структурными данными (Bolotina et al., 2014) трактовалась как слоистая, хотя и с указанием на то, что слои в этой структуре “состоят из отдельных слабо связанных зигзагообразных колонок, которые протягиваются вдоль диагоналей в плоскости слоя”. Такая трактовка была удобна для сравнения структур AsS_2 и AsS , поскольку характер строения второй из них – слоистый. Вместе с тем факт цепочечного строения AsS_2 остается бесспорным, что подтверждает топологический анализ структуры (рис. 3а). Структура содержит симметрически эквивалентные цепочки AsS_2 ($H_{C''} = 0$), контакты между которыми относительно группы pg (рис. 3б) распадаются на три класса эквивалентности, так как их середины на плоскости занимают три позиции (a^3). Отсюда следует, что $H_{edge} = H(2, 2, 2) = 1.585$ бит/контакт. $H_{cha} = 3.585$ бит/атом, $H(\nu, e) = H(24, 6) = 0.723$ бит/с.с., $H_{chaNet} = 24/30 \cdot 3.585 + 6/30 \cdot 1.585 + 0.723 = 3.908$ (бит/с.с.), $H_{chaNet,tot} = 30 \cdot 3.908 = 117.24$ бит/эл. яч.

В качестве еще одного примера рассмотрим ромбическую структуру α - $PdCl_2$ (Evers et al., 2010), кристаллизующуюся в пространственной группе $Pnnm$ и состоящую из цепочек, параллельных $[001]$ (рис. 4а). В (Evers et al., 2010) обсуждаются изменения кристаллической структуры при изменении температуры монокристаллического образца в широком интервале температур, но геометрические параметры цепочки при этом меняются незначительно. Даже при переходе α - $PdCl_2$ в δ -фазу при 504°C цепочки сохраняются, изменяется только их взаимное расположение.

В структуре α - $PdCl_2$ все атомы Pd занимают одну позицию a со стабилизатором $2/m$, все атомы Cl – одну позицию g со стабилизатором m . Таким образом, если в качестве структурных единиц выбирать атомы, то структура относится к СК $Pnnm$, $Z = 6(2/m; m)$. Слабо связанные друг с другом параллельные цепочки сохраняют поступательную степень свободы вдоль своего направления, реализация которой никак не препятствует формированию эквивалентных межцепочечных контактов. Подстройка цепочек друг под друга в вертикальном

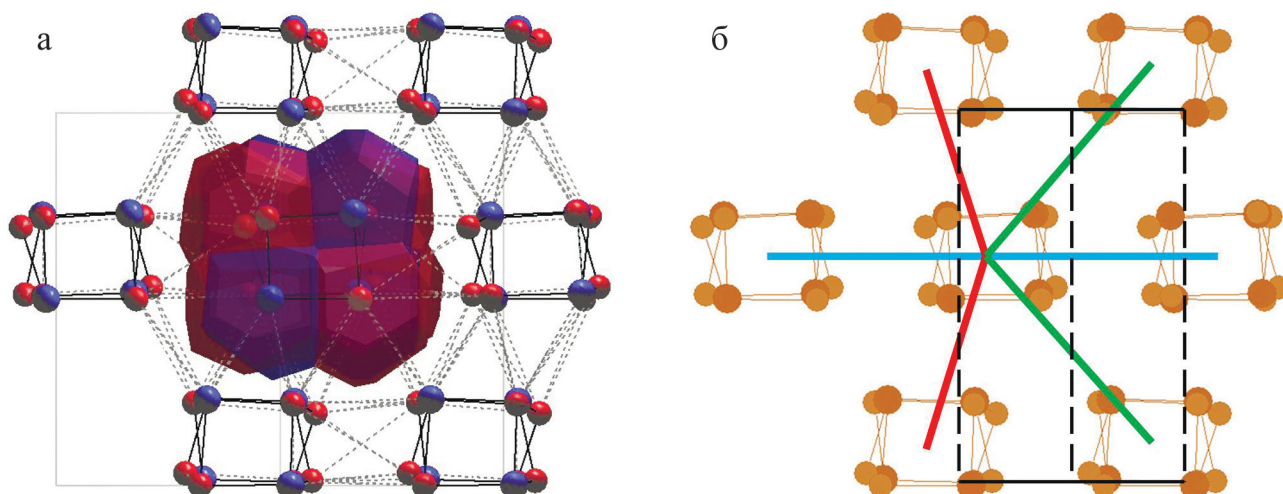


Рис. 3. Цепочечный ПВД и координационное окружение цепочки в структуре AsS_2 (а) и плоская группа межцепочечных контактов pg (б), вид вдоль $[101]$.

Тонкими штриховыми линиями обозначены межатомные ван-дер-ваальсовы контакты, жирными цветными линиями – симметрически неэквивалентные контакты цепочек.

Fig. 3. VDP of the chain and its coordination sphere in the structure of AsS_2 (a) and the plane group of interchain contacts pg (б), view along $[101]$.

Thin dotted lines denote van der Waals interatomic contacts. Thick colored lines denote symmetrically nonequivalent contacts of chains.

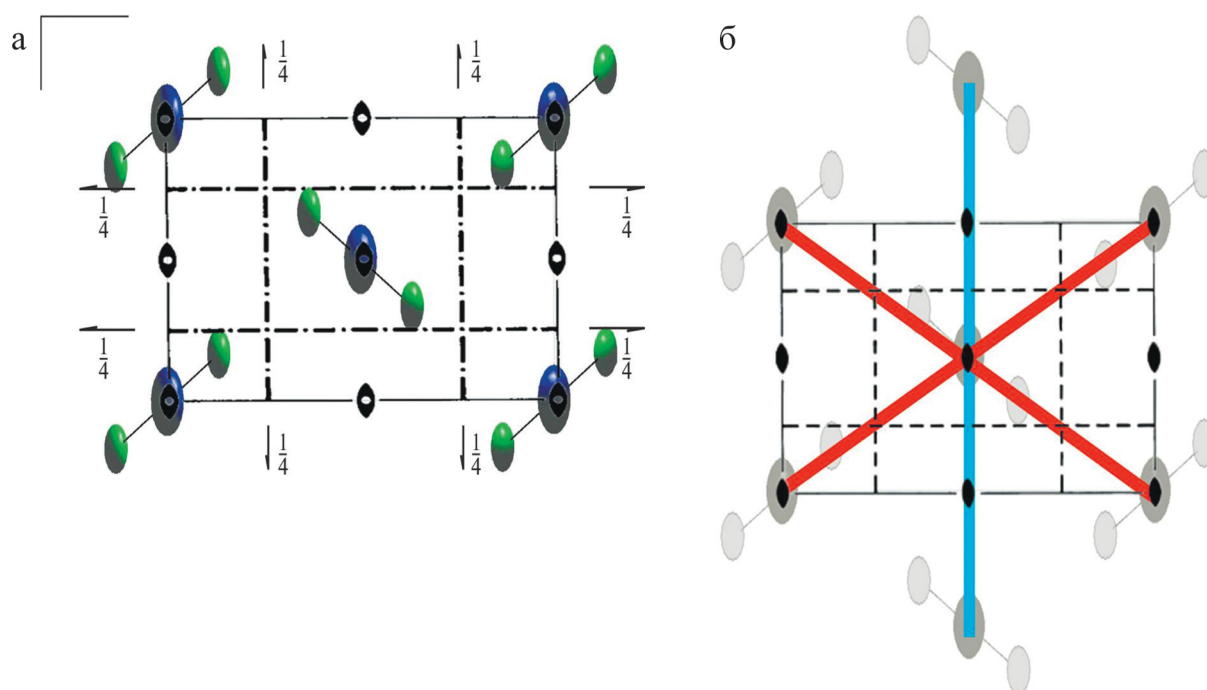


Рис. 4. Кристаллическая структура PdCl_2 , схема проекции вдоль $[001]$ (а); группа симметрии контактов цепочек PdCl_2 (б).

Жирными цветными линиями обозначены симметрически неэквивалентные контакты цепочек.

Fig. 4. Crystal structure of PdCl_2 , projection scheme along $[001]$ (a), and the symmetry group of chains PdCl_2 (б).

Thick colored lines denote symmetrically nonequivalent contacts of chains.

направлении для минимизации общей энергии структуры не меняет матрицу вращения (собственного либо несобственного), но влияет на величину сдвига в составе операции симметрии, преобразующей цепочки друг в друга. При построении двумерной проекции все вертикальные сдвиги исчезают, но сохраняются сдвиги в горизонтальном направлении. Таким образом, в структуре α -PdCl₂ плоскости n при проецировании превращаются в плоскости скользящего отражения с горизонтальным сдвигом (см. рис. 4б).

В отличие от G_3^3 группа G_2^2 не должна содержать операций симметрии, ревертирующих цепочку (аналоги p -операций в слоистых структурах (Đurović, Hybler, 2006)), поэтому соответствующие им несобственные вращения в G_2^2 могут заменяться на собственные, и наоборот. Так, центр инверсии всегда заменяется на вертикальную поворотную ось 2, горизонтально расположенная ось 2 – на вертикальную плоскость m и т. д. В результате таких преобразований в структуре α -PdCl₂ двумерный СК $p2gg$, $Z = 2(2)$, где стабилизатор 2 отбрасывает позиции проекций цепочек. Очевидно, что классы эквивалентности контактов между цепочками в группах G_3^3 и G_2^2 совпадают. Проекция контактирующих цепочек можно соединить ребрами и получить сеть определенного топологического типа. Число классов эквивалентности ребер сети обусловлено количеством орбит группы G_2^2 , занятых серединами ребер. В структуре α -PdCl₂ таких классов эквивалентности два (см. рис. 4б), несмотря на то что идеализированная сеть того же типа **hxl** (O’Keeffe et al., 2008) (плотнейший шаровой слой) имеет всего один сорт ребер. Согласно формуле (3), в структуре α -PdCl₂ $\inf(e'') = 2 + 1 - 1 - 1 = 1$, т. е. цепочки можно соединить в односвязную сеть посредством лишь одного симметрически уникального контакта (на рис. 4б этот контакт соответствует действию плоскости g), и такая сеть относится к типу **sql** (плотный шаровой слой). Следовательно, СК $p2gg$, $Z = 2(2)$ является одним из СК с единственным опорным контактом параллельных цепочек. Все возможные СК данного типа были выведены в недавней работе (Banaru et al., 2023c).

ВЫВОДЫ

1. Метод топологического анализа сетей контактов в молекулярных кристаллах адаптирован ко всем гетеродесмическим кристаллическим структурам и опробован на структурах соединений разных классов. Разработаны целевые индексы сложности.

2. Сети контактов между периодическими структурными единицами являются низкоразмерными. Обобщенный структурный класс для таких сетей может быть выведен из исходных кристаллоструктурных данных.

3. Алгоритмическая сложность гетеродесмических структур субаддитивна в отличие от супераддитивной комбинаторной сложности.

4. Впервые рассчитано число опорных контактов, отражающее алгоритмическую сложность структуры на соответствующем уровне структурного описания, между периодическими структурными единицами.

Благодарности

Авторы выражают благодарность чл.-корр. РАН проф. Н.Н. Еремину за ценные советы, а также доценту А.М. Банару за помощь в подготовке рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Урусов В.С. (2012) Симметрия-диссимметрия в эволюции Мира: от рождения Вселенной до развития жизни на Земле. М.: URSS, 258 с.
- Banaru A.M. (2009) Critical coordination number in homomolecular crystals. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, **64**(2), 80–82. <https://doi.org/10.3103/S0027131409020023>
- Banaru A.M., Shiroky V.R. (2020) A minimal generating set of cubic Fedorov groups. *Cryst. Rep.*, **65**(3), 417–421. <https://doi.org/10.1134/S1063774520030050>
- Banaru A.M., Aksenov S.M., Krivovichev S.V. (2021) Complexity parameters for molecular solids. *Symmetry*, **13**(8), 1399. <https://doi.org/10.3390/sym13081399>
- Banaru A.M., Banaru D.A., Aksenov S.M. (2023a) Groupoid of intermolecular contacts and its fuzzy Cayley graph. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, **78**(3), 103–113. <https://doi.org/10.3103/S0027131423030033>
- Banaru A.M., Banaru D.A., Zasurskaya L.A., Aksenov S.M. (2023b) Belsky–Zorky structural classes in homomolecular crystals: general statistics until 2022. *J. Struct. Chem.*, **64**(1), 46–57. <https://doi.org/10.1134/S002247662301002X>
- Banaru D.A., Aksenov S.M., Banaru A.M., Potekhin K.A. (2023c) Structural classes with a sole bearing contact of chained structural units. *Cryst. Rep.*, **68**(4), 546–565. <https://doi.org/10.1134/S1063774523600333>
- Banaru D.A., Aksenov S.M., Yamnova N.A., Banaru A.M. (2023d) Structural complexity of molecular, chain, and layered crystal structures of natural and synthetic arsenic sulfides. *Cryst. Rep.*, **68**(2), 223–236. <https://doi.org/10.1134/S1063774523020037>
- Belsky V.K., Zorky P.M. (1977) Distribution of homomolecular crystals by chiral types and structural classes. *Acta Cryst.*, **A33**, 1004–1006. <https://doi.org/10.1107/S0567739477002393>
- Blatov V.A. (2009) Methods for topological analysis of atomic nets. *J. Struct. Chem.*, **50**(1), 160–167. <https://doi.org/10.1007/s10947-009-0204-y>
- Blatov V.A., Pogildyakova L.V., Serezhkin V.N. (1996) Environment of potassium ions in oxygen-containing compounds. *Dokl. Chemistry*, **351**(1–3), 305–308.
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. (2014) Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Crystal Growth Des.*, **14**(7), 3576–3586. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>
- Bolotina N.B., Brazhkin V.V., Dyuzheva T.I., Katayama Y.,

- Kulikova L.F., Lityagina L.V., Nikolaev N.A. (2014) High-pressure polymorphism of As_2S_3 and new AsS_2 modification with layered structure. *JETP Lett.*, **98**(9), 539-543. <https://doi.org/10.1134/S0021364013220025>
- Csiszár I. (2008) Axiomatic Characterizations of Information Measures. *Entropy*, **10**, 261-273. <https://doi.org/10.3390/e10030261>
- Downs R.T., Hall-Wallace M. (2003) The American Mineralogist crystal structure database. *Amer. Miner.*, **88**(1), 247-250.
- Đurovič S., Hybler J. (2006) OD structures in crystallography – basic concepts and suggestions for practice. *Z. Krist. – Crystalline Materials*, **221**(1), 63-76. <https://doi.org/10.1524/zkri.2006.221.1.63>
- Evers J., Beck W., Göbel M., Jakob S., Mayer P., Oehlinger G., Rotter M., Klapötke T.M. (2010) The structures of $\delta\text{-PdCl}_2$ and $\gamma\text{-PdCl}_2$: phases with negative thermal expansion in one direction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**(33), 5677-5682. <https://doi.org/10.1002/anie.201000680>
- Gajda Z., Kominek Z. (1991) On separation theorems for subadditive and superadditive functionals. *Studia Mathematica*, **100**(1), 25-38.
- Gražulis S., Daškevič A., Merkys A., Chateigner D., Lutterotti L., Quirós M., Serebryanaya N.R., Moeck P., Downs R.T., Le Bail A. (2012) Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Res.*, **40**(D1), D420-D427. <https://doi.org/10.1093/nar/gkr900>
- Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. (2016) The Cambridge Structural Database. *Acta Cryst.*, **B72**(2), 171-179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
- Hallweger S.A., Kaußler C., Kieslich G. (2022) The structural complexity of perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**(16), 9196-9202. <https://doi.org/10.1039/D2CP01123A>
- Hornfeck W. (2020) On an extension of Krivovichev's complexity measures. *Acta Cryst.*, **A76**, 534-548. <https://doi.org/10.1107/S2053273320006634>
- Kaußler C., Kieslich G. (2021) CrystIT: complexity and configurational entropy of crystal structures via information theory. *J. Appl. Cryst.*, **54**(1), 306-316. <https://doi.org/10.1107/S1600576720016386>
- Krivovichev S.V. (2012) Topological complexity of crystal structures: quantitative approach. *Acta Cryst.*, **A68**, 393-398. <https://doi.org/10.1107/S0108767312012044>
- Krivovichev S.V. (2016) Structural complexity and configurational entropy of crystals. *Acta Cryst.*, **B72**(2), 274-276. <https://doi.org/10.1107/s205252061501906x>
- Krivovichev S.V. (2017) Structure description, interpretation and classification in mineralogical crystallography. *Cryst. Rev.*, **23**(1), 2-71. <https://doi.org/10.1080/0889311X.2016.1220002>
- Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksenov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L., Ismagilova R.M., Korniyakov I.V., Kuporev I.V., Morrison S., Panikorovskii T., Starova G.L. (2022) Structural and chemical complexity of minerals: an update. *Min. Mag.*, **86**(2), 183-204. <https://doi.org/10.1180/mgm.2022.23>
- Liebau F. (2003) Ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: definitions of terms, formula notation, and systematic classification. *Microporous Mesoporous Mat.*, **58**(1), 15-72. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00546-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00546-2)
- Lord E.A., Banaru A.M. (2012) Number of generating elements in space group of a crystal. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, **67**(2), 50-58. <https://doi.org/10.3103/S0027131412020034>
- Mackay A.L. (2001) On complexity. *Cryst. Rep.*, **46**(4), 524-526. <https://doi.org/10.1134/1.1387117>
- MacRae C.F., Sovago I., Cottrell S.J., Galek P.T.A., McCabe P., Pidcock E., Platings M., Shields G.P., Stevens J.S., Towler M., Wood P.A. (2020) Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Cryst.*, **53**, 226-235. <https://doi.org/10.1107/S1600576719014092>
- Nespolo M., Souvignier B., Stöger B. (2020) Groupoid description of modular structures. *Acta Cryst.*, **A76**(3), 334-344. <https://doi.org/10.1107/S2053273320000650>
- O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. (2008) The reticular chemistry structure resource (RCSR). Database of, and symbols for, crystal nets. *Acc. Chem. Res.*, **41**(12), 1782-1789. <https://doi.org/10.1021/ar800124u>
- Oganov A.R., Valle M. (2009) How to quantify energy landscapes of solids. *J. Chem. Phys.*, **130**(10), 104504. <https://doi.org/10.1063/1.3079326>
- Pauling L. (1929) The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **51**(4), 1010-1026. <https://doi.org/10.1021/ja01379a006>
- Sabirov D.S. (2020) Information entropy of mixing molecules and its application to molecular ensembles and chemical reactions. *Comput. Theor. Chem.*, **1187**(July), 112933. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112933>
- Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Y., Blatov V.A. (2022). Topological representations of crystal structures: generation, analysis and implementation in the TopCryst system. *Sci. Techn. Advanced Mat.: Methods*, **2**(1), 250-265. <https://doi.org/10.1080/27660400.2022.2088041>
- Siidra O.I., Britvin S.N., Krivovichev S.V., Depmeier W. (2010) Polytypism of layered alkaline hydroxides: crystal structure of TlOH . *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **636**(3-4), 595-599. <https://doi.org/10.1002/zaac.200900367>
- Siidra O.I., Zenko D.S., Krivovichev S.V. (2014) Structural complexity of lead silicates: crystal structure of $\text{Pb}_{21}[\text{Si}_7\text{O}_{22}]_2[\text{Si}_4\text{O}_{13}]$ and its comparison to hyttsjöite. *Amer. Miner.*, **99**, 817-823.
- Yamnova N.A., Banaru D.A., Banaru A.M., Aksenov S.M. (2022) Comparative crystal chemistry, symmetry features, and structural complexity of LiOH , NaOH , RbOH , CsOH , and TlOH hydroxides. *J. Struct. Chem.*, **63**(12), 2054-2067. <https://doi.org/10.1134/S0022476622120174>

REFERENCES

- Banaru A.M. (2009) Critical coordination number in homomolecular crystals. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, **64**(2), 80-82. <https://doi.org/10.3103/S0027131409020023>
- Banaru A.M., Shiroky V.R. (2020) A minimal generating set of cubic Fedorov groups. *Cryst. Rep.*, **65**(3), 417-421. <https://doi.org/10.1134/S1063774520030050>
- Banaru A.M., Aksenov S.M., Krivovichev S.V. (2021) Complexity parameters for molecular solids. *Symmetry*, **13**(8), 1399. <https://doi.org/10.3390/sym13081399>

- Banaru A.M., Banaru D.A., Aksekov S.M. (2023a) Groupoid of intermolecular contacts and its fuzzy Cayley graph. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, **78**(3), 103-113. <https://doi.org/10.3103/S0027131423030033>
- Banaru A.M., Banaru D.A., Zasurskaya L.A., Aksekov S.M. (2023b) Belsky–Zorky structural classes in homomolecular crystals: general statistics until 2022. *J. Struct. Chem.*, **64**(1), 46-57. <https://doi.org/10.1134/S002247662301002X>
- Banaru D.A., Aksekov S.M., Banaru A.M., Potekhin K.A. (2023c) Structural classes with a sole bearing contact of chained structural units. *Cryst. Rep.*, **68**(4), 546-565. <https://doi.org/10.1134/S1063774523600333>
- Banaru D.A., Aksekov S.M., Yamnova N.A., Banaru A.M. (2023d) Structural complexity of molecular, chain, and layered crystal structures of natural and synthetic arsenic sulfides. *Cryst. Rep.*, **68**(2), 223-236. <https://doi.org/10.1134/S1063774523020037>
- Belsky V.K., Zorky P.M. (1977) Distribution of homomolecular crystals by chiral types and structural classes. *Acta Cryst.*, **A33**, 1004-1006. <https://doi.org/10.1107/S0567739477002393>
- Blatov V.A. (2009) Methods for topological analysis of atomic nets. *J. Struct. Chem.*, **50**(1), 160-167. <https://doi.org/10.1007/s10947-009-0204-y>
- Blatov V.A., Pogilydyakova L.V., Serezhkin V.N. (1996) Environment of potassium ions in oxygen-containing compounds. *Dokl. Chemistry*, **351**(1-3), 305-308.
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. (2014) Applied topological analysis of crystal structures with the program package ToposPro. *Crystal Growth Des.*, **14**(7), 3576-3586. <https://doi.org/10.1021/cg500498k>
- Bolotina N.B., Brazhkin V.V., Dyuzheva T.I., Katayama Y., Kulikova L.F., Lityagina L.V., Nikolaev N.A. (2014) High-pressure polymorphism of As₂S₃ and new AsS₂ modification with layered structure. *JETP Lett.*, **98**(9), 539-543. <https://doi.org/10.1134/S0021364013220025>
- Csiszár I. (2008) Axiomatic Characterizations of Information Measures. *Entropy*, **10**, 261-273. <https://doi.org/10.3390/e10030261>
- Downs R.T., Hall-Wallace M. (2003) The American Mineralogist crystal structure database. *Amer. Miner.*, **88**(1), 247-250.
- Đurovič S., Hybler J. (2006) OD structures in crystallography – basic concepts and suggestions for practice. *Z. Krist. – Crystalline Materials*, **221**(1), 63-76. <https://doi.org/10.1524/zkri.2006.221.1.63>
- Evers J., Beck W., Göbel M., Jakob S., Mayer P., Oehlinger G., Rotter M., Klapötke T.M. (2010) The structures of δ -PdCl₂ and γ -PdCl₂: phases with negative thermal expansion in one direction. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**(33), 5677-5682. <https://doi.org/10.1002/anie.201000680>
- Gajda Z., Kominek Z. (1991) On separation theorems for subadditive and superadditive functionals. *Studia Mathematica*, **100**(1), 25-38.
- Gražulis S., Daškevič A., Merkys A., Chateigner D., Luterotti L., Quirós M., Serebryanaya N.R., Moeck P., Downs R.T., Le Bail A. (2012) Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration. *Nucleic Acids Res.*, **40**(D1), D420-D427. <https://doi.org/10.1093/nar/gkr900>
- Groom C.R., Bruno I.J., Lightfoot M.P., Ward S.C. (2016) The Cambridge Structural Database. *Acta Cryst.*, **B72**(2), 171-179. <https://doi.org/10.1107/S2052520616003954>
- Hallweger S.A., Kaußler C., Kieslich G. (2022) The structural complexity of perovskites. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**(16), 9196-9202. <https://doi.org/10.1039/D2CP01123A>
- Hornfeck W. (2020) On an extension of Krivovichev's complexity measures. *Acta Cryst.*, **A76**, 534-548. <https://doi.org/10.1107/S2053273320006634>
- Kaußler C., Kieslich G. (2021) CrystIT: complexity and configurational entropy of crystal structures via information theory. *J. Appl. Cryst.*, **54**(1), 306-316. <https://doi.org/10.1107/S1600576720016386>
- Krivovichev S.V. (2012) Topological complexity of crystal structures: quantitative approach. *Acta Cryst.*, **A68**, 393-398. <https://doi.org/10.1107/S0108767312012044>
- Krivovichev S.V. (2016) Structural complexity and configurational entropy of crystals. *Acta Cryst.*, **B72**(2), 274-276. <https://doi.org/10.1107/s205252061501906x>
- Krivovichev S.V. (2017) Structure description, interpretation and classification in mineralogical crystallography. *Cryst. Rev.*, **23**(1), 2-71. <https://doi.org/10.1080/0889311X.2016.1220002>
- Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksekov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L., Ismagilova R.M., Korniyakov I.V., Kuporev I.V., Morrison S., Panikorovskii T., Starova G.L. (2022) Structural and chemical complexity of minerals: an update. *Min. Mag.*, **86**(2), 183-204. <https://doi.org/10.1180/mgm.2022.23>
- Liebau F. (2003) Ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts: definitions of terms, formula notation, and systematic classification. *Microporous Mesoporous Mat.*, **58**(1), 15-72. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00546-2](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00546-2)
- Lord E.A., Banaru A.M. (2012) Number of generating elements in space group of a crystal. *Moscow Univ. Chem. Bull.*, **67**(2), 50-58. <https://doi.org/10.3103/S0027131412020034>
- Mackay A.L. (2001) On complexity. *Cryst. Rep.*, **46**(4), 524-526. <https://doi.org/10.1134/1.1387117>
- MacRae C.F., Sovago I., Cottrell S.J., Galek P.T.A., McCabe P., Pidcock E., Platings M., Shields G.P., Stevens J.S., Towler M., Wood P.A. (2020) Mercury 4.0: from visualization to analysis, design and prediction. *J. Appl. Cryst.*, **53**, 226-235. <https://doi.org/10.1107/S1600576719014092>
- Nespolo M., Souvignier B., Stöger B. (2020) Groupoid description of modular structures. *Acta Cryst.*, **A76**(3), 334-344. <https://doi.org/10.1107/S2053273320000650>
- O'Keeffe M., Peskov M.A., Ramsden S.J., Yaghi O.M. (2008) The reticular chemistry structure resource (RCSR). Database of, and symbols for, crystal nets. *Acc. Chem. Res.*, **41**(12), 1782-1789. <https://doi.org/10.1021/ar800124u>
- Oganov A.R., Valle M. (2009) How to quantify energy landscapes of solids. *J. Chem. Phys.*, **130**(10), 104504. <https://doi.org/10.1063/1.3079326>
- Pauling L. (1929) The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Am. Chem. Soc.*, **51**(4), 1010-1026. <https://doi.org/10.1021/ja01379a006>
- Sabirov D.S. (2020) Information entropy of mixing molecules and its application to molecular ensembles and

- chemical reactions. *Comput. Theor. Chem.*, **1187**(July), 112933. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2020.112933>
- Shevchenko A.P., Shabalin A.A., Karpukhin I.Y., Blatov V.A. (2022). Topological representations of crystal structures: generation, analysis and implementation in the TopCryst system. *Sci. Techn. Advanced Mat.: Methods*, **2**(1), 250-265. <https://doi.org/10.1080/27660400.2022.2088041>
- Siidra O.I., Britvin S.N., Krivovichev S.V., Depmeier W. (2010) Polytypism of layered alkaline hydroxides: crystal structure of TlOH. *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **636**(3-4), 595-599. <https://doi.org/10.1002/zaac.200900367>
- Siidra O.I., Zenko D.S., Krivovichev S.V. (2014) Structural complexity of lead silicates: crystal structure of $Pb_{21}[Si_7O_{22}]_2[Si_4O_{13}]$ and its comparison to hyttsjöite. *Amer. Miner.*, **99**, 817-823.
- Urusov V.S. (2012) Symmetry-dissymmetry in the evolution of the World: from the birth of the Universe to the development of life on Earth. Moscow, URSS, 258 p. (In Russ.)
- Yamnova N.A., Banaru D.A., Banaru A.M., Akse-
nov S.M. (2022) Comparative crystal chemistry, symmetry features, and structural complexity of LiOH, NaOH, RbOH, CsOH, and TlOH hydroxides. *J. Struct. Chem.*, **63**(12), 2054-2067. <https://doi.org/10.1134/S0022476622120174>

Отрицательное термическое расширение β -Rb₂SO₄

А. П. Шаблинский¹, С. В. Демина^{1,2}, Р. С. Бубнова¹, С. К. Филатов²

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН, 190034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2,
e-mails: shablinskii.andrey@mail.ru; demina.sofya@bk.ru; rimma_bubnova@mail.ru

²Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, 190034, г. Санкт-Петербург,
Университетская наб., 7/9, e-mail: filatov.stanislav@gmail.com

Поступила в редакцию 19.01.2024 г., принята к печати 01.03.2024 г.

Объект исследования. Низкотемпературная модификация сульфата β -Rb₂SO₄ (*Pmcn*). **Цель.** Низкотемпературное исследование термического расширения β -Rb₂SO₄ методом порошковой терморентгенографии в сопоставлении с кристаллической структурой, а также трактовка анизотропии термического расширения β -Rb₂SO₄. **Методы.** Порошковая рентгенография, порошковая терморентгенография. **Результаты.** Методом низкотемпературной порошковой терморентгенографии впервые изучено термическое расширение сульфата β -Rb₂SO₄ в сопоставлении с кристаллической структурой. Фазовый состав подтверждался методом порошковой рентгеновской дифракции. Термическое расширение β -Rb₂SO₄ практически изотропно. В интервале температур от –177 до –140°C сульфат испытывает отрицательное термическое расширение. Дальнейшее повышение температуры ведет к изменению термического расширения – оно становится положительным. Предложено рассматривать кристаллическую структуру сульфата β -Rb₂SO₄ как смешанный каркас [RbSO₄]^{–1}, который, в свою очередь, состоит из фундаментальных строительных единиц (микроблоков) Rb(SO₄)₆. В интервале температур от комнатной до –100°C максимальное расширение сульфата β -Rb₂SO₄ происходит вдоль оси *a*. Минимальное термическое расширение наблюдается вдоль оси *c*, вдоль направления простирания колонн, состоящих из микроблоков ($\alpha_a = 65.4(3) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_b = 59.7(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_c = 58.6(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ при 25°C). В интервале температур –177...–140°C термическое расширение отрицательно по всем трем направлениям ($\alpha_a = -10.3(3) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_b = -8.6(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_c = -9.7(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ при –170°C). **Выводы.** Впервые изучено термическое расширение сульфата β -Rb₂SO₄ в низкотемпературном интервале (–177...–25°C), дана его структурная трактовка, проведено сопоставление с термическим расширением изоструктурного β -K₂SO₄.

Ключевые слова: сульфат рубидия, отрицательное термическое расширение, порошковая терморентгенография

Источники финансирования

Рентгеновские эксперименты выполнены с использованием оборудования ресурсного центра СПбГУ “Рентгенодифракционные методы исследования”. Работа в части проведения рентгеновских экспериментов, интерпретации рентгеновских данных, обобщения полученных результатов поддержана Российским научным фондом (РНФ) (№ 23-77-10066)

Negative thermal expansion of β -Rb₂SO₄

Andrey P. Shablinskii¹, Sofya V. Demina^{1,2}, Rimma S. Bubnova¹, Stanislav K. Filatov²

¹Institute of Silicate Chemistry, RAS, 2 Makarova emb., 190034 Saint Petersburg, Russia,
e-mails: shablinskii.andrey@mail.ru; demina.sofya@bk.ru; rimma_bubnova@mail.ru

²Saint Petersburg State University, Institut des Géosciences, 7/9 Universitetskaya emb., 190034 Saint Petersburg, Russia

Received 19.01.2024, accepted 01.03.2024

Research subject. The low-temperature modification of β -Rb₂SO₄ sulfate (*Pmcn*). **Aim.** Low-temperature study of the thermal expansion of β -Rb₂SO₄ by high-temperature powder X-ray diffraction in comparison with the crystal structure, as well as interpretation of the anisotropy of β -Rb₂SO₄ thermal expansion. **Materials and Method.** Powder X-ray diffraction and high-temperature powder X-ray diffraction. **Results.** The thermal expansion of β -Rb₂SO₄ sulfate was studied for the first time using low-temperature powder thermal X-ray diffraction in comparison with the crystal structure. The phase composition was confirmed by powder X-ray diffraction. The thermal expansion of β -Rb₂SO₄ is practically isotropic. Across the temperature range from –177 to –140°C, the sulfate experiences negative thermal expansion. A further increase in temperature leads to a change in its thermal expansion, which becomes positive. It is proposed to consider the crystal structure of

Для цитирования: Шаблинский А.П., Демина С.В., Бубнова Р.С., Филатов С.К. (2024) Отрицательное термическое расширение β -Rb₂SO₄. *Литосфера*, 24(2), 254–263. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-254-263>

For citation: Shablinskii A.P., Demina S.V., Bubnova R.S., Filatov S.K. (2024) Negative thermal expansion of β -Rb₂SO₄. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 254–263. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-254-263>

© А.П. Шаблинский, С.В. Демина, Р.С. Бубнова, С.К. Филатов, 2024

β -Rb₂SO₄ sulfate as a mixed framework of [RbSO₄]⁻¹, which, in turn, consists of fundamental building units (microblocks) of Rb(SO₄)₆. Across the temperature range from room temperature to -100°C, the maximum expansion of β -Rb₂SO₄ sulfate occurs along the *a* axis. The minimum thermal expansion is observed along the *c*-axis, along the columns consisting of microblocks ($\alpha_a = 65.4(3) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_b = 59.7(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_c = 58.6(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ at +25°C). In the temperature range from -177 to -140°C, thermal expansion is negative in all three directions ($\alpha_a = -10.3(3) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_b = -8.6(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_c = -9.7(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ at -170°C). *Conclusion.* The thermal expansion of β -Rb₂SO₄ sulfate in the low-temperature range (from -177 to -25°C) was studied for the first time, its structural interpretation was performed. A comparison was given with the thermal expansion of isostructural β -K₂SO₄.

Keywords: rubidium sulfate, negative thermal expansion, high temperature powder X-ray diffraction

Acknowledgements

X-ray diffraction experiments were carried out using the equipment of the resource center of St. Petersburg State University "X-ray diffraction research methods". The work regarding the conduct of X-ray experiments, interpretation of X-ray data, generalization of the results obtained was supported by the Russian Science Foundation (RSF) (No. 23-77-10066)

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время активно развивается уже ставшая классической концепция "От минералов к перспективным материалам" (Krivovichev, 2008; Bindi et al., 2020; Yakubovich et al., 2020; Aksenov, Deyneko, 2022), которая в некоторых случаях оказывается гораздо более эффективной для прогнозирования и получения новых синтетических соединений, чем традиционно используемый синтез методом проб и ошибок. Аналогичным образом и многие исследования химических соединений могут быть перенесены на природные объекты.

При использовании материалов в условиях переменных температур требуется контроль и корректный учет термического расширения материалов во многих современных промышленных технологиях, поскольку даже небольшое изменение (10^{-5}C^{-1}) материала или изделия значительно ухудшает характеристики высокоточных устройств и изделий. Чтобы удовлетворить все возрастающие требования к контролю и учету термического расширения, обусловленные бурным развитием промышленных технологий, в последнее десятилетие разработаны разнообразные материалы, использующиеся в качестве компенсаторов термического расширения, с объемным отрицательным термическим расширением и предложены подходы к учету термического расширения (Mary et al., 1996; Takenaka, 2018; Dang et al., 2021). Поэтому обнаружение и исследование соединений, которые проявляют отрицательное объемное термическое расширение, представляют собой достаточно актуальную задачу.

Сульфат β -Rb₂SO₄ кристаллизуется в структурном типе минерала арканита β -K₂SO₄, его кристаллическая структура впервые уточнена в работах (Ogg, 1928; Nord, 1974; Weber et al., 1989). Соединение характеризуется ромбической сингонией. В последних работах по уточнению кристаллической структуры описывается в пространствен-

ной группе *Pnam* (нестандартная установка) с параметрами элементарной ячейки $a = 7.8128(5)$, $b = 10.4255(7)$, $c = 5.9694(5)$ Å; $Z = 4$, но в настоящем исследовании β -Rb₂SO₄ описан в пространственной группе *Pmcn* для сопоставления с β -K₂SO₄. Хотя эта установка также не является стандартной, но она используется в абсолютном большинстве работ, посвященных соединениям, кристаллизующимся в структурном типе β -K₂SO₄. Многие кристаллизующиеся в структурном типе арканита соединения проявляют интересные свойства, в особенности в зависимости от температуры. Например, в работе (Ojima et al., 1995), посвященной изучению кристаллической структуры β -K₂SO₄ в температурном интервале -258...-23°C, упоминается о проявлении сульфатом (NH₄)₂SO₄ (с.т. β -K₂SO₄) (Unruh, 1970) спонтанной поляризации и о переходе K₂SeO₄ (с.т. β -K₂SO₄) (Iizumi et al., 1977) в несоответственно модулированную фазу. Термическое расширение β -Rb₂SO₄ ранее исследовано только методом дилатометрии (Tutton, 1899) в температурном интервале 0...+96°C. Коэффициенты термического расширения по данным (Tutton, 1899) в интерпретации (Krishnan et al., 1979): $\alpha_a = 33.85 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_b = 31.95 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_c = 35.90 \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ при 0°C.

В кристаллической структуре β -Rb₂SO₄ атомы Rb(1) и Rb(2) окружены 10 и 9 атомами кислорода соответственно, формируя полиэдры RbO₁₀ и RbO₉, связанные между собой тетраэдрами SO₄.

При температуре +645°C β -Rb₂SO₄ переходит в высокотемпературную фазу α -Rb₂SO₄ (Mueller, 1910; Плющев, 1962; Korytnaya et al., 1980). α -Rb₂(SO₄) кристаллизуется в гексагональной сингонии, пространственной группе *P6₃/mmc* ($a = 6.129(2)$, $c = 8.460(5)$ Å) (Fischmeister et al., 1962). Высокотемпературная модификация плавится при температуре 1074°C (Плющев, 1962).

В настоящей работе приводятся данные о низкотемпературных исследованиях термического расширения β -Rb₂SO₄ методом порошковой терморентгенографии в сопоставлении с кристалли-

ческой структурой, а также трактовка анизотропии его термического расширения. В низкотемпературном интервале обнаружено отрицательное термическое расширение по всем трем направлениям, обусловленное кристаллохимическими причинами.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Данные порошковой дифракции получены с использованием дифрактометра Rigaku MiniFlex II (CoK α , $2\Theta = 15\text{--}80^\circ$, шаг 0.02° , скорость 3 град/мин). Образцы для эксперимента наносили на подложку осаждением из гексановой суспензии. Фазовый состав определялся с использованием программного комплекса PDXL (Sasaki et al., 2010) и базы данных PDF-2 2016 (ICDD).

Данные низкотемпературной порошковой терморентгенографии получены с использованием дифрактометра Rigaku Ultima IV с термоприставкой R-300 при низком вакууме и охлаждении азотом (CuK α , 40 кВ/35 мА, геометрия на отражение, высокоскоростной энергодисперсионный детектор D/teX Ultra, интервал температур от -177 до $+25^\circ\text{C}$ с шагом 10°C в диапазоне углов 2Θ от 5 до 70°). Обработка эксперимента, аппроксимация параме-

тров элементарной ячейки в зависимости от температуры, вычисление значений коэффициентов термического расширения и визуализация характеристической поверхности тензора термического расширения производились в программном комплексе Rietveld To Tensor (Бубнова и др., 2018). При обработке данных терморентгеновских экспериментов методом Ритвельда осуществлялось уточнение смещения образца, места нуля, размеров кристаллитов и параметров элементарной ячейки.

ОБЪЕКТ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования использовался реактив сульфата $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ (осч) производства Новосибирского завода редких металлов.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Порошковая рентгенография

По результатам порошковой рентгенографии сульфат $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ гомогенен, наблюдаются только пики, относящиеся к фазе $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$. Дифрактограммы в линейном и логарифмическом масштабах приведены на рис. 1 и 2.

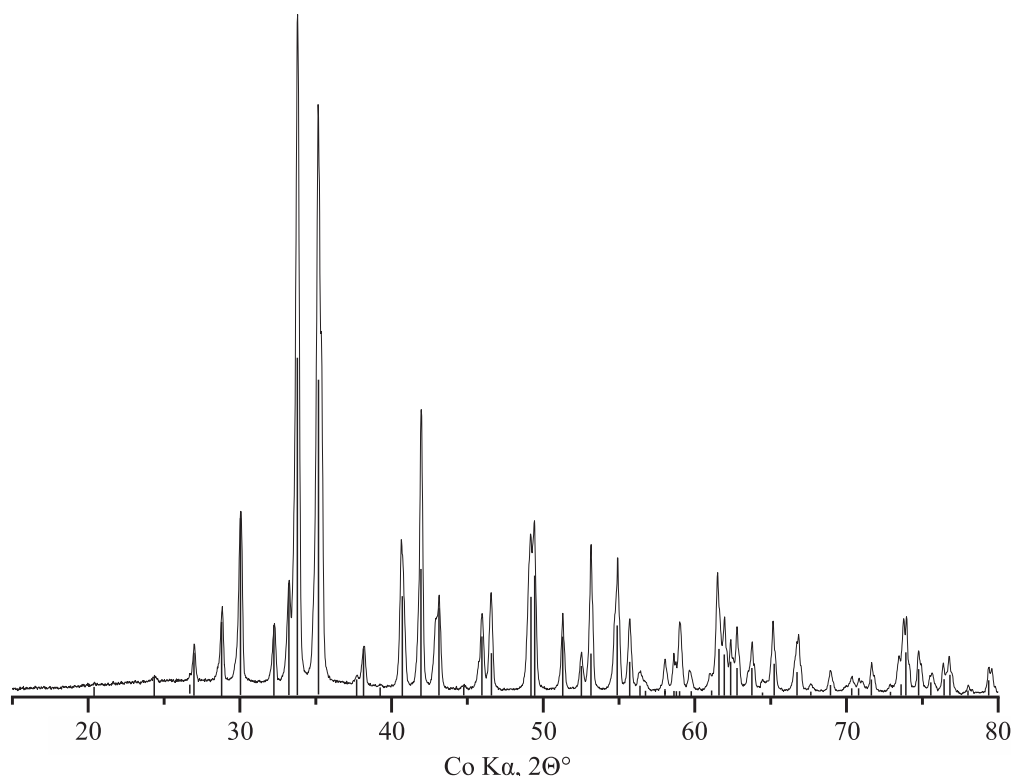


Рис. 1. Дифрактограмма сульфата $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$, расчетная рентгенограмма изображена линиями (ICDD 00-008-0051).

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ sulfate, calculated XRD-pattern is depicted by lines (ICDD 00-008-0051).

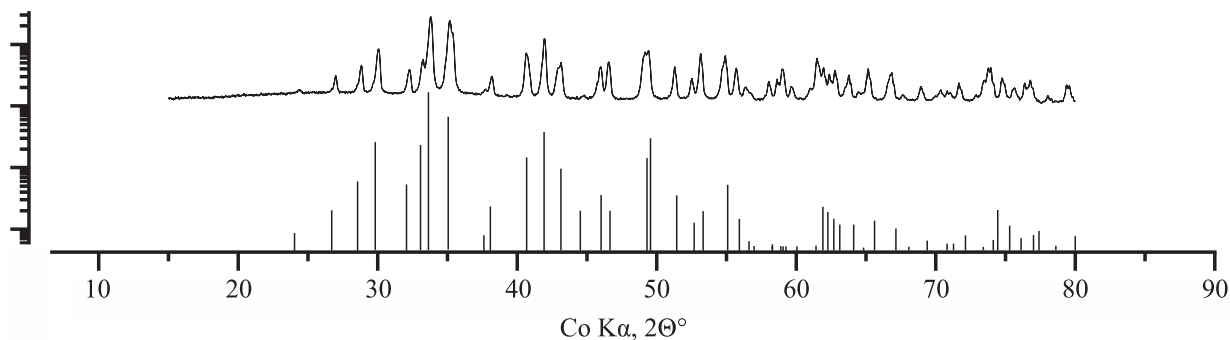


Рис. 2. Рентгенограмма сульфата $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ в логарифмическом масштабе.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ sulfate on a logarithmic scale.

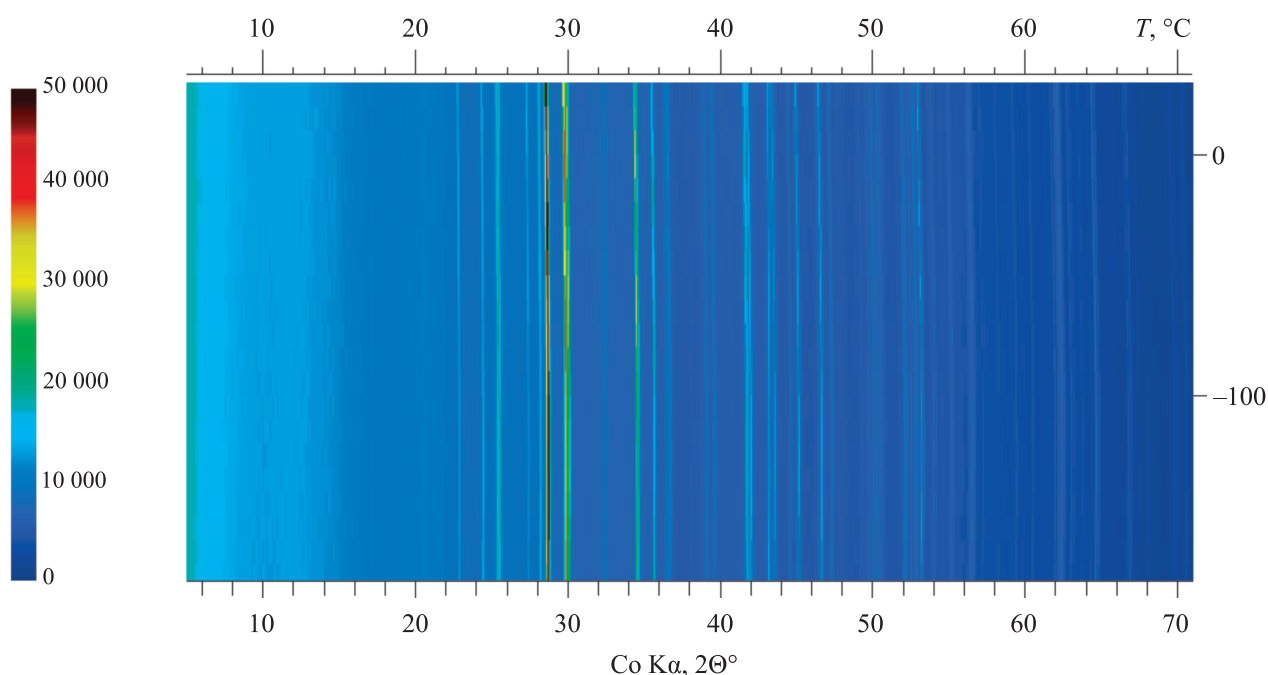


Рис. 3. 2D-изображение рентгенограмм сульфата $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$.

Fig. 3. The 2D image of X-ray diffraction patterns of $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ sulfate.

Параметры элементарной ячейки, уточненные по порошковым данным: пр. гр. $Pm\bar{c}n$, $a = 5.9834(1)$, $b = 10.4492(2)$, $c = 7.8292(2)$ Å; $Z = 4$.

Низкотемпературная порошковая терморентгенография

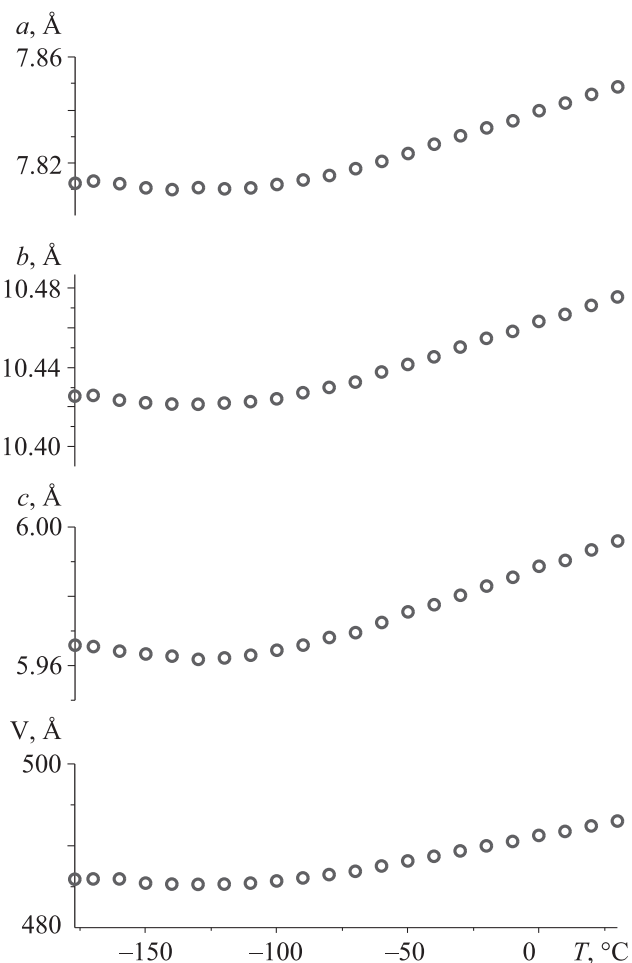
По данным низкотемпературной порошковой терморентгенографии ($-177...+25^\circ\text{C}$), в исследуемом температурном интервале не наблюдается изменений на рентгенограммах (рис. 3), сульфат стабилен. Рассчитанные значения параметров элементарной ячейки от температуры приведены в табл. 1. Температурные зависимости параметров элементарной

ячейки (рис. 4) аппроксимированы полиномами второй степени (табл. 2).

Главные значения тензора термического расширения при некоторых температурах приведены в табл. 3. Наблюдается отрицательное объемное термическое расширение сульфата $\beta\text{-Rb}_2\text{SO}_4$ в температурном интервале $-177...-140^\circ\text{C}$ (см. табл. 3). В этом температурном диапазоне расширение вдоль всех трех кристаллографических осей сопоставимо (см. рис. 4) ($\alpha_a = -10.3(3) \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_b = -8.6(2) \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$, $\alpha_c = -9.7(2) \cdot 10^{-6}^\circ\text{C}^{-1}$ при -170°C). При температуре выше -140°C термическое расширение становится положительным, а параметры элементарной ячейки начинают монотонно возрастать.

Таблица 1. Рассчитанные параметры элементарной ячейки β -Rb₂SO₄ при различных температурах**Table 1.** Evaluated β -Rb₂SO₄ unit cell parameters at different temperatures

$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$
-177	7.8125(2)	10.4244(2)	5.9657(2)	485.85(4)
-170	7.8134(2)	10.4248(3)	5.9652(2)	485.88(4)
-160	7.8132(2)	10.4232(3)	5.9633(2)	485.64(4)
-150	7.8109(2)	10.4217(3)	5.9627(2)	485.38(4)
-140	7.8099(2)	10.4208(3)	5.9619(2)	485.21(4)
-130	7.8010(2)	10.4206(3)	5.9617(2)	485.19(4)
-120	7.8104(2)	10.4213(3)	5.9624(2)	485.31(4)
-110	7.8116(2)	10.4223(3)	5.9631(2)	485.49(4)
-100	7.8133(2)	10.4241(3)	5.9643(2)	485.77(4)
-90	7.8147(2)	10.4276(3)	5.9659(2)	486.15(4)
-80	7.8172(2)	10.4300(3)	5.9679(2)	486.58(4)
-70	7.8198(2)	10.4331(3)	5.9693(2)	487.00(4)
-60	7.8227(2)	10.4383(3)	5.9722(2)	487.66(4)
-50	7.8267(2)	10.4423(3)	5.9756(2)	488.38(5)
-40	7.8304(2)	10.4455(3)	5.9771(2)	488.88(5)
-30	7.8332(2)	10.4508(3)	5.9798(2)	489.53(5)
-20	7.8363(2)	10.4556(3)	5.9826(2)	490.17(5)
-10	7.8397(2)	10.4588(3)	5.9855(2)	490.77(5)
0	7.8433(2)	10.4638(3)	5.9885(2)	491.48(5)
10	7.8451(2)	10.4674(3)	5.9900(2)	491.89(5)
20	7.8488(2)	10.4718(3)	5.9935(2)	492.61(5)
30	7.8518(2)	10.4764(3)	5.9957(2)	493.20(5)

**Рис. 4.** Температурные зависимости параметров элементарной ячейки сульфата β -Rb₂(SO₄).**Fig. 4.** The temperature dependences of the unit cell parameters of β -Rb₂(SO₄) sulfate.**Таблица 2.** Уравнения аппроксимации температурной зависимости параметров элементарной ячейки сульфатов β -Rb₂SO₄ (–177...+25°C) и β -K₂SO₄ (–258...+23°C) $a(t) = a_0 + a_1 \cdot 10^{-3}t + a_2 \cdot 10^{-6}t^2$ **Table 2.** Approximation equations of the temperature dependences of the unit cell parameters of β -Rb₂SO₄ (–177...+25°C) and β -K₂SO₄ (–258...+23°C) sulfates $a(t) = a_0 + a_1 \cdot 10^{-3}t + a_2 \cdot 10^{-6}t^2$

Параметр	a_0	a_1	a_2
β -Rb ₂ SO ₄			
$a(t) (\text{\AA})$	5.9876(5)	0.33(1)	1.16(9)
$b(t) (\text{\AA})$	10.4616(7)	0.53(2)	1.83(1)
$c(t) (\text{\AA})$	7.8386(5)	0.39(1)	1.37(8)
$V(t) (\text{\AA}^3)$	491.0(1)	77.9(3)	268.0(2)
β -K ₂ SO ₄			
$a(t) (\text{\AA})$	5.771(1)	0.33(2)	0.5(1)
$b(t) (\text{\AA})$	10.072(1)	0.51(2)	0.86(6)
$c(t) (\text{\AA})$	7.478(2)	0.48(4)	0.10(2)
$V(t) (\text{\AA}^3)$	434.6(2)	73.0(4)	132(14)

Таблица 3. Главные значения тензора термического расширения сульфата β -Rb₂SO₄ при различных температурах
Table 3. Principal values of the thermal expansion tensor of β -Rb₂SO₄ sulfate at different temperatures

$\alpha, 10^{-6} \text{C}^{-1}$	$T, ^\circ\text{C}$						
	–250	–170	–150	–130	–100	–50	25
β -Rb ₂ SO ₄							
α_a		–10.3(3)	–6.4(3)	5.3(2)	17.0(1)	36.5(1)	65.4(3)
α_b		–8.6(2)	–5.0(2)	5.5(1)	16.0(8)	33.5(9)	59.7(3)
α_c		–9.7(2)	–6.2(2)	4.3(1)	14.9(7)	32.5(8)	58.6(2)
α_v		–28.6(7)	–6.7(6)	15.2(4)	47.9(2)	102.5(3)	183.7(8)
β -K ₂ SO ₄							
α_a	10.9(4)	25.5(2)	29.1(1)	33(1)	38.2(1)	47.3(3)	60.7(5)
α_b	7.6(1)	21.3(5)	24.7(4)	28.1(4)	33.2(7)	41.7(1)	54.3(2)
α_c	–3.9(6)	18.1(2)	23.6(2)	29.1(1)	37.3(2)	50.9(4)	71.1(7)
α_v	14.6(8)	64.9(3)	77.4(2)	90.0(2)	108.7(3)	139.8(6)	186(1)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Кристаллическая структура сульфата β -Rb₂SO₄ содержит две кристаллографические позиции для крупных катионов, занимаемые атомами Rb, и изолированные тетраэдры SO₄.

Полиэдры Rb(1)O₁₀ связаны между собой по ребрам и граням, а с SO₄ – по вершинам и граням тетраэдров. Полиэдры Rb(2)O₉ связываются друг с другом через вершины и грани, а с тетраэдрами SO₄ – через вершины и ребра (рис. 5). Координацию позиции Rb(2) можно также рассмотреть как 6 + 3 с длинами связей 2.88–2.95 и 3.05–3.24 Å соответственно. Такая координация данной позиции позволяет нам выделить в кристаллической структуре фундаментальные структурные единицы Rb(2)(SO₄)₆, состоящие из искаженного октаэдра RbO₆, окруженного шестью тетраэдрами SO₄ (рис. 6), если отбросить три наиболее удаленные связи. Такие фундаментальные структурные единицы сходны со структурными единицами, предложенными А.А. Воронковым с соавторами (1975) и названными ими микроблоками. Данные микроблоки соединяются через грани октаэдров, формируя колонны, вытянутые вдоль оси *c*, которые, объединяясь по вершинам, образуют смешанный каркас. Если обозначить ориентировки тетраэдров, направленные апикальными вершинами вдоль оси *c* цифрами 1 и 2, как это обозначено в работе (Shablinskii et al., 2023), то в структуре можно выделить микроблоки (SO₄-1)(SO₄-2)(SO₄-2)Rb(SO₄-1)(SO₄-2)(SO₄-2) и (SO₄-2)(SO₄-2)(SO₄-1)Rb(SO₄-2)(SO₄-1)(SO₄-1). Формула гетерополиэдрического каркаса – [RbSO₄]^{–1}. Все типы ориентировки тетраэдров в данных микроблоках, которые имеются в с.т. α -K₂(SO₄), к которому относится и α -Rb₂(SO₄), в вершинной (арех) и реберной (edge) моделях встречаются лишь в минерале добровольскийите (Shablinskii et al., 2021).

Используя параметры элементарной ячейки β -K₂SO₄ из работы (Ojima et al., 1995) при темпе-

ратурах 23, –73, –173, –223 и –258°C, мы рассчитали коэффициенты термического расширения β -K₂SO₄ в низкотемпературной области для сопоставления этих данных с термическим расширением β -Rb₂SO₄. Аппроксимацию параметров элементарной ячейки от температуры мы проводили полиномом второй степени (см. табл. 2). Коэффициенты термического расширения приведены в табл. 3.

Термическое расширение β -Rb₂SO₄ практически изотропно. В интервале температур от комнатной до –100°C максимальное расширение сульфата β -Rb₂SO₄ происходит вдоль оси *a*. Минимальное термическое расширение наблюдается вдоль оси *c*, вдоль направления простирания колонн, состоящих из микроблоков (рис. 7, *справа*) ($\alpha_a = 65.4(3)$, $\alpha_b = 59.7(2)$, $\alpha_c = 58.6(2)$ при +25°C). В интервале температур –177...–140°C термическое расширение отрицательно по всем трем направлениям ($\alpha_a = -10.3(3) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_b = -8.6(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$, $\alpha_c = -9.7(2) \cdot 10^{-6} \text{C}^{-1}$ при –170°C), а направление наибольшего расширения становится направлением максимального отрицательного термического расширения.

Термическое расширение сульфата β -K₂SO₄, который кристаллизуется в том же самом структурном типе, существенно различается. В интервале температур –50...+23°C максимальное термическое расширение происходит вдоль *c*, а минимальное – вдоль оси *b*. В температурном интервале –130...–50°C максимальное термическое расширение происходит вдоль оси *a*, а минимальное – вдоль оси *b*. От –250 до –130°C минимальное расширение наблюдается вдоль оси *c*, при температуре –250°C вдоль этого направления оно становится отрицательным.

Интерпретировать положительное (–130...+25°C) термическое расширение β -Rb₂SO₄ можно следующим образом: гетерополиэдрический каркас [RbSO₄]^{–1} может расширяться за счет снятия гофрировки колонн, состоящих из микроблоков Rb(2)(SO₄)₆, вдоль направлений *b* и *c* (см. рис. 6), а мак-

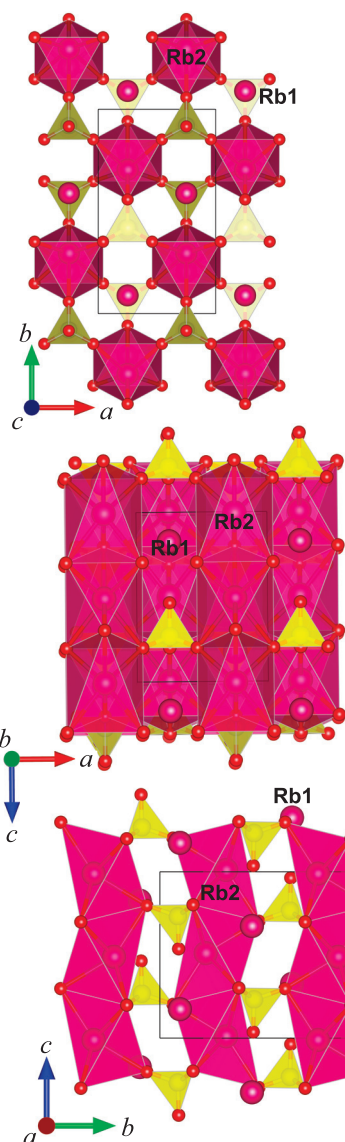


Рис. 5. Кристаллическая структура сульфата β - $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$ в трех различных кристаллографических проекциях (слева) и полиэдры Rb(1)O_{10} и Rb(2)O_9 (справа).

Fig. 5. The crystal structure of β - $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$ sulfate in three different crystallographic projections (left) and the Rb(1)O_{10} and Rb(2)O_9 (right) polyhedra.

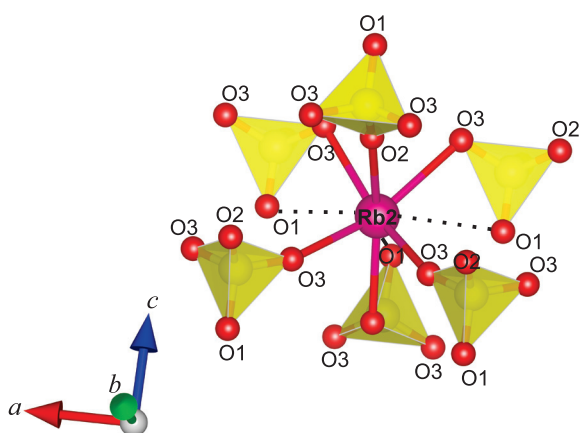


Рис. 6. Фундаментальная структурная единица $\text{Rb(2)(SO}_4)_6$.

Fig. 6. The $\text{Rb(2)(SO}_4)_6$ fundamental building block (FBB).

симальное термическое расширение происходит вдоль оси a . По всей видимости, такое расширение может быть объяснено анизотрией длин связей в полиэдре Rb(1)O_{10} , так как наиболее короткие связи располагаются преимущественно вдоль направлений b и c , а длинные – вдоль направления a .

У соединения β - K_2SO_4 снятие гофрировки колонн, состоящих из микроблоков $\text{K(2)(SO}_4)_6$, происходит интенсивнее, что выражается в больших коэффициентах термического расширения, а также в том, что термическое расширение в температурном интервале $-50 \dots +25^\circ\text{C}$ становится максимальным вдоль оси c . По всей видимости, разница в термическом расширении изоструктурных β - Rb_2SO_4 и β - K_2SO_4 заключается в том, что нежесткие полиэдры RbO_6 больше, чем KO_6 , за счет большего ионного кристаллического радиуса ^{91}Rb (1.77 Å) по сравнению с ^{91}K (1.69 Å) (Shannon, 1976). Соответственно, чем больше по размеру эти полиэдры

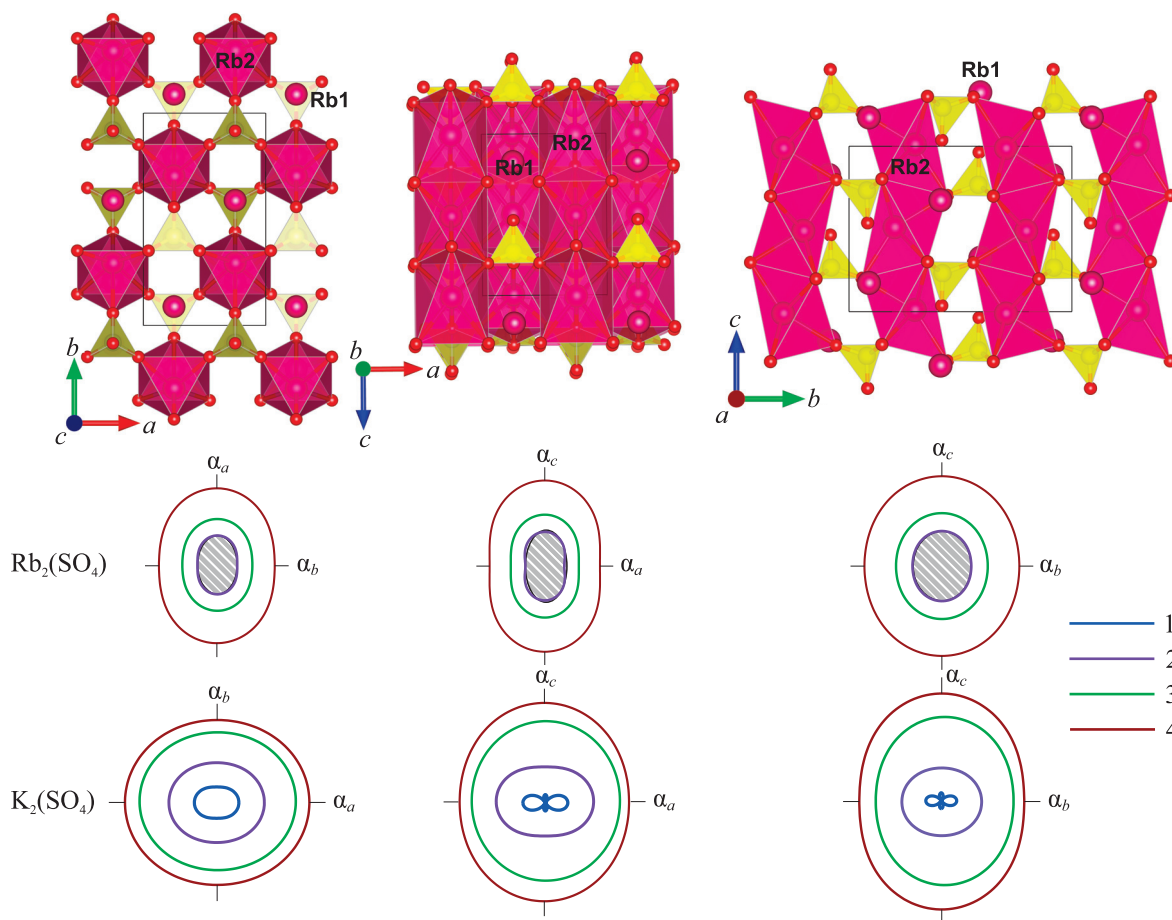


Рис. 7. Сопоставление кристаллической структуры сульфата β -Rb₂(SO₄) с фигурами главных значений тензора термического расширения β -Rb₂(SO₄) и изоструктурного β -K₂(SO₄) при различных температурах.

T , °C: 1 – (–250), 2 – (–170), 3 – (–50), 4 – (+25). Заштрихованные области фигуры тензора означают отрицательное термическое расширение.

Fig. 7. The comparison of crystal structure of β -Rb₂(SO₄) sulfate and figures of principal values of the thermal expansion tensor β -Rb₂(SO₄) and isotypal β -K₂(SO₄) at different temperatures.

T , °C: 1 – (–250), 2 – (–170), 3 – (–50), 4 – (+25). The shaded areas of the tensor figure mean negative thermal expansion.

в колоннах, тем менее интенсивно может выпрямляться гофрировка колонн при повышении температуры. Отрицательное же термическое расширение β -Rb₂SO₄ можно частично объяснить различной длиной связей в полиэдрах Rb(1)O₆, благодаря чему на начальном этапе гофрировка колонн лишь возрастает, что и приводит к отрицательному термическому расширению.

Поскольку, по литературным данным, с повышением температуры до +645°C модификация β -Rb₂SO₄ переходит в модификацию α -Rb₂SO₄ (Плющев, 1962), то можно установить, проявляется ли для данного сульфата преобладание перестройки структуры в полиморфном превращении. Такой подход применялся ранее при трактовке термического расширения ZrO₂ (Филатов, 1990). Действительно, можно наблюдать, что с повышением

температуры цепочки, состоящие из микроблоков, становятся более прямыми за счет вращения тетраэдров SO₄ и их гофрировка полностью снимается. Данное полиморфное превращение заключается в повышении симметрии координационного полиэдра позиции Rb(2) за счет вращения тетраэдров SO₄ от искаженного девятивершинника до практически правильных октаэдра или двенадцати-вершинника в зависимости от заселенности разупорядоченных позиций атомов кислорода.

ВЫВОДЫ

Впервые изучено термическое расширение сульфата β -Rb₂SO₄ в низкотемпературном интервале (–177...+25°C), дана его структурная трактовка, проведено сопоставление с термическим рас-

ширением изоструктурного β -K₂SO₄. Предложено рассматривать кристаллическую структуру сульфата как смешанный каркас [RbSO₄]⁻¹, который образуют фундаментальные структурные единицы Rb(2)(SO₄)₆. Термическое расширение практически изотропно. В температурном интервале от –177 до –140°C наблюдается отрицательное объемное термическое расширение. При дальнейшем повышении температуры термическое расширение становится положительным, а параметры элементарной ячейки начинают монотонно возрастать. Гетерополиэдрический каркас [RbSO₄]⁻¹ может расширяться за счет снятия гофрировки колонн, состоящих из микроблоков Rb(2)(SO₄)₆, вдоль направлений *b* и *c*, а максимальное термическое расширение происходит вдоль оси *a*. По всей видимости, такое расширение может быть объяснено анизотрией длин связей в полиэдре Rb(1)O₁₀, так как наиболее короткие связи располагаются преимущественно вдоль направлений *b* и *c*, а длинные – вдоль направления *a*. Отрицательное же термическое расширение β -Rb₂SO₄ можно частично объяснить анизотрией длин связей полиэдров Rb(1)O₆, благодаря чему на начальном этапе гофрировка колонн лишь возрастает, что и приводит к отрицательному термическому расширению.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бубнова Р.С., Фирсова В.А., Волков С.Н., Филатов С.К. (2018) RietveldToTensor: программа для обработки порошковых рентгенодифракционных данных, полученных в переменных условиях. *Физика и химия стекла*, **44**(1), 48-60.
- Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. (1975) Кристаллохимия смешанных каркасов. Принципы их формирования. *Кристаллография*, **20**(3), 556-567.
- Плющев В.Е. (1962) О бинарных системах Me₂SO₄-CaSO₄. *Журн. неорган. химии*, **66**, 1377-1380.
- Филатов С.К. (1990) Високотемпературная кристаллохимия. Л.: Недра, 288 с.
- Aksenov S.M., Deyneko D.V. (2022) Crystal chemistry and design of new materials with mineral-related structures: the structure-properties relationship. *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, **14**, 7-16, <https://doi.org/10.37614/2307-5228.2022.14.2.001>
- Bindi L., Nespolo M., Krivovichev S.V., Chapuis G., Biondi C. (2020) Producing highly complicated materials. Nature does it better. *Rep. Progr. Phys.*, **83**, 106501.
- Dang P., Yun X., Zhang Q., Liu D., Lian H., Shang M., Lin J. (2021) Thermally stable and highly efficient red-emitting Eu³⁺-doped Cs₃GdGe₃O₉ phosphors for WLEDs: non-concentration quenching and negative thermal expansion. *Light Sci. Appl.*, **10**, 29. <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00469-x>
- Fischmeister H.F. (1962) Roentgenkristallographische Ausdehnungsmessungen an einigen Alkalisulfaten. *Monatshefte fuer Chemie*, **93**, 420-434. <https://doi.org/10.1007/BF00903139>
- Iizumi M., Axe J.D., Shirane G., Shimaoka K. (1977) Structural phase transformation in K₂SeO₄. *Phys. Rev. B*, **15**, 4392-4411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.4392>
- Korytnaya F.M., Pokrovsky A.N., Degtyarev P.A. (1980) Investigation of phase equilibria in the systems K₂SO₄-Sc₂(SO₄)₃, Rb₂SO₄-Sc₂(SO₄)₃ and Cs₂SO₄-Sc₂(SO₄)₃. *Thermochim. Acta*, **41**, 141-146. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(80\)80058-X](https://doi.org/10.1016/0040-6031(80)80058-X)
- Krishnan R.S., Srinivasan R., Devanarayanan S. (1979) Thermal expansion of crystals. Elsevier, 305 p.
- Krivovichev S.V. (2008) Minerals as Advanced Materials I. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-77123-4>
- Mary T.A., Evans J.S.O., Vogt T., Sleight A.W. (1996) Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈. *Science*, **272**, 90-92. <https://doi.org/10.1126/science.272.5258.90>
- Mueller N. (1910) System Rb₂SO₄-CaSO₄. Solid solution regions do not obey phase rule. *Neues Jahrb. Mineral., Geol. Palaeontol., Beilageband*, **30**, 1-54.
- Nord A.G. (1974) Low-temperature rubidium sulphate. *Acta Cryst.*, **B30**, 1640-1641. <https://doi.org/10.1107/S0567740874005498>
- Ogg A. (1928) The crystal structures of the isomorphic sulphates of K, NH₄, Rb, and Cs. *Philos. Mag.*, **5**, 354-371. <https://doi.org/10.1080/14786440208564474>
- Ojima K., Nishihata Y., Sawada A. (1995) Structure of Potassium Sulfate at Temperatures From 296 K Down to 15 K. *Acta Cryst.*, **B51**, 287-293. <https://doi.org/10.1107/S0108768194013327>
- Sasaki A., Akihiro H., Hisashi K., Norihiro M. (2010). Ab initio crystal structure analysis based on powder diffraction data used PDXL. *Rigaku J.*, **26**, 10-14.
- Shablinskii A.P., Filatov S.K., Biryukov Y.P. (2023) Crystal structures inherited from parent high-temperature disordered microblocks: Ca₂SiO₄, Na₂SO₄-K₂SO₄ sulfates, and related minerals (bubnovaite and dobrovolskyite). *Phys. Chem. Miner.*, **50**, 30. <https://doi.org/10.1007/s00269-023-01253-6>
- Shablinskii A.P., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V., Avdontseva E.Yu., Knyazev A.V., Bubnova R.S. (2021) Dobrovolskyite, Na₄Ca(SO₄)₃, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia. *Miner. Mag.*, **85**, 233-241. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.9>
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Takenaka K. (2018) Progress of research in negative thermal expansion materials: paradigm shift in the control of thermal expansion. *Front. Chem.*, **6**, 267. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00267>
- Tutton A.E. (1899) The thermal deformations of the crystallised normal sulphates of potassium, rubidium, and caesium. *Philos. Transact. Royal Soc. A*, **192**, 350-353. <https://doi.org/10.1098/rspl.1898.0112>
- Unruh H.G. (1970) The spontaneous polarization of (NH₄)₂SO₄. *Solid State Commun.*, **8**, 1951-1954. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90666-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90666-6)
- Weber H.J., Schulz M., Schmitz S., Granzin J., Siegert H. (1989) Determination and structural application of anisotropic bond polarisabilities in complex crystals. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **1**, 8543-8547. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/44/025>

Yakubovich O.V., Khasanova N., Antipov E.V. (2020) Mineral-inspired materials: synthetic phosphate analogues for battery applications, *Minerals*, **10**, 524.

REFERENCES

- Aksenov S.M., Deyneko D.V. (2022) Crystal chemistry and design of new materials with mineral-related structures: the structure-properties relationship. *Herald of the Kola Science Centre of the RAS*, **14**, 7-16. <https://doi.org/10.37614/2307-5228.2022.14.2.001>
- Bindi L., Nespolo M., Krivovichev S.V., Chapuis G., Biagioni C. (2020) Producing highly complicated materials. Nature does it better. *Rep. Progr. Phys.*, **83**, 106501.
- Bubnova R.S., Firsova V.A., Volkov S.N., Filatov S.K. (2018) RietveldToTensor, Program for processing powder X-ray diffraction data under variable conditions. *Glass Phys. Chem.*, **44**(1), 33-40 (translated from *Fizika i Khimiya Stekla* **44**(1), 48-60). <https://doi.org/10.1134/S1087659618010054>
- Dang P., Yun X., Zhang Q., Liu D., Lian H., Shang M., Lin J. (2021) Thermally stable and highly efficient red-emitting Eu³⁺-doped Cs₃GdGe₃O₉ phosphors for WLEDs: non-concentration quenching and negative thermal expansion. *Light Sci. Appl.*, **10**, 29. <https://doi.org/10.1038/s41377-021-00469-x>
- Filatov S.K. (1990) High-temperature crystal chemistry. Leningrad, Nedra Publ., 288 p. (In Russ.)
- Fischmeister H.F. (1962) Roentgenkristallographische Ausdehnungsmessungen an einigen Alkalisulfaten. *Monatshefte fuer Chemie*, **93**, 420-434. <https://doi.org/10.1007/BF00903139>
- Iizumi M., Axe J.D., Shirane G., Shimaoka K. (1977) Structural phase transformation in K₂SeO₄. *Phys. Rev. B*, **15**, 4392-4411. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.15.4392>
- Korytnaya F.M., Pokrovsky A.N., Degtyarev P.A. (1980) Investigation of phase equilibria in the systems K₂SO₄-Sc₂(SO₄)₃, Rb₂SO₄-Sc₂(SO₄)₃ and Cs₂SO₄-Sc₂(SO₄)₃. *Thermochim Acta*, **41**, 141-146. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(80\)80058-X](https://doi.org/10.1016/0040-6031(80)80058-X)
- Krishnan R.S., Srinivasan R., Devanarayanan S. (1979) Thermal expansion of crystals. Elsevier, 305 p.
- Krivovichev S.V. (2008) Minerals as Advanced Materials I. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. <https://doi.org/10.1007/978-3-540-77123-4>
- Mary T.A., Evans J.S.O., Vogt T., Sleight A.W. (1996) Negative Thermal Expansion from 0.3 to 1050 Kelvin in ZrW₂O₈. *Science*, **272**, 90-92. <https://doi.org/10.1126/science.272.5258.90>
- Mueller N. (1910) System Rb₂SO₄-CaSO₄. Solid solution regions do not obey phase rule. *Neues Jahrb. Mineral., Geol. Palaeontol., Beilageband*, **30**, 1-54.
- Nord A.G. (1974) Low-temperature rubidium sulphate. *Acta Cryst.*, **B30**, 1640-1641. <https://doi.org/10.1107/S0567740874005498>
- Ogg A. (1928) The crystal structures of the isomorphic sulphates of K, NH₄, Rb, and Cs. *Philos. Mag.*, **5**, 354-371. <https://doi.org/10.1080/14786440208564474>
- Ojima K., Nishihata Y., Sawada A. (1995) Structure of Potassium Sulfate at Temperatures From 296 K Down to 15 K. *Acta Cryst.*, **B51**, 287-293. <https://doi.org/10.1107/S0108768194013327>
- Plyushchev V.E. (1962) Me₂SO₄-CaSO₄ binary systems. *Rus. J. Inorganic Chem.*, **7**, 709-712 (translated from *Zhurnal Neorgan. Chimii*, **66**, 1377-1380).
- Sasaki A., Akihiro H., Hisashi K., Norihiro M. (2010) Ab initio crystal structure analysis based on powder diffraction data used PDXL. *Rigaku J.*, **26**, 10-14.
- Shablinskii A.P., Filatov S.K., Biryukov Y.P. (2023) Crystal structures inherited from parent high-temperature disordered microblocks: Ca₂SiO₄, Na₂SO₄-K₂SO₄ sulfates, and related minerals (bubnovaite and dobrovolskyite). *Phys. Chem. Miner.*, **50**, 30. <https://doi.org/10.1007/s00269-023-01253-6>
- Shablinskii A.P., Filatov S.K., Krivovichev S.V., Vergasova L.P., Moskaleva S.V., Avdontseva E.Yu., Knyazev A.V., Bubnova R.S. (2021) Dobrovolskyite, Na₄Ca(SO₄)₃, a new fumarolic sulfate from the Great Tolbachik fissure eruption, Kamchatka Peninsula, Russia. *Miner. Mag.*, **85**, 233-241. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.9>
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>
- Takenaka K. (2018) Progress of research in negative thermal expansion materials: paradigm shift in the control of thermal expansion. *Front. Chem.*, **6**, 267. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00267>
- Tutton A.E. (1899) The thermal deformations of the crystallised normal sulphates of potassium, rubidium, and caesium. *Philos. Transact. Royal Soc. A*, **192**, 350-353. <https://doi.org/10.1098/rspl.1898.0112>
- Unruh H.G. (1970) The spontaneous polarization of (NH₄)₂SO₄. *Solid State Commun.*, **8**, 1951-1954. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(70\)90666-6](https://doi.org/10.1016/0038-1098(70)90666-6)
- Voronkov A.A., Il'ukhin V.V., Belov N.V. (1975) Crystal chemistry of mixed frameworks. Principles of their formation. *Kristallografiya*, **20**(3), 556-567. (In Russ.)
- Weber H.J., Schulz M., Schmitz S., Granzin J., Siegert H. (1989) Determination and structural application of anisotropic bond polarisabilities in complex crystals. *J. Phys.: Condens Matter.*, **1**, 8543-8547. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/1/44/025>
- Yakubovich O.V., Khasanova N., Antipov E.V. (2020) Mineral-inspired materials: synthetic phosphate analogues for battery applications, *Minerals*, **10**, 524.

Уточнение кристаллической структуры кристофшеферита-(Ce) и особенности модулярного строения полисоматической серии чевкинита $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$)

С. М. Аксенов^{1,2}, Е. С. Зарубина¹, Р. К. Расцветаева², Н. В. Чуканов³, М. И. Филина⁴

¹Геологический институт, обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра “Кольский научный центр Российской академии наук” (ГИ КНЦ РАН), 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14, e-mail: aks.crys@gmail.com

²НИЦ Курчатовский институт, 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1

³ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, г. Черноголовка, пр. Академика Семенова, 1

⁴Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 119991, г. Москва, ул. Косыгина, 19

Поступила в редакцию 12.12.2023 г., принята к печати 16.01.2024 г.

Объект исследования. Кристаллическая структура кристофшеферита-(Ce) первоначально была уточнена в рамках низкосимметричной пространственной группы $P2_1/m$, которая позволила установить локальные особенности распределения с высокой степенью детализации. В данной работе выполнено повторное уточнение кристаллической структуры кристофшеферита-(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 $A_4BC_2D_2(Si_2O_7)_2O_8$. **Материал и методы.** Кристофшеферит-(Ce) найден в эруптивном обломке магматической породы, который был отобран из продуктов вулканической деятельности Лаахерского палеовулкана в Айфеле (Германия). Кристаллическая структура образца изучена методом рентгеноструктурного анализа. **Результаты.** Несмотря на повышение симметрии до пространственной группы $P2_1/a$ по сравнению с ранее полученными данными в рамках $P2_1/m$, основной мотив и характер распределения катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям сохраняется, хотя из-за меньшего числа независимых позиций оно становится менее упорядоченным. Выполненный кристаллохимический анализ структур природных и синтетических представителей группы чевкинита в рамках формализма ОД-теории позволил объединить их в единое ОД-семейство, симметрия которого описывается единым ОД-группоидом. **Выводы.** Топологический анализ минералов группы чевкинита позволил выделить два структурных ОД-подсемейства (чевкинита и перрьерита), а также проанализировать симметрию гипотетических ромбических MDO-политипов.

Ключевые слова: чевкинит, перрьерит, кристофшеферит-(Ce), рентгеноструктурный анализ, ОД-теория, топология, сложность, модулярность, скунерит

Источник финансирования

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-77-10065-П (анализ модулярности и политипии минералов группы чевкинита). Минералогические данные и данные о химическом составе получены в соответствии с темой государственного задания № 124013100858-3. Работа проведена частично в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт” (рентгеноструктурный анализ)

Refinement of the crystal structure of christofschäferite-(Ce) and the modular aspect of the chevkinite polysomatic series with the general formula of $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$)

Sergey M. Aksenov^{1,2}, Ekaterina S. Zarubina¹, Ramiza K. Rastsvetaeva², Nikita V. Chukanov³, Maria I. Filina⁴

¹Geological Institute, Separate subdivision of the Federal State Budgetary Institution of Science of the Federal Research Center “Kola Science Center” (GI KSC RAS), 14 Fersman st., 184209 Apatity, Russia, e-mail: aks.crys@gmail.com

Для цитирования: Аксенов С.М., Зарубина Е.С., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Филина М.И. (2024) Уточнение кристаллической структуры кристофшеферита-(Ce) и особенности модулярного строения полисоматической серии чевкинита $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$). *Литосфера*, **24**(2), 264–283. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-264-283>

For citation: Aksenov S.M., Zarubina E.S., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Filina M.I. (2024) Refinement of the crystal structure of christofschäferite-(Ce) and the modular aspect of the chevkinite polysomatic series with the general formula of $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$). *Lithosphere (Russia)*, **24**(2), 264–283. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-264-283>

© С.М. Аксенов, Е.С. Зарубина, Р.К. Расцветаева, Н.В. Чуканов, М.И. Филина, 2024

²NRC Kurchatov Institute, 1 Academician Kurchatov pl., 123182 Moscow, Russia

³Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, RAS, 1 Academician Semenov av., 142432 Chernogolovka, Russia

⁴V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS, 19 Kosygin st., 119991 Moscow, Russia

Received 12.12.2023, accepted 16.01.2024

Research subject. The crystal structure of christofschäferite-(Ce) was previously refined in terms of the $P2_1/m$ low-symmetrical space group, which allowed the local features of cationic arrangements to be determined. In this work, we set out to refine the crystal structure of christofschäferite-(Ce) in terms of the $P2_1/a$ high-symmetrical space group based on the previously collected diffraction data. A topology-symmetrical analysis of the members of the chevkinite group with the general formula of $A_4BC_2D_2(Si_2O_7)_2O_8$ was conducted. **Materials and methods.** A magmatic rock sample with christofschäferite-(Ce) inclusions was found in the vicinity of the Laacher See volcano, near Mendig, Eifel Mountains, Rhineland-Palatinate (Rheinland-Pfalz), Germany. The crystal structure was studied using single-crystal X-ray analysis. **Results.** Despite an increase in the symmetry to the $P2_1/a$ space group (in comparison with the previous data with the $P2_1/m$ space group), the main patterns of cation distribution between the octahedral and tetrahedral sites are preserved. However, due to the lower number of cationic sites, this distribution becomes more disordered. Based on a crystal chemical analysis of the crystal structures of natural and synthetic members of the chevkinite group in the framework of the OD theory, it is possible to combine them into a united OD family with the same OD groupoid. **Conclusions.** According to the OD theory, there are two structural OD-subgroups of the chevkinite group (chevkinite and perrierite). The crystal structure and symmetry of possible MDO-polytypes are predicted.

Keywords: chevkinite, perrierite, christofschäferite-(Ce), X ray analysis, OD-theory, topology, complexity, modularity, schoonerite

Funding information

The work was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 20-77-10065-II (Analysis of polytypism and modularity of chevkinite group minerals). Mineralogical and chemical data were obtained in accordance with the state task, No. 124013100858-3. The work was carried out partly within the state assignment of NRC "Kurchatov Institute" (X-ray analysis)

Acknowledgements

The authors are grateful to two anonymous reviewers for their valuable comments, as well as to academician S.L. Votyakov for the proposal to prepare an article based on the results reported at the conference "Minerals: structure, properties, research methods" in 2023.

ВВЕДЕНИЕ

Группа чевкинита объединяет природные и синтетические моноклинные диортосиликаты или, точнее, оксосиликаты с Si_2O_7 -диортогруппами, имеющие общую кристаллохимическую формулу $A_4BC_2D_2(Si_2O_7)_2O_8$ (Macdonald et al., 2019), где A – REE^{3+} , Sr, Ca, с координационными числами от 8 до 10; B , C и D – катионы Ti, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zr, Cr^{3+} , Mg, Nb, Mn^{2+} , Al (жирным шрифтом выделены видообразующие компоненты), которые располагаются в $M1$ -4 октаэдрах структуры. Основой кристаллических структур минералов группы чевкинита является микропористый гетерополиэдрический квазикаркас, образованный двумя типами слоев – октаэдрическим слоем рутилового типа $[C_2D_2O_8]$ из $M2$ -4 O_6 октаэдров, центрированных C - и D -катионами (рис. 1а), и гетерополиэдрическим слоем $[B(Si_2O_7)]$ из октаэдров $M1O_6$ и Si_2O_7 диортогрупп (рис. 1б). Крупные каналы структуры, располагающиеся в плоскости гетерополиэдрического слоя, заполнены A -катионами, которые компенсируют общий отрицательный заряд гетерополиэдрического квазикаркаса. В зависимости от особенностей объединения октаэдрического и гетерополи-

эдрического слоев в группе чевкинита выделяются структурные типы чевкинита (рис. 2а) и перрьерита (рис. 2б), различающиеся в первую очередь углом моноклинности. Параметры элементарных ячеек представителей структурного типа чевкинита составляют: $a = 13.37$ – 13.47 , $b = 5.66$ – 5.74 , $c = 11.04$ – 11.28 Å, $\beta = 100.2$ – 100.6° . Параметры элементарных ячеек представителей структурного типа перрьерита лежат в пределах: $a = 13.59$ – 13.70 , $b = 5.61$ – 5.66 , $c = 11.63$ – 11.83 Å, $\beta = 113.3$ – 114.0° . В настоящее время группа чевкинита объединяет 12 самостоятельных минеральных видов и разделяется на две подгруппы (чевкинита и перрьерита) согласно принадлежности их членов к соответствующим структурным типам (табл. 1).

Представители группы чевкинита широко распространены в различных типах пород. Они являются характерными акцессорными минералами высокотемпературных щелочных метасоматитов, связанных с интрузивами карбонатитов, нефелиновых сиенитов, пород ультраосновных-щелочных комплексов, щелочных гранитов, щелочных и кислых вулканитов и многих других (Parodi et al., 1994; Macdonald, Belkin, 2002; Macdonald et al., 2002, 2012, 2019; Spiridonov et al., 2020; Domańska-Siuda

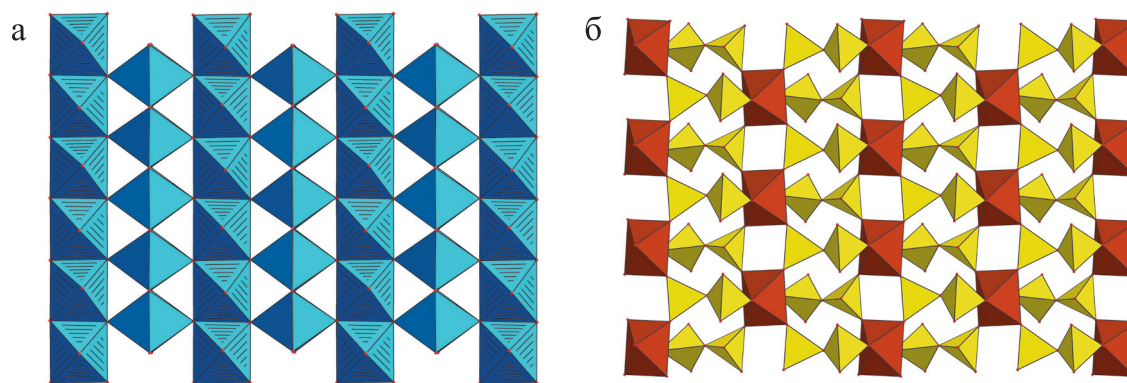


Рис. 1. Два типа слоев в кристаллических структурах представителей группы чевкинита в проекции на плоскость (001).

а – октаэдрический слой рутилового типа с общей формулой $[C_2D_2O_8]$ (C катионы располагаются в $M2O_6$ -октаэдрах с штриховыми гранями, а D катионы – в $M3O_6$ - и $M4O_6$ -октаэдрах с гладкими гранями); б – гетерополиэдрический слой с общей формулой $[B(Si_2O_7)_2]$ (B катионы располагаются в $M1O_6$ -октаэдрах).

Fig. 1. Two types of the layers in the crystal structures of chevkinite-group minerals projected on (001).

а – octahedral layer of rutile type with the general formula $[C_2D_2O_8]$ (where C cations occupy $M2O_6$ -octahedra with the hatching faces and D cations occupy $M3O_6$ - and $M4O_6$ -octahedra with the solid faces); б – heteropolyhedral layer with the general formula $[B(Si_2O_7)_2]$ (where B cations occupy $M1O_6$ -octahedra).

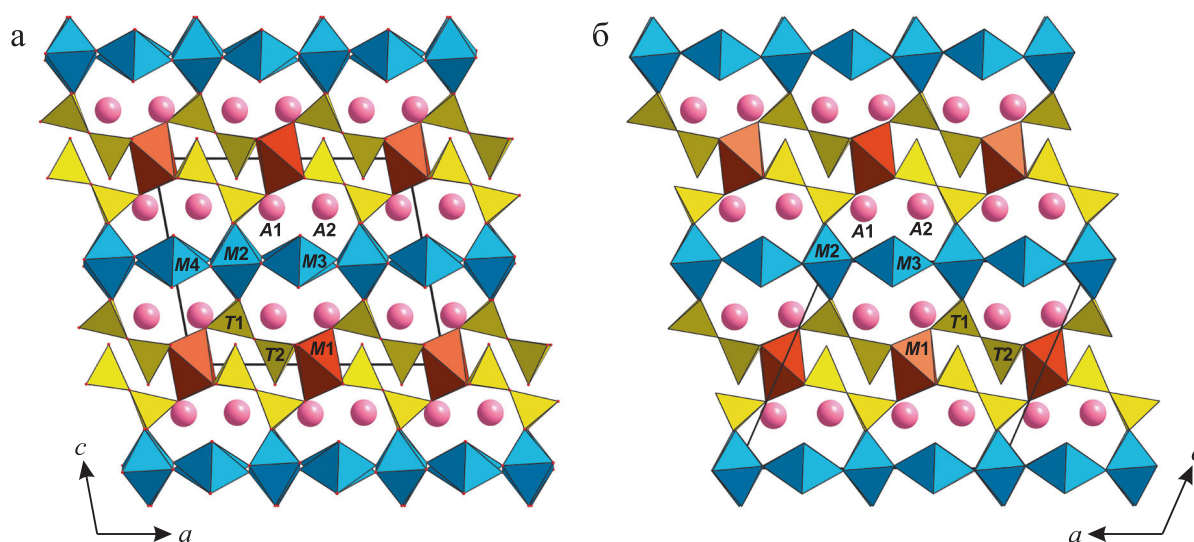


Рис. 2. Общий вид кристаллических структур типа чевкинита (а) и перрьерита (б).

Fig. 2. The general views of the chevkinite (а) and perrierite (б) type structures.

et al., 2022). Кроме того, минералы группы чевкинита встречаются в лунных титанистых базальтах (Muhling et al., 2014).

Рентгеноструктурное изучение редкоземельных минералов группы чевкинита сильно затрудняется тем, что они чаще всего оказываются метамиктными из-за примесного Th, который изоморфно замещает редкоземельные REE-катионы. На основе изучения нематимктных образцов чевкинита-(Ce) была предложена следующая схема изоморфизма:

${}^A(Ca^{2+}, Th^{4+}) + {}^{C,D}Ti^{4+} \leftrightarrow {}^A REE^{3+} + {}^{C,D}(Fe^{3+}, Nb^{5+})$ (Yang et al., 2008). В большинстве описанных до настоящего времени представителей группы чевкинита церий преобладает над другими лантаноидами, а единственным La-доминантным представителем является перрьерит-(La), открытый в молодых эффузивных породах Айфеля (Германия) (Chukanov et al., 20126). При этом среди метамиктных образцов встречаются как Ce-, так и La-доминантные представители. Так, анализ обогащенных лантаном

Таблица 1. Представители группы чевкинита и преобладающие катионы в позициях их кристаллических структур

Table 1. Members of chevkinite group and predominant cations in the crystallographic sites

Подгруппа чевкинита (β = 100.3–100.7°)							Ссылки	
Минерал	А		В	С		Д		Пр. гр.
	A1/A3	A2/A4	M1	M2/M2'	M3	M4		
Чевкинит-(Ce)	Ce ₂	Ce ₂	Fe ²⁺	Ti ₂	Ti	Ti	C2/m (или P2 ₁ /a)	(Sokolova et al., 2004; Guowu et al., 2005; Nagashima et al., 2020; Carbonin et al., 2023)
Кристофшеферит-(Ce)	Ce/Ce	Ce/Ce	Mn	Ti/Ti	Ti	Fe ³⁺	P2 ₁ /m	(Chukanov et al., 2012a)
	Ce	Ce	Mn	Ti,Fe ³⁺	Ti,Fe ³⁺	Ti	P2 ₁ /a	Настоящая работа
Деэлюарит-(Ce)*	Ce ₂	Ce ₂	Mg	□ _{1.0} Fe ³⁺ _{1.0}	Fe ³⁺	Fe ³⁺	C2/m	(Holtstam et al., 2017)
Маониупингит-(Ce)	Ce ₂	Ce ₂	Fe ³⁺	Ti ₂	Ti	Ti	C2/m	(Shen et al., 2005)
Дингдаохенгит-(Ce)	Ce ₂	Ce ₂	Ti	Ti ₂	Ti	Fe ²⁺	P2 ₁ /a	(Xu et al., 2008; Касаткин и др., 2015)
Поляковит-(Ce)	Ce ₂	Ce ₂	Mg	Ti ₂	Cr	Cr	C2/m	(Popov et al., 2001)
Стронциочевкинит	Sr ₂	Sr ₂	Fe ²⁺	Ti ₂	Ti	Ti	P2 ₁ /a	(Haggerty, Mariano, 1983)
Подгруппа перрьерита (β = 113.5–114.2°)							Ссылки	
Минерал	А		В	С		Д		Пр. гр.
	A1	A2	M1	M2	M3			
Перрьерит-(Ce)	Ce ₂	Ce ₂	Fe ²⁺	Ti ₂		Ti ₂	C2/m	(Parodi et al., 1994; Stachowicz et al., 2014; Malcherek et al., 2021)
Перрьерит-(La)	La ₂	La ₂	Fe ²⁺	Ti ₂		Ti ₂	P2 ₁ /a	(Chukanov et al., 2012b)
Мацубараит	Sr ₂	Sr ₂	Ti	Ti ₂		Ti ₂	C2/m	(Miyajima et al., 2002)
Хезуолинит**	Sr ₂	Sr ₂	Zr	Ti		Ti	C2/m	(Yang et al., 2012)
Ренгеит	Sr ₂	Sr ₂	Zr	Ti		Ti	P2 ₁ /a	(Miyajima et al., 2001)

*Деэлюарит-(Ce) содержит 0.89 атома W, который статистически распределен по M1–4 позициям, и, несмотря на то что он не преобладает ни в какой из M-позиций, идеализированная формула имеет вид Ce₄Mg(Fe³⁺₂W)□(Si₂O₇)₂O₆(OH)₂.

**По преобладающим катионам хезуолинит близок к открытому ранее ренгеиту, но при этом содержит значительное количество REE среди A-катионов (≈1 атом), а также примесь Fe, разупорядоченную по M-позициям, что позволило написать идеализированную формулу в виде (Sr,REE)₄Zr(Ti,Fe³⁺,Fe²⁺)₂Ti₂(Si₂O₇)₂O₈.

Примечание. Из-за особенностей кристаллической структуры и характера полиптипии для представителей подгрупп чевкинита и перрьерита с пр. гр. C2/m число симметрически неэквивалентных M-позиций различается. Согласно соотношению группа-подгруппа, понижение симметрии в результате катионного упорядочения с пр. гр. C2/m → P2₁/a не приводит к появлению симметрически неэквивалентных катионных позиций (Stachowicz et al., 2019b), в то время как понижение симметрии C2/m → P2₁/m приводит к возникновению пар неэквивалентных A1/A3, A2/A4 и M2/M2' позиций (Chukanov et al., 2012a). Данный факт справедлив для представителей обеих подгрупп.

*Delhuyarite-(Ce) contains 0.89 atoms of W per formula unit which is statistically distributed between M1–4 sites. Despite the absence of the site with the predominance of W the idealized formula is Ce₄Mg(Fe³⁺₂W)□(Si₂O₇)₂O₆(OH)₂.

*Based of the predominant cations hezuolinite is similar to rengerite, but contains considerable amount of REE among A-cations (≈1 atom per formula unit) and the admixture of Fe, statistically distributes between M-sites. Thus, the idealized formula of hezuolinite is (Sr,REE)₄Zr(Ti,Fe³⁺,Fe²⁺)₂Ti₂(Si₂O₇)₂O₈.

Note. The number of nonequivalent M-sites for chevkinite and perrierite subgroup (with the space group C2/m) members is different due to the crystal structure features and the type of polytypism. Based on the group-subgroup relation the C2/m → P2₁/a symmetry lowering due to the cation ordering does not lead to the appearance of the additional nonequivalent cationic sites (Stachowicz et al., 2019b), whereas the C2/m → P2₁/m symmetry lowering leads to formation of the couples A1/A3, A2/A4, and M2/M2' of nonequivalent sites (Chukanov et al., 2012a). This is valid for the members of both subgroups.

образцов из сиенитового пегматита в Бьёркедалене (Segalstad, Larsen, 1978) после прокаливания в атмосфере азота до 1000°C показал наличие в рентгеновских дифрактограммах пиков, относящихся как к чевкиниту, так и к перрьериту. Кроме того, определение соотношения церия и лантана в минералах группы чевкинита осложняется перекрыванием пиков, регистрируемых рентгеноспектральным методом при электронно-зондовом микроанализе (Lacinska et al., 2021). Образцы, обогащенные неодимом, были установлены в образцах метеори-

тов NWA 7034 и 7533, представляющих собой марсианские брекчии (Liu et al., 2016).

В последние десятилетия появилось значительное количество новых данных по минералам группы чевкинита (Macdonald, Belkin, 2002; Stachowicz et al., 2014, 2019a, б; Касаткин и др., 2015; Liu et al., 2016; Macdonald et al., 2019; Nagashima et al., 2020; Попов, 2021; Malcherek et al., 2021; Lacinska et al., 2021; Malczewski et al., 2023), что позволило заметно расширить и частично пересмотреть ранее существовавшие представления об особенно-

стях их химического состава, а также кристаллохимии. Кроме того, известны и синтетические аналоги этих минералов (Ito, 1967; Ito, Arem, 1971), которые характеризуются широкими вариациями химического состава и обладают рядом таких физических свойств, включая транспортные (Sheikh et al., 2023), диэлектрические (Wang et al., 2008, 2014; Chameswary et al., 2010) и магнитные (Chen et al., 1994; Gueho et al., 1995; Wang et al., 1995; Abeysinghe et al., 2016), что делает их перспективными материалами.

Поскольку минералы группы чевкинита характеризуются модулярным строением (Ferraris et al., 2008; Malcherek et al., 2021), а также принадлежат к полисоматической серии с общей формулой $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$), в основе которой лежат модули рутилового типа (Wang et al., 1992), актуальным является анализ представителей данной группы с точки зрения комбинации OD-теории и модулярной кристаллохимии (Ferraris et al., 2008; Aksenov et al., 2023).

Кристаллическая структура кристофшеферита (Ce) (Аксенов, 2012; Chukanov et al., 2012a) первоначально была уточнена в рамках низкосимметричной пространственной группы (пр. гр.) $P2_1/m$ до итогового R -фактора 5.5%, которая позволила установить локальные особенности распределения с высокой степенью детализации. При этом накопленные данные о кристаллохимии минералов группы чевкинита позволяют предполагать возможное наличие сложного двойникования или политипию, а также эффекты радиационного повреждения структуры из-за примеси U и Th, что существенно образом сказывается на результатах рентгеноструктурного анализа. В связи с этим предполагается уточнение кристаллических структур в приближении как высокой симметрии, так и низкой. В данной работе нами выполнено повторное уточнение кристаллической структуры кристофшеферита (Ce) в высокосимметричной пр. гр. $P2_1/a$ с использованием полученного ранее массива дифракционных данных, а также проведен топологический и симметричный анализ (в рамках OD-теории) представителей группы чевкинита.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Единственный образец, в котором достоверно идентифицирован кристофшеферит (Ce), представляет собой эруптивный обломок магматической породы, преимущественно сложенной ортоклазом, который был найден в продуктах вулканической деятельности Лаахерского палеовулкана в Айфеле (Германия) (Laacher See volcano, near Mendig, Eifel Mountains, Rhineland-Palatinate (Rheinland-Pfalz), Germany). Кроме кристофшеферита (Ce) эта порода содержит в качестве второстепенных и аксессуарных компонентов родонит, буста-

мит, тефроит, циркон, фторапатит, пирофанит и якобит.

От других представителей группы чевкинита кристофшеферит отличается высоким содержанием марганца. Его эмпирическая формула, рассчитанная по результатам электронно-зондовых анализов с учетом данных XANES и условия баланса зарядов: $(Ce_{1.72}La_{1.48}Nd_{0.17}Pr_{0.04}Ca_{0.57})_{\Sigma 3.98}Mn^{2+}_{0.76}Fe^{2+}_{0.72}Mg_{0.02}Fe^{3+}_{0.48}Al_{0.02}Ti_{2.935}Nb_{0.09}Si_{3.98}O_{22}$ (Chukanov et al., 2012a). Благодаря молодому возрасту (около 13 000 лет) и практически полному отсутствию тория кристофшеферит (Ce) не метамиктен и обладает совершенной кристаллической структурой.

Рентгеноструктурный анализ

Экспериментальный набор дифракционных данных получен в полной сфере обратного пространства с использованием монокристалльного дифрактометра Xcalibur Oxford Diffraction, оснащенного CCD-детектором (Chukanov et al., 2012a). Полученные параметры моноклинной элементарной ячейки: $a = 13.3768(1)$, $b = 5.7423(1)$, $c = 11.0845(1)$ Å, $\beta = 100.584(1)^\circ$; $V = 836.96(1)$ Å³. Анализ дифракционных отражений показал, что из всего массива дифракционных данных, содержащего 39 831 отражение с $I > 3\sigma(I)$, моноклинной пр. гр. $P2_1/m$ ($R_{int} = 2.78\%$) не соответствуют лишь шесть – эквивалентов слабого отражения (030) с $3.4 < I/\sigma(I) < 6.9$. При этом формальный анализ с помощью программы Platon (Spek, 2003) указывал на сильную псевдосимметрию и пр. гр. $P2_1/a$, которой не соответствовало 104 отражения типа $h0l$ с $h = 2n + 1$ (они характеризовались значительным отношением $I/\sigma(I) < 15.7$), а также упомянутые эквиваленты отражения (030), для которого не выполняется условие погасания $0k0$ с $k = 2n + 1$. Поскольку число отражений, нарушающих плоскость a скользящего отражения, составляло менее 0.01% от общего числа наблюдаемых отражений, нами было решено повторно уточнить кристаллическую структуру кристофшеферита (Ce) в высокосимметричной пр. гр. $P2_1/a$. После усреднения эквивалентных отражений осталось 7265 отражений с $I > 3\sigma(I)$ ($\theta_{max} = 50.75^\circ$; $\sin\theta/\lambda < 0.948$ Å⁻¹), из которых 4353 ($\theta_{max} = 45^\circ$; $\sin\theta/\lambda < 0.9$ Å⁻¹) были использованы для дальнейшего поиска и уточнения кристаллической структуры. Характеристика кристалла и эксперимента приведены в табл. 2.

В качестве стартовой модели использовались координаты атомов в кристаллической структуре дингдаохенгита (Ce) (Xu et al., 2008). Из-за сложного химического состава и большого числа структурных позиций распределение катионов проводилось на основе кристаллохимических критериев, которые учитывают средние расстояния катион-анион в позиции, а также число электронов e_{calc} в позиции (Hawthorne et al., 1995). Итоговая модель

Таблица 2. Кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения кристаллической структуры кристофшеферита-(Ce)

Table 2. Crystallographic data and the refinement results of the crystal structure of christofschäferite-(Ce)

Кристаллоструктурные данные	
Химическая формула	(REE,Ca) ₄ MnTi ₃ (Fe ³⁺ , Fe ²⁺)(Si ₂ O ₇) ₂ O ₈
<i>T</i> (К)	293
Сингония	Моноклинная
Пр. гр.	<i>P</i> 2 ₁ / <i>a</i>
Параметры ячейки	
<i>a</i> (Å)	13.3768(1)
<i>b</i> (Å)	5.5723(1)
<i>c</i> (Å)	11.0845(1)
β (°)	100.584(1)
<i>V</i> (Å ³)	836.96(10)
<i>Z</i>	2
<i>D_x</i> , г/см ³	4.855
Размеры кристалла, мм	0.23 × 0.20 × 0.17
Характеристики эксперимента	
Дифрактометр	Xcalibur Oxford Diffraction
Тип излучения; λ, Å	(CCD-детектор)
Коэффициент поглощения μ, мм ⁻¹	MoK _α ; 0.71069
<i>F</i> (000)	12.602
θ _{мин} – θ _{макс} , град.	1120
Пределы <i>h</i> , <i>k</i> , <i>l</i>	4.17–50.75
Общее число отражений	–16 < <i>h</i> < 28, –12 < <i>k</i> < 12, –24 < <i>l</i> < 24
Число усредненных отражений	51 369
Число независимых отражений	4965
<i>R</i> _{уср} , %	4353 <i>I</i> > 3σ(<i>I</i>)
Результаты уточнения	
Метод уточнения	МНК по <i>F</i> ²
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂	2.14/4.17
Число уточняемых параметров	159
Весовая схема	1/(σ ² <i>I</i> + 0.0009 <i>F</i> ²)
Δρ _{мин} /Δρ _{макс} (eÅ ⁻³)	–2.32/2.24
GooF (Goodness of fit)	1.13

кристаллической структуры кристофшеферита-(Ce) уточнена с помощью программы JANA2006 (Petricek et al., 2014) до значения *R*₁ = 2.14% в анизотропном приближении атомных смещений. Окончательные координаты позиций, заселенности и параметры атомных смещений приведены в табл. 3, а основные межатомные расстояния и локальный баланс валентностей (Brown, Altermatt, 1985; Brese, O’Keeffe, 1991) – в табл. 4 и 5 соответственно.

**Симметричный и топологический анализ
и расчет сложности**

В основу симметричного анализа кристаллических структур положен классический подход формализма OD-теории (Dornberger-Schiff, 1964) и модулярной кристаллографии (Ferraris et al., 2008; Ak-

senov et al., 2023). Анализ топологических особенностей на базе натуральных тайлингов (Blatov et al., 2010) и расчет сложности (Krivovichev, 2013; Krivovichev et al., 2022) кристаллических структур представителей группы чевкинита, а также родственных синтетических фаз выполнен с использованием программы ToposPro (Blatov et al., 2014).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

**Кристаллическая структура
кристофшеферита-(Ce)**

Несмотря на повышение симметрии по сравнению с ранее полученными данными (Chukanov et al., 2012a), основной мотив структуры и характер распределения катионов по окта- и тетраэдрическим

Таблица 3. Координаты атомов, параметры атомных смещений ($U_{\text{эбв}}$, Å²), кратность позиций (Q), вычисленное (e_{calc}) и уточненное (e_{ref}) число электронов и состав позиций в кристаллической структуре кристофшеферита-(Ce)**Table 3.** Site coordinates, displacement parameters ($U_{\text{эбв}}$, Å²), site multiplicities (Q), calculated (e_{calc}) and refined (e_{ref}) number of electrons, and site composition in the crystal structure of christofschäferite-(Ce)

Позиция	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{эбв}}$	Q	$e_{\text{calc}}/e_{\text{ref}}$	Состав
A1	0.43120(1)	0.51935(2)	0.76115(1)	0.0080(1)	4	51.16/51.65	$REE_{0.833}Ca_{0.167}$
A2	0.14281(1)	0.48915(2)	0.76617(1)	0.0076(1)	4	52.55/52.98	$REE_{0.868}Ca_{0.132}$
M1	0.5	0	0	0.0072(1)	2	25.23/25.24	$Mn_{0.76}Fe_{0.24}$
M2	0.25305(2)	0.25194(4)	0.50002(2)	0.0060(1)	4	23.74/23.14	$Ti_{0.715}Fe_{0.285}$
M3	0	0	0.5	0.0080(1)	2	23.58/23.34	$Ti_{0.65}Fe_{0.35}$
M4	0.5	0	0.5	0.0081(1)	2	24.57/23.95	$Ti_{0.85}Nb_{0.09}Fe_{0.06}$
Si1	0.30027(5)	0.00074(6)	0.7673(1)	0.0045(1)	4		Si
Si2	0.35502(5)	0.50029(7)	0.0465(1)	0.0054(1)	4		Si
O1	-0.0216(1)	0.7555(2)	0.3738(1)	0.0093(3)	4		O
O2	-0.0237(1)	0.2481(2)	0.3743(1)	0.0088(3)	4		O
O3	0.4176(1)	0.2648(2)	0.0951(1)	0.0111(3)	4		O
O4	0.4312(1)	0.7169(3)	0.0951(1)	0.0122(3)	4		O
O5	0.2757(1)	0.2378(2)	0.6856(1)	0.0089(3)	4		O
O6	0.2649(1)	-0.2315(2)	0.6854(1)	0.0083(3)	4		O
O7	0.3538(1)	0.5060(2)	0.5237(2)	0.0078(3)	4		O
O8	0.3133(1)	0.5066(2)	-0.0977(1)	0.0093(3)	4		O
O9	0.3478(1)	-0.0024(2)	0.4902(2)	0.0092(3)	4		O
O10	0.2350(2)	0.0241(3)	0.8755(2)	0.0218(5)	4		O
O11	0.4181(2)	-0.0265(3)	0.8211(2)	0.0177(4)	4		O

позициям сохраняется, хотя из-за меньшего числа независимых позиций в модели с пр. гр. $P2_1/a$ распределение становится менее упорядоченным по сравнению с таковым модели с пр. гр. $P2_1/m$. Кристаллохимическую формулу кристофшеферита-(Ce), уточненную в рамках пр. гр. $P2_1/a$, можно записать в виде ($Z = 2$): $^{A1}(REE_{1.67}Ca_{0.33})^{A2}(REE_{1.74}Ca_{0.26})^{M1}(Mn_{0.76}Fe_{0.24})^{M2}(Ti_{1.43}Fe_{0.57})^{M3}(Ti_{0.65}Fe_{0.35})^{M4}(Ti_{0.85}Nb_{0.09}Fe_{0.06})(Si_2O_7)_2O_8$.

По аналогии с полученной ранее моделью в крупных полиэдрах $A1O_9$ и $A2O_{10}$ со средними расстояниями $A-O = 2.598$ и 2.672 Å соответственно располагаются преимущественно катионы редкоземельных элементов (1.67 и 1.74 атома на формулу, а.ф.), среди которых, согласно данным микронного анализа, преобладают церий. При этом их дефицит компенсируется за счет кальция. В гетерополиэдрическом слое в наиболее крупном октаэдре $M1O_6$ со средним расстоянием $M1-O$, равным 2.188 Å преобладает марганец (0.76 атома) с примесью двухвалентного железа (0.24 а.ф.), что хорошо согласуется с ионными радиусами данных катионов (Shannon, 1976).

В октаэдрическом слое рутилового типа во всех октаэдрах $M2-4O_6$ наблюдается преобладание титана над остальными катионами. При этом в октаэдрах $M2O_6$ и $M3O_6$ со средними расстояниями катион-кислород 1.989 и 1.988 Å соответственно дефицит титана компенсируется за счет атомов железа (0.57 и 0.35 а.ф.), а в наиболее крупном октаэдре

$M4O_6$ со средним расстоянием $M4-O$ 2.008 Å кроме железа (0.06 а.ф.) установлена также примесь ниобия (0.09 а.ф.). Такое распределение в целом хорошо согласуется с рассеивающей способностью позиций, а также подтверждается локальным балансом валентностей. Однако, как было отмечено ранее, из-за повышения симметрии и уменьшения числа симметрически неэквивалентных позиций по сравнению с наблюдаемыми в полученной ранее модели (Chukanov et al., 2012a) установленное распределение является более разупорядоченным и не отражает все локальные структурные особенности. Так, ранее для кристофшеферита-(Ce) (Chukanov et al., 2012a) установлено упорядоченное распределение катионов по позициям в октаэдрическом слое рутилового типа с преобладанием железа в октаэдре $M4O_6$, что может указывать на причину появления дополнительных отражений, нарушающих плоскость a скользящего отражения.

Кристофшеферит-(Ce) является единственным Mn-доминантным представителем группы чевкита. При этом, согласно данным XANES спектроскопии, весь марганец двухвалентный и располагается в наиболее крупном октаэдре $M1O_6$, средние расстояния которого соответствуют ионному радиусу Mn^{2+} . Интересно отметить, что вместе с Mn^{2+} в октаэдре $M1O_6$ находится только Fe^{2+} , в то время как в Ti-доминантных октаэдрах $M2-4O_6$ железо разновалентное.

Таблица 4. Межатомные расстояния в кристаллической структуре кристофшеферита-(Ce), Å

Table 4. Interatomic distances in the crystal structure of christofschäferite-(Ce), Å

Связь		Расстояние	Связь		Расстояние
A1	O8	2.418(2)	M2	O9	1.950(2)
	O2	2.488(1)		O9	1.969(2)
	O1	2.581(2)		O7	1.971(1)
	O4	2.586(2)		O7	1.992(2)
	O3	2.642(1)		O5	2.025(1)
	O5	2.646(1)		O6	2.028(1)
	O7	2.647(2)	Среднее, Δ		1.989, 2.136
	O6	2.649(1)	M3	O1	1.966(1) × 2
	O11	2.705(2)		O2	1.978(1) × 2
	Среднее			O7	2.021(2) × 2
A2	O3	2.446(1)	Среднее, Δ		1.988, 1.410
	O1	2.466(1)	M4	O2	1.993(1) × 2
	O8	2.495(2)		O1	2.011(1) × 2
	O2	2.515(1)		O9	2.019(2) × 2
	O4	2.519(2)	Среднее, Δ		2.008, 0.293
	O6	2.564(1)	Si1	O11	1.588(2)
	O5	2.574(2)		O10	1.615(3)
	O9	2.868(2)		O6	1.633(1)
	O10	3.094(2)		O5	1.634(1)
	O11	3.182(2)	Среднее		1.618
	Среднее		Si2	O8	1.593(2)
O11	2.087(2) × 2	O10		1.612(3)	
O4	2.227(2) × 2	O3		1.629(1)	
O3	2.250(2) × 2	O4		1.636(2)	
Среднее, Δ		Среднее		1.618	

Примечание. Степень искажения полиэдров (дисторсия Δ) определяется по формуле $\Delta = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \left[\frac{R_i - R_{av}}{R_{av}} \right]^2 \times 10\,000$ (Brown, Shannon, 1973).

Note. The degree of polyhedral distortion (Δ) was calculated as $\Delta = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \left[\frac{R_i - R_{av}}{R_{av}} \right]^2 \times 10\,000$ (Brown, Shannon, 1973).

Особенности катионного упорядочения в минералах группы чевкинита

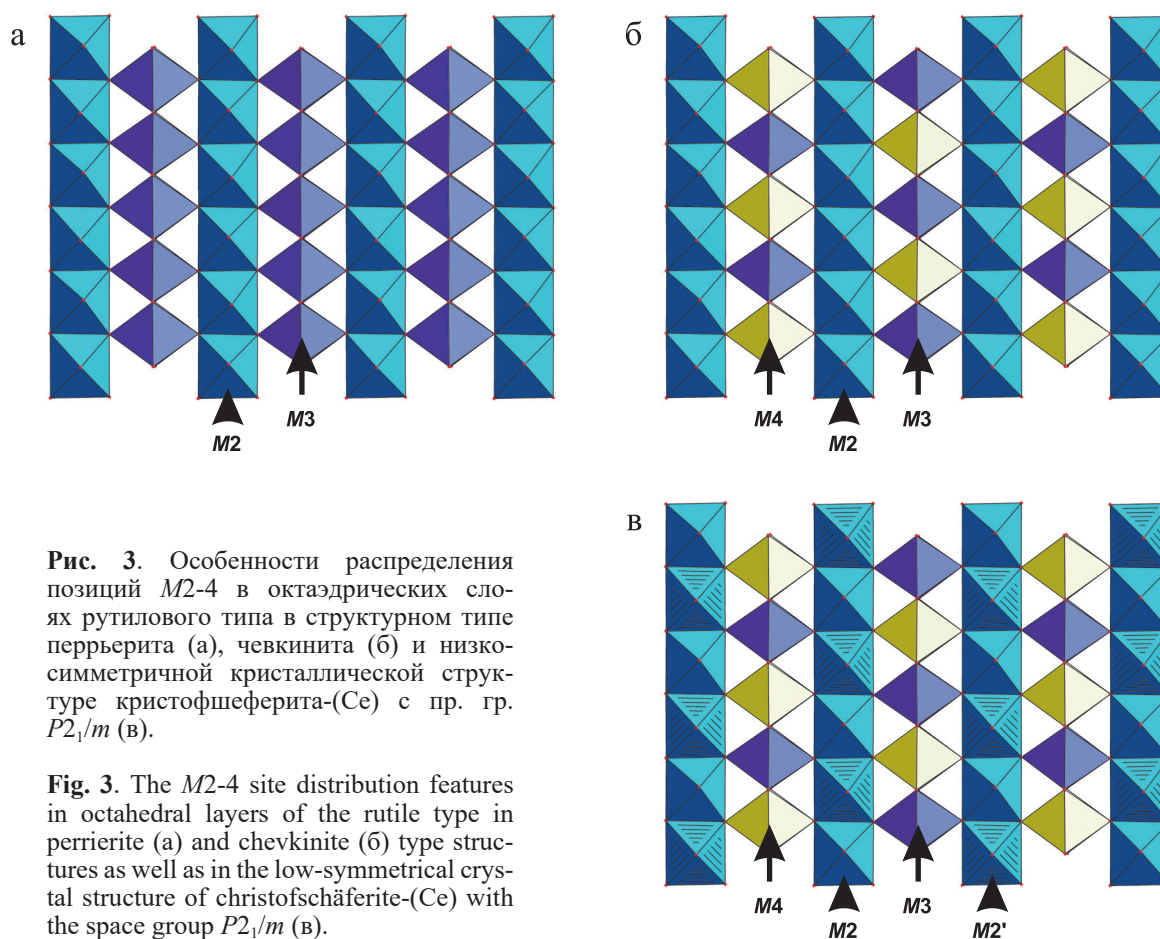
Важнейшая особенность структур большинства минералов группы чевкинита – неэквивалентность октаэдрических позиций, что способствует упорядочению катионов в октаэдрах MO_6 и отражается в различных схемах понижения симметрии (Sokolova et al., 2004; Stachowicz et al., 20196). Как правило, октаэдр $M1O_6$ в гетерополиэдрическом слое наиболее крупный, характеризуется значительным разбросом средних расстояний, степенью искажения и занят Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ti, Zr, Mg и Mn. Меньшие по размеру и менее искаженные октаэдры $M2-4O_6$ в слое рутилового типа в основном заселены Ti, хотя в некоторых из этих позиций могут преобладать Fe^{3+} или Sr. Обычно октаэдры TiO_6 сильно искажены с одним укороченным расстоянием (Chukanov et al., 2023), но для структурного типа рутила та-

кое искажение не наблюдается, возможно, рутиловый слой является одним из исключений вследствие своих топологических особенностей. Интересно отметить, что у мацубарита все октаэдры MO_6 заселены одинаково – только титаном (Miyajima et al., 2002). При этом наибольший вклад в понижение симметрии дает именно упорядочение катионов по октаэдрам $M2-4O_6$, которое схематически представлено на рис. 3.

В кристаллических структурах минералов, относящихся к структурному типу перрьерита, имеется три независимые M-позиции (см. рис. 3). В $M2$ - и $M3$ -позициях, которые располагаются в пределах октаэдрического слоя рутилового типа, у всех известных представителей этого типа преобладает Ti. В октаэдрической $M1$ -позиции гетерополиэдрического слоя у перрьерита-(Ce) и перрьерита-(La) преобладает Fe^{2+} (см. табл. 1), в то время как у стронциевых представителей преобладают четы-

Таблица 5. Расчет локального баланса валентностей в кристаллической структуре кристофшеферита-(Ce)**Table 5.** Bond-valence sum calculations for the crystal structure of christofschäferite-(Ce)

Позиция	A1	A2	M1	M2	M3	M4	Si1	Si2	V_{σ} , в.е.
O1	0.29	0.40			0.63 _{x2↓}	0.60 _{x2↓}			1.92
O2	0.38	0.35			0.61 _{x2↓}	0.63 _{x2↓}			1.97
O3	0.25	0.43	0.28 _{x2↓}					0.99	1.95
O4	0.29	0.35	0.30 _{x2↓}					0.97	1.91
O5	0.24	0.30		0.54			0.97		2.05
O6	0.24	0.31		0.54			0.98		2.07
O7	0.24			0.63 + 0.59	0.54 _{x2↓}				2.00
O8	0.45	0.37						1.09	1.91
O9		0.13		0.67 + 0.63		0.59 _{x2↓}			2.02
O10		0.07					1.02	1.03	2.12
O11	0.21	0.06	0.43 _{x2↓}				1.10		1.80
V_{κ} , в.е.	2.59	2.77	2.02	3.60	3.56	3.64	4.07	4.08	



рехвалентные M1-катионы: Ti в мацубараите и Zr в хезуолините и ренгегите. В кристаллических структурах минералов, относящихся к структурному типу чевкинита, присутствуют четыре независимые M-позиции: M1 и M2 те же, а позиция M3 распадается на две неэквивалентных – M3 и M4 (Stachowicz et al., 2019б) (см. рис. 3, табл. 1). В M2-позициях октаэдрического слоя у большинства известных пред-

ставителей структурного типа чевкинита преобладает Ti, исключение составляет дезлюарит-(Ce) с идеализированной формулой $Ce_4Mg(Fe^{3+}, W)_3 \square (Si_2O_7)_2O_6(OH)_2$ (Holtstam et al., 2017), у которого M2-позиция частично вакантна, что приводит к протонированию кислородных вершин некоторых октаэдров M_3O_6 и M_4O_6 . В M3-позиции также преобладает Ti, кроме упомянутого дезлюарита-(Ce),

где эта позиция преимущественно заполнена Fe^{3+} , и поляковита-(Ce) с идеализированной формулой $(\text{Ce}, \text{Ca})_4(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$, в кристаллической структуре которого позиция $M3$ заселена Cr^{3+} (Porov et al., 2001). Наибольшее химическое разнообразие в октаэдрическом слое проявляет позиция $M4$, которая может быть заселена Ti [чевкинит-(Ce), маониупингит-(Ce) $(\text{Ce}, \text{Ca})_4(\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}, \text{Fe}^{2+}, \square)(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Nb})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$ и стронцио-чевкинит $(\text{Sr}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Ca})_4\text{Fe}^{2+}(\text{Ti}, \text{Zr})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$], Fe^{3+} [кристофшеферит-(Ce)-(P2/m) и дезлюарит-(Ce)], Fe^{2+} [дингдаохенгит-(Ce) $(\text{Ce}, \text{La})_4\text{Fe}^{2+}(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$] или Cr^{3+} [поляковит-(Ce)].

Поскольку составы чевкинита-(Ce) и перрьерита-(Ce) близки, их ранее считали полиморфами (Бонштедт-Куплетская и др., 1972). Однако, учитывая характер заселения различных MO_6 -октаэдров в кристаллических структурах этих минералов, можно констатировать, что в действительности ситуация сложнее, чем привычно понимаемый полиморфизм: с одной стороны, их принятые упрощенные кристаллохимические формулы немного различны $(\text{Ce}_4\text{Fe}^{2+}\text{Ti}_2\text{Fe}^{3+}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$ для чевкинита-(Ce) и $\text{Ce}_4\text{MgFe}^{3+}_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$ для перрьерита-(Ce)), а с другой – нельзя исключить, что возможны такие составы (с учетом значительных пределов замещения Ti на Fe в октаэдрах $M3\text{O}_6$ и $M4\text{O}_6$), при которых чевкинит-(Ce) и перрьерит-(Ce) окажутся химически идентичными. В реальной ситуации чевкинит-(Ce) чаще имеет более высокое отношение Fe:Ti по сравнению с перрьеритом-(Ce) (Бонштедт-Куплетская и др., 1972). С формальной точки зрения, если не принимать во внимание характер распределения катионов по позициям, полиморфами (а точнее – политипами) являются перрьерит-(Ce) и дингдаохенгит-(Ce) $(\text{Ce}, \text{La})_4\text{Fe}^{2+}(\text{Ti}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Fe}^{3+})_2\text{Ti}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$ (см. табл. 1). Нужно отметить, что часть приведенных в справочниках анализов чевкинита-(Ce), возможно, относится, в современном понимании кристаллохимии и номенклатуры рассматриваемой группы, к дингдаохенгиту-(Ce) или маониупингиту-(Ce), диагностика которых без рентгеноструктурного анализа затруднительна. Более того, в первой (структурной) публикации по будущему маониупингиту-(Ce) (Yang et al., 2002) этот минерал описан под названием Fe-rich chevkinite-(Ce).

Политипия и модулярность минералов группы чевкинита и родственных синтетических фаз

Как уже отмечено, структурные типы чевкинита и перрьерита различаются характером объединения октаэдрических и гетерополиэдрических слоев, заключающемся в сдвиге последних вдоль $[010]$ (Sokolova et al., 2004; Ferraris et al., 2008) (рис. 4). Детальные симметричные особенности установлены

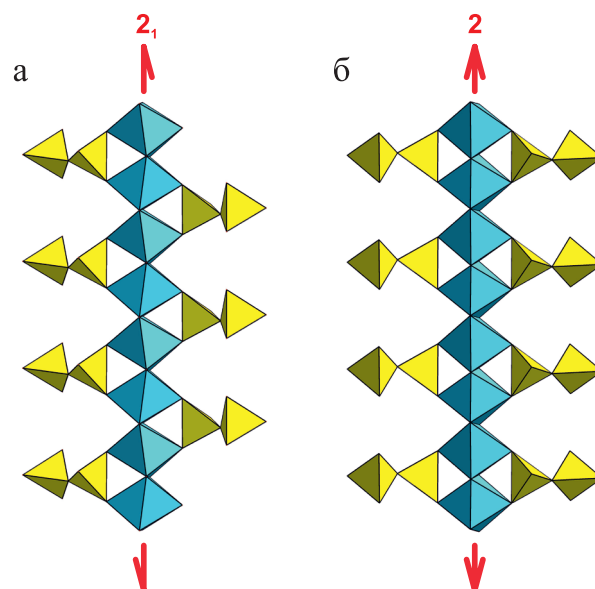


Рис. 4. Объединение Si_2O_7 -диортогрупп с $M2$ -октаэдрами в структурном типе чевкинита (а) и перрьерита (б).

Fig. 4. Types of linkages of Si_2O_7 diorthogroups and $M2\text{O}_6$ -octahedra in the chevkinite (a) and perrierite (b) type structures.

нами в рамках OD-теории для OD-семейств, содержащих более одного ($M > 1$) типа OD-слоев (Dornberger-Schiff, 1982; Dornberger-Schiff, Grell, 1982). Установлено, что представители группы чевкинита относятся к категории IV и образованы двумя типами неполярных OD-слоев, которые выбраны в соответствии с правилом “эквивалентных участков” (Grell, 1984):

- слой L_{2n} типа с симметрией $cmmm (=Cmm(m))$, согласно принципам записи симметрии слоев в OD-теории, где в круглых скобках указано направление укладки слоев, или в развернутом виде $C2/m2/m(2/m)$, который представлен октаэдрическим слоем рутилового типа (рис. 5а);

- слой L_{2n+1} типа с симметрией $c2/m (=C12/m(1))$, который соответствует гетерополиэдрическому слою (рис. 5б).

Слои обоих типов (L_{2n} и L_{2n+1}) имеют близкие трансляционные векторы **a** и **b** ($a \approx 13.7 \text{ \AA}$, $b \approx 5.7 \text{ \AA}$) и чередуются вдоль направления **c**. Поскольку симметрия слоя L_{2n} выше таковой слоя L_{2n+1} , то возможна политипия, а симметрия всех возможных политипов (как упорядоченных, так и неупорядоченных) может быть описана следующим OD-группоидом:

$$P \frac{2_1}{m} (1) l \quad P \frac{2}{m} \left(\frac{2}{m} \right) \frac{2}{m},$$

$[r, s]$

где первая линия содержит информацию о симметрии обоих типов OD-слоев, а вторая – об их сдвиге

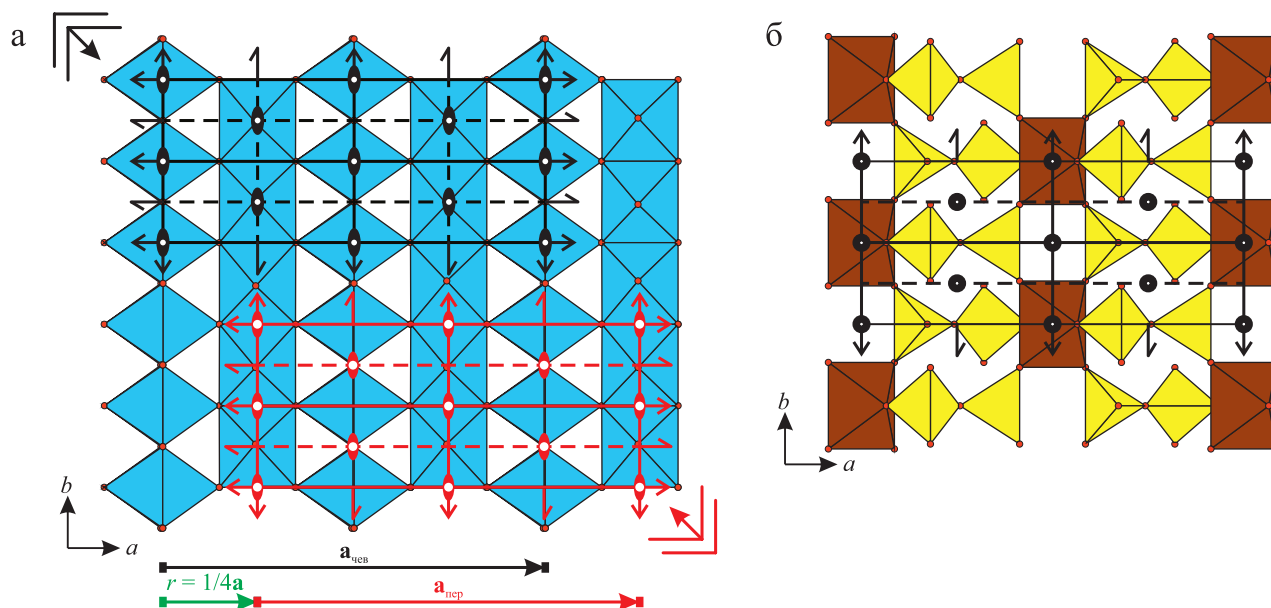


Рис. 5. Два типа неполярных OD-слоев в кристаллических структурах минералов группы чевкинита и их синтетических аналогов.

а – октаэдрический слой рутилового типа с симметрией $Cmm(m)$ (черным и красным отмечены особенности выбора начала координат в структурном типе чевкинита и перрьерита соответственно, который обусловлен значением сдвига $r = 1/4a$); б – гетерополиэдрический слой с симметрией $C12/m(1)$.

Fig. 5. Two types of non-polar OD-layers in the crystal structures of chevkinite-group minerals and their synthetic analogs.

а – octahedral layer of the rutile type with the symmetry $Cmm(m)$ (black and red lines indicate the types of choosing of the origins in the chevkinite and perrierite type structures, respectively, which depends on the shift $r = 1/4a$); б – heteropolyhedral layer with the symmetry $C12/m(1)$.

ге друг относительно друга ($ra + sb$ в соответствии с выбором начала установки пр. гр.). В зависимости от сдвига соседних OD-слоев в едином OD-семействе чевкинита можно выделить два OD-подсемейства: $r = 0$, $s = 0$ для структурного подсемейства перрьерита и $r = 1/4$, $s = 0$ для структурного подсемейства чевкинита.

В соответствии с ZNF соотношением (Ferraris et al., 2008) в структурах представителей обоих OD-подсемейств присутствуют один тип (L_{2n} , L_{2n+1} , L_{2n+2}) триплетов и два типа (L_{2n-1} , L_{2n} , L_{2n+1}) триплетов. Следовательно, минимально возможное число различных триплетов – два, что соответствует двум возможным MDO-политипам (MDO – maximal degree order (Dornberger-Schiff, 1982)).

Для OD-подсемейства перрьерита ($r = 0$, $s = 0$):

– MDO1_{пер}-политип получается в случае, когда ось второго порядка, параллельная b [-2], является активной в слое L_{2n} , что соответствует 1M-политипу со структурным типом перрьерита и параметрами моноклинной ячейки: $a \approx 13.65$, $b \approx 5.63$, $c = 11.73$ Å, $\beta = 113.6^\circ$; пр. гр. $C2/m$ (рис. 6а);

– MDO2_{пер}-политип получается в случае, когда зеркальная плоскость m , перпендикулярная c [$-m$], является активной в слое L_{2n} , что соответ-

ствует гипотетическому 2O-политипу перрьерита с параметрами ромбической ячейки: $a \approx 13.65$, $b \approx 5.63$, $c = 23.4$ Å; пр. гр. $Cmcm$ (рис. 6б).

Для OD-подсемейства чевкинита ($r = 1/4$, $s = 0$):

– MDO1_{чев}-политип возникает, когда ось второго порядка, параллельная b [-2], является активной в слое L_{2n} , что соответствует 1M-политипу со структурным типом чевкинита и параметрами моноклинной ячейки: $a \approx 13.42$, $b \approx 5.70$, $c \approx 11.14$ Å, $\beta \approx 100.4^\circ$; пр. гр. $C2/m$ (рис. 7а);

– MDO2-политип соответствует случаю, когда плоскость скользящего отражения n , перпендикулярная c [$-n$], является активной в слое L_{2n} , что наблюдается в гипотетическом 2O-политипе чевкинита с параметрами ромбической ячейки: $a \approx 13.42$, $b \approx 5.70$, $c \approx 22.28$ Å; пр. гр. $Cmce$ (рис. 7б).

Подобный характер политипии объясняет сложное двойникование в минералах группы чевкинита по $\{001\}$, так как частичные (λ -р) операции симметрии OD-структур часто являются элементами симметрии двойников (Nespolo et al., 2004).

Структурное OD-семейство чевкинита относится к более обширной модулярной серии структур с общей формулой $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$), которые различаются количеством октаэдрических

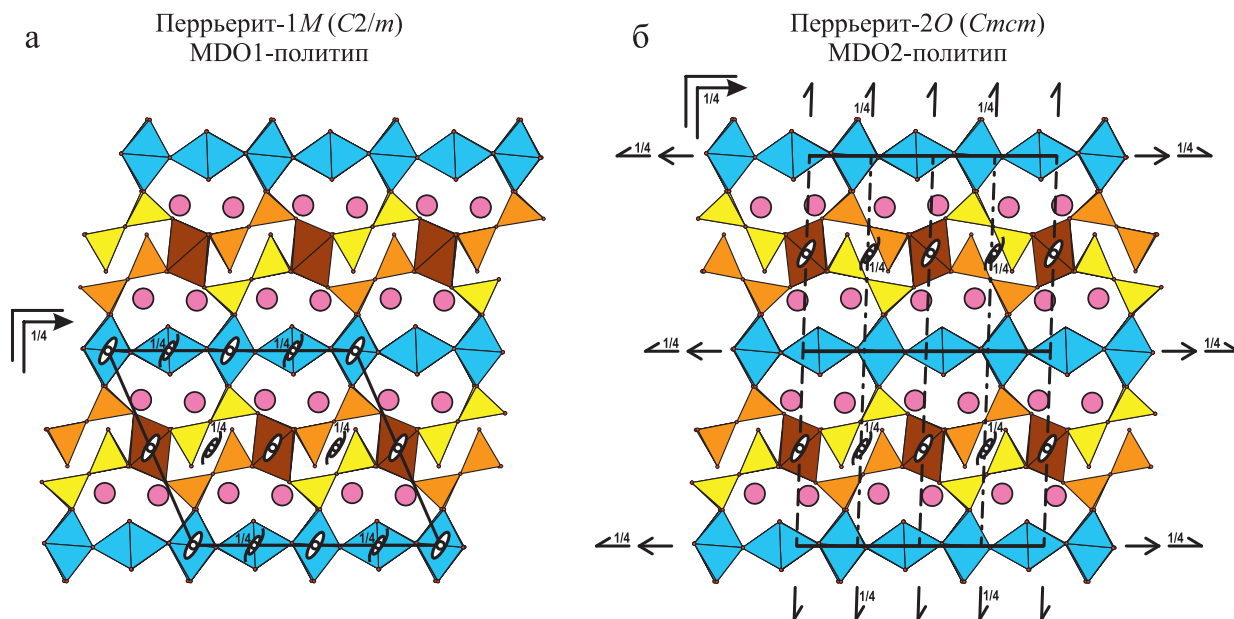


Рис. 6. MDO-политипы структурного OD-подсемейства перрьерита.

а – моноклинный 1М-политип (соответствующий структурному типу перрьерита с пр. гр. $C2/m$); б – гипотетический ромбический 2О-политип с пр. гр. $Cmcm$.

Fig. 6. MDO-polytypes of the perrierite OD-subfamily.

а – моноклинный 1М-политип (соответствующий структурному типу перрьерита с пр. гр. $C2/m$); б – гипотетический ромбический 2О-политип с пр. гр. $Cmcm$.

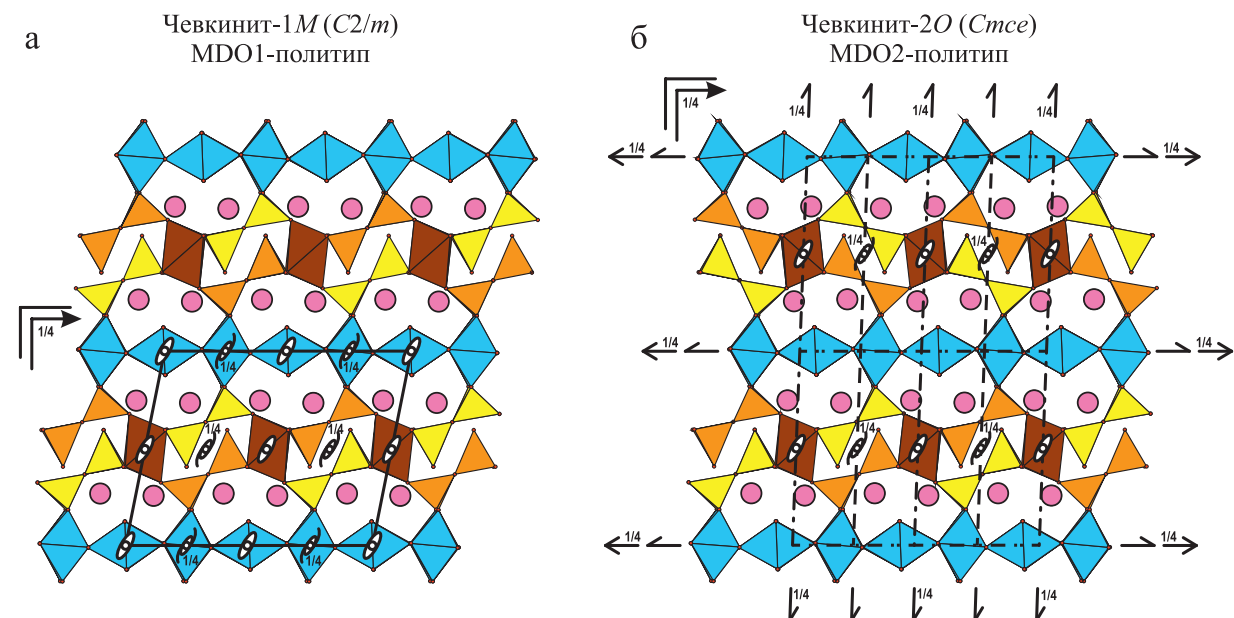


Рис. 7. MDO-политипы структурного OD-подсемейства чевкинита.

а – моноклинный 1М-политип (соответствующий структурному типу чевкинита с пр. гр. $C2/m$); б – гипотетический ромбический 2О-политип с пр. гр. $Cmce$.

Fig. 7. MDO-polytypes of the chevkinite OD-subfamily.

а – моноклинный 1М-политип (соответствующий структурному типу чевкинита с пр. гр. $C2/m$); б – гипотетический ромбический 2О-политип с пр. гр. $Cmce$.

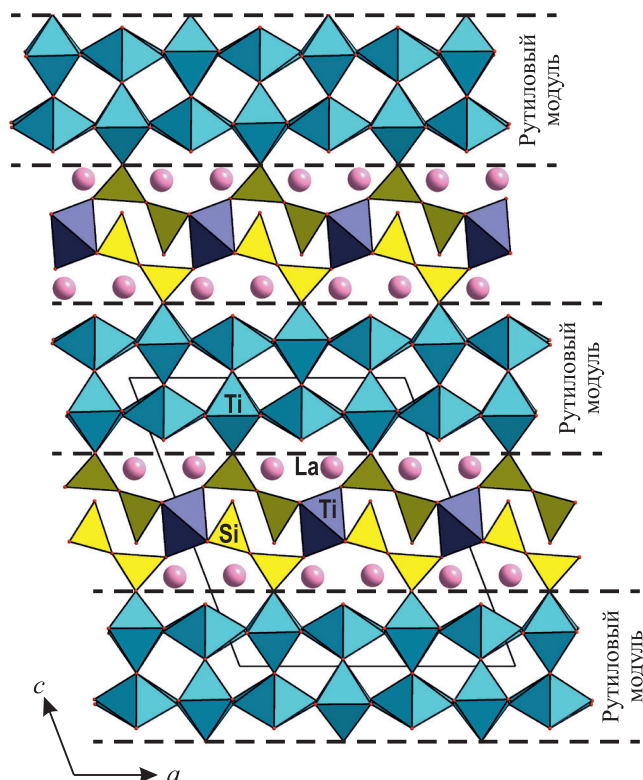


Рис. 8. Общий вид модулярной кристаллической структуры $\alpha\text{-La}_4\text{Ti}_9\text{Si}_4\text{O}_{30}$ с $m = 2$ числом октаэдрических слоев рутилового типа, относящейся к модулярной серии с общей формулой $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$).

Fig. 8. The general view of the crystal structure of $\alpha\text{-La}_4\text{Ti}_9\text{Si}_4\text{O}_{30}$ belonging to the modular series with the general formula $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$ ($m = 1, 2$) with $m = 2$ number of octahedral layers of the rutile type.

слоев рутилового типа (Ferraris et al., 2008). Следует отметить, что все природные и большинство синтетических представителей характеризуются $m = 1$, т. е. содержат только один октаэдрический слой. Единственным соединением с $m = 2$, содержащим два слоя рутилового типа, является синтетический силикат $\alpha\text{-La}_4\text{Ti}_9\text{Si}_4\text{O}_{30}$ ($=\alpha\text{-}\{\text{La}_4\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\}\{\text{Ti}_4\text{O}_8\}_2$) (Wang et al., 1992) (рис. 8) с параметрами моноклинной ячейки: $a = 13.545$, $b = 5.751$, $c = 15.189$ Å, $\beta = 110.92^\circ$; пр. гр. $C2/m$.

Оценка сложности кристаллических структур минералов группы чевкинита и анализ топологии их гетерополиэдрических квазикаркасов

Анализ структурной сложности с использованием подходов, предложенных С.В. Кривовичевым (Krivovichev, 2013; Krivovichev et al., 2022), показал, что значения индексов для структурных

типов чевкинита-1M и перрьерита-1M составляют соответственно: $v_{\text{чев}} = 35$ атомов, $v_{\text{пер}} = 35$ атомов; $(I_G)_{\text{чев}} = 3.872$ бит/атом, $(I_G)_{\text{пер}} = 3.815$ бит/атом; $(I_{G, \text{total}})_{\text{чев}} = 135.525$ бит/ячейку, $(I_{G, \text{total}})_{\text{пер}} = 135.525$ бит/ячейку. Таким образом, оба структурных типа очень близки, а различия выражены лишь в значениях I_G . Интересно также отметить, что гетерополиэдрические квазикаркасы в обоих структурных типах характеризуются одинаковым натуральным тайлингом — $[4.7^2][3^2.7^2]_2[6^2.7^2][3^3.7^3]_2$, а основные топологические различия проявляются в координационной последовательности $\{N_k\}$ для некоторых атомов. Подобная топологическая близость политипных структур была отмечена ранее и для политипов минерала барилита $\text{BaBe}_2(\text{Si}_2\text{O}_7)$ (Aksenov et al., 2023).

Политипия в структурно родственных минералах с октаэдрическими фрагментами рутилового типа

Явление модулярности и связанное с ним проявление политипии достаточно распространены среди кристаллических структур минералов и неорганических соединений (Ferraris et al., 2008; Aksenov et al., 2023). Среди примеров кристаллических структур минералов, для которых отчетливо проявлена политипия и которые содержат фрагменты рутилового типа, можно отметить флюорит $\text{Zn}_3\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (параметры моноклинной элементарной ячейки: $a = 6.371$, $b = 11.020$, $c = 13.016$ Å, $\beta = 99.34^\circ$; пр. гр. $P2_1/c$) (Grey et al., 2015) и ромбических представителей группы скунерита с общей формулой $\text{ZnM1M2M3Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_y(\text{H}_2\text{O})_{9-y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (параметры ромбической элементарной ячейки: $a \approx 11.05$, $b = 25.4$, $c = 6.4$ Å; пр. гр. $Pmab$) (Grey et al., 2018) — собственно скунерит $\text{ZnMn}^{2+}\text{Fe}^{2+}_2\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, шмидит $\text{Zn}_2\text{MnFe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, вильденауэрит $\text{ZnMn}_2\text{Fe}^{3+}_2(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и вильгельмгумбелит $\text{ZnFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_3(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Основу кристаллических структур как флюорита, так и минералов группы скунерита составляют толстые гетерополиэдрические слои (рис. 9), которые, несмотря на одинаковую стехиометрию $\{M_3(\text{PO}_4)_3\text{O}_9\}$, различаются топологически для моноклинного и ромбических представителей (Grey et al., 2018). Соседние гетерополиэдрические слои объединяются с помощью водородных связей молекул воды, координирующих катионы переходных металлов, а также молекул воды, располагающихся в межслоевом пространстве (см. рис. 9).

Если анализировать кристаллические структуры флюорита и минералов группы скунерита с использованием формализма ОД-теории, то окажется, что установленный стереоизомеризм гетерополиэдрических слоев (Grey et al., 2015, 2018) связан с их симметричными особенностями, а всех представи-

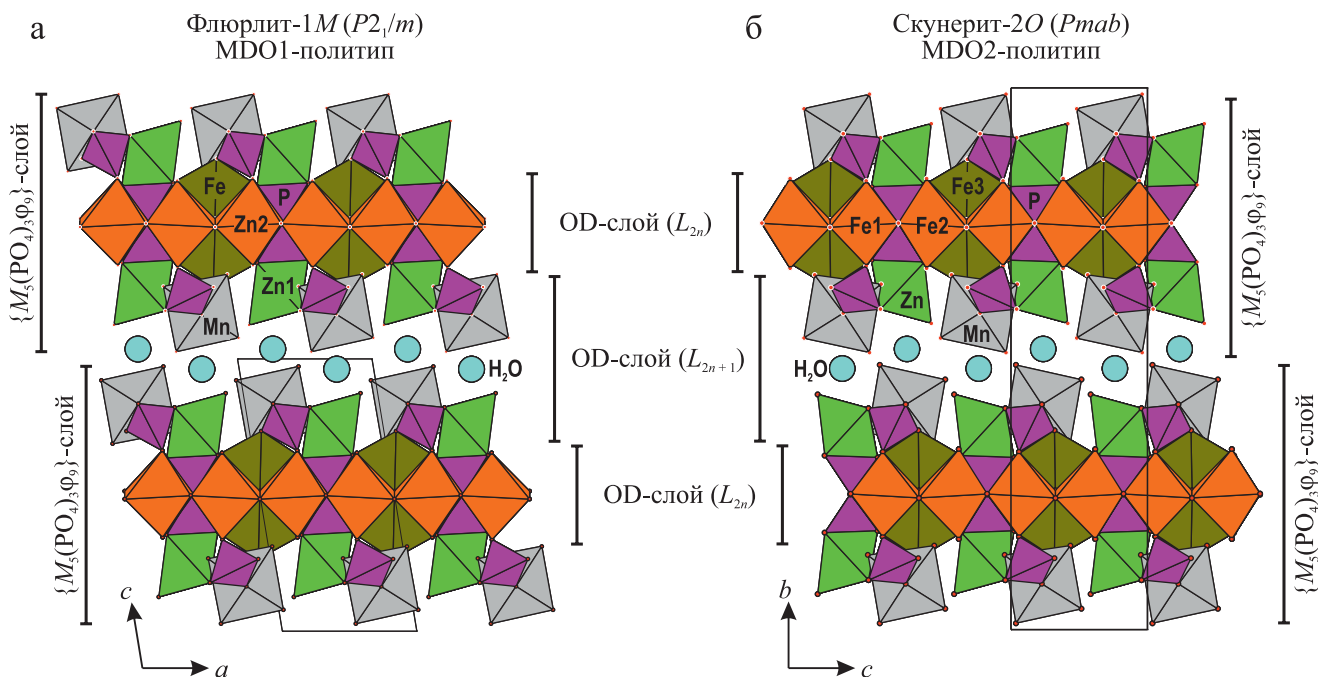


Рис. 9. Общий вид кристаллической структуры флурлита (а) и скунерита (б).

Fig. 9. The general views of flurlite (a) and schoonerite (b) crystal structures.

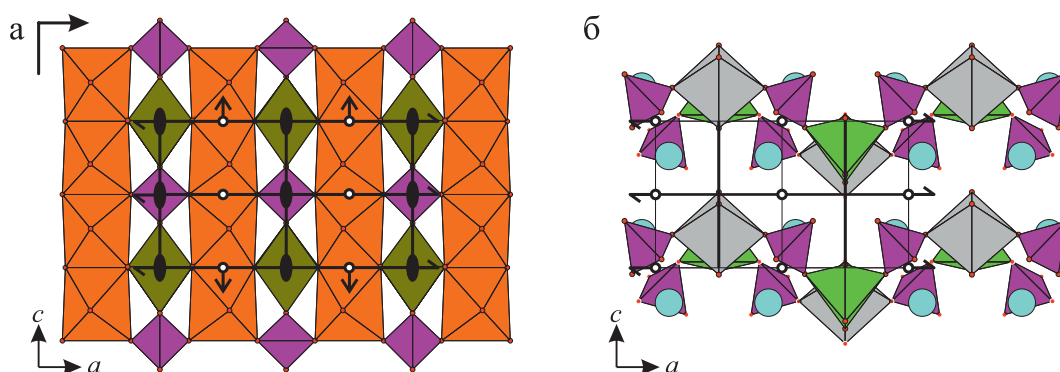


Рис. 10. Два типа неполярных OD-слоев в кристаллических структурах флурлита и минералов группы скунерита.

а – L_{2n} -слой, б – L_{2n+1} -слой.

Fig. 10. Two types of the non-polar OD-layers in the crystal structures of flurlite and schoonerite-group minerals.

а – L_{2n} -layer, б – L_{2n+1} -layer.

телей можно объединить в единое OD-семейство скунерита. Так, OD-семейство скунерита также относится к категории IV, состоящей из двух типов неполярных слоев:

– слой типа L_{2n} с симметрией $ptam$ [$=Pm(a)m$ или в развернутом виде $P 2_1/m (2/m) 2/a$], который представлен центральной частью гетерополиэдрического слоя и состоит из цепочек рутилового типа реберно-связанных октаэдров MO_6 , объединя-

ющихся цепочками из вершинсвязанных одиночных PO_4 тетраэдров и октаэдров MO_6 (рис. 10а);
– слой типа L_{2n+1} с симметрией $p2_1/m$ [или $P1(2_1/m)1$], который образован внешними частями гетерополиэдрического слоя и молекулами воды (рис. 10б).

Слои обоих типов (L_{2n} и L_{2n+1}) имеют близкие трансляционные вектора a и c ($a \approx 11.1 \text{ \AA}$, $c \approx 6.4 \text{ \AA}$) и чередуются вдоль направления c (для единообра-

зия в случае минерала флюорита параметры его элементарной ячейки необходимо изменить с помощью матрицы преобразования (0 0 1 / 1 0 0 / 0 1 0)). В таком случае единый OD-группоид можно записать в следующем виде:

$$P \frac{2_1}{m} (1)1 \quad P \frac{2}{m} \left(\frac{2}{m} \right) \frac{2}{m},$$

$[r, s]$

где $r = 0$, $s = 0$. В соответствии с ZNF соотношением (Ferraris et al., 2008), в структурах присутствуют один тип ($L_{2n}, L_{2n+1}, L_{2n+2}$) триплетов и два типа ($L_{2n-1}, L_{2n}, L_{2n+1}$) триплетов. Следовательно, минимально возможное число различных триплетов – два, что отвечает двум возможным MDO-политипам:

– MDO1-политип получается в случае, когда винтовая ось второго порядка, параллельная a [$2_1 -$], является активной в слое L_{2n} , что соответствует 1M-политипу со структурным типом флюорита и параметрами моноклинной ячейки: $a \approx 11.02$, $b \approx 13.02$, $c \approx 6.37$ Å, $\beta \approx 99.34^\circ$; пр. гр. $P2_1/m$ (см. рис. 9а);

– MDO2-политип получается в случае, когда ось второго порядка, параллельная c [$- - 2$], является активной в слое L_{2n} , что соответствует 2O-политипу со структурным типом скунерита и параметрами ромбической ячейки: $a \approx 11.10$, $b \approx 25.41$, $c \approx 6.42$ Å; пр. гр. $Pmab$ (см. рис. 9б).

Данные симметричные особенности флюорита и минералов группы скунерита позволяют утверждать, что их родство не ограничивается лишь разной стереоизомерией гетерополиэдрических слоев с общей формулой $\{M_5(PO_4)_3F_9\}$ (Grey et al., 2015, 2018), но представляет собой политипию, где флюорит является 1M-политипом, а ромбические представители группы скунерита – 2O-политипом. Соответствующие значения индексов структурной сложности составляют: $\nu = 62$ и 124 атома; $I_G = 4.309$ и 4.374 бит/атом; $I_{G, total} = 267.16$ и 542.32 бит/ячейку.

ВЫВОДЫ

Таким образом, повторно уточнена кристаллическая структура кристофшеферита-(Ce) и установлено, что, несмотря на повышение симметрии до пр. гр. $P2_1/a$ по сравнению с ранее полученными данными в рамках $P2_1/m$, основной мотив и характер распределения катионов по октаэдрическим и тетраэдрическим позициям сохраняются, хотя из-за меньшего числа независимых позиций оно становится менее упорядоченным. Выполненный кристаллохимический анализ структур природных и синтетических представителей группы чевкинита в рамках формализма OD-теории позволил объединить их в единое OD-семейство, симметрия которого описывается единым OD-группоидом. Это дало возможность как выделить два структурных OD-подсемейства, так и проанализировать

симметрию гипотетических ромбических MDO-политипов.

Применение подхода OD-теории позволило также на более детальном уровне установить симметричные закономерности стереоизомеризма для минерала флюорита и представителей группы скунерита, структуры которых также содержат фрагменты рутилового типа.

Благодарности

Авторы благодарны двум анонимным рецензентам за ценные комментарии, а также академику С.Л. Вотякову за предложение подготовить статью по результатам, доложенным на конференции “Минералы: строение, свойства, методы исследования” в 2023 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Аксенов С.М. (2012) Кристаллические структуры высокоупорядоченных минералов из поздних ассоциаций, связанных с магматическими комплексами. Дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 149 с.
- Бонштедт-Куплетская Э.М., Смольянинова Н.Н., Чухров Ф.В. (1972) Минералы. Справочник. Т. 3, вып. 1. Силикаты с одиночными и двоянными кремнекислородными тетраэдрами. М.: Наука, 883 с.
- Касаткин А.В., Епанчинцев С.Г., Нестола Ф. (2015) Дингдаохенгит-(Ce) с Обуховского увала, Южный Урал: первая находка в России. *Минералогия*, (3), 3-7.
- Попов В.А. (2021) Парагенезисы поляковита-(ce) в карбонатах и ультрамафитах Ильменских гор (Южный Урал). *Зан. РМО*, CL(6), 88-95.
- Abeyasinghe D., Smith M.D., Yeon J., Morrison G., zur Loye H.-C. (2016) New Lanthanide Mixed-Valent Vanadium(III/IV) Oxosilicates, $Ln_4V_{5-x}Zn_xSi_4O_{22}$ ($Ln = La, Ce, Pr, \text{ and } Nd$), Crystallizing in a Quasi Two-Dimensional Rutile-Based Structure. *Inorganic Chem.*, **55**(4), 1821-1830.
- Aksenov S.M., Charkin D.O., Banaru A.M., Banaru D.A., Volkov S.N., Deineko D.V., Kuznetsov A.N., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Shkurskii B.B., Yamnova N.A. (2023) Modularity, Polytypism, Topology, and Complexity of Crystal Structures of Inorganic Compounds (Review). *Structural Chem.*, **64**(10), 1797-2028.
- Blatov V.A., O’Keeffe M., Proserpio D.M. (2010) Vertex-, Face-, Point-, Schläfli-, and Delaney-Symbols in Nets, Polyhedra and Tilings: Recommended Terminology. *Cryst. Eng. Comm.*, **12**(1), 44-48.
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. (2014) Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. *Crystal Growth & Design*, **14**(7), 3576–3586.
- Brese N.E., O’Keeffe M. (1991) Bond-Valence Parameters for Solids. *Acta Crystallographica B*, **47**(2), 192-197.
- Brown I.D., Altermatt D. (1985) Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallographica B*, **41**, 244-247.
- Brown I.D., Shannon R.D. (1973) Empirical Bond-Strength–Bond-Length Curves for Oxides. *Acta Crystallographica A*, **29**(3), 266-282.

- Carbonin S., Ridolfi F., Renzulli A., Belluso E., Nodari L., Liziero F., Capella S. (2023) Mineral and Crystal Chemical Study of Pseudo- $C2/m$ Non-Metamict Chevkinite-(Ce): An Investigation into the Intracrystalline Distribution of LREE, HREE, and Octahedral Cations in Samples from the Azores and Pakistan. *Amer. Miner.* (In press)
- Chameswary J., Thomas S., Sebastian M. (2010) Microwave Dielectric Properties of $\text{Co}_2\text{La}_4\text{Ti}_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$ Ceramics. *Amer. Ceram. Soc.*, **93**(7), 1863-1865.
- Chen S.C., Ramanujachary K.V., Greenblatt M. (1994) Structure and Physical Properties of $\text{La}_{3.4}\text{Ca}_{0.6}\text{V}_5\text{Si}_4\text{O}_{22}$: A Novel Mixed-Valent Vanadium(III/IV) Oxosilicate. *Inorganic Chem.*, **33**(26), 5994-5998.
- Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Belakovskiy D.I., Göttlicher J., Britvin S.N., Möckel S. (2012a) Christofschäferite-(Ce), $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Ca})_4\text{Mn}^{2+}(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3(\text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ti})(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$ – A New Chevkinite-Group Mineral From The Eifel Area, Germany. *New Data on Minerals*, **47**, 33-42.
- Chukanov N.V., Blass G., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Van K.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M. (2012b) Perrierite-(La), $(\text{La}, \text{Ce}, \text{Ca})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mn})(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})_4(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$, a New Mineral Species from the Eifel Volcanic District, Germany. *Geol. Ore Depos.*, **54**(8), 647-655.
- Chukanov N.V., Kazheva O.N., Fischer R.X., Aksenov S.M. (2023) 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} . *Acta Crystallographica B*, **79**(2), 184-194.
- Domańska-Siuda J., Nejbert K., Bagiński B., Macdonald R., Kotowski J., Stachowicz M. (2022) Chevkinite-Group Minerals in Selected Intrusions of the Mazury Complex, North-Eastern Poland: Insights into the Formation of a Titanite-like Phase by Hydrothermal Alteration. *Mineral. Petrol.*, **116**(2), 105-119.
- Dornberger-Schiff K. (1964) Grundzüge Einer Theorie Der OD-Strukturen Aus Schichten. Berlin: Akad.-Verlag, 106 p.
- Dornberger-Schiff K. (1982) Geometrical Properties of MDO Polytypes and Procedures for Their Derivation. I. General Concept and Applications to Polytype Families Consisting of OD Layers All of the Same Kind. *Acta Crystallographica A*, **38**(4), 483-491. <https://doi.org/10.1107/S0567739482001041>
- Dornberger-Schiff K., Grell H. (1982) Geometrical Properties of MDO Polytypes and Procedures for Their Derivation. II. OD Families Containing OD Layers of $M > 1$ Kinds and Their MDO Polytypes. *Acta Crystallographica A*, **38**(4), 491-498.
- Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. (2008) Crystallography of Modular Materials. Oxford: Oxford University Press, 416 p.
- Grell H. (1984) How to Choose OD Layers. *Acta Crystallographica A*, **40**(2), 95-99.
- Grey I.E., Keck E., Mumme W.G., Pring A., Macrae C.M., Gable R.W., Price J.R. (2015) Flurlite, $\text{Zn}_3\text{Mn}^{2+}\text{Fe}^{3+}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, a New Mineral from the Hagendorf Süd Pegmatite, Bavaria, with a Schoonerite-Related Structure. *Miner. Mag.*, **79**(5), 1175-1184.
- Grey I.E., Kampf A.R., Keck E., MacRae C.M., Cashion J.D., Gozokara Y. (2018) Crystal Chemistry of Schoonerite-Group Minerals. *Europ. J. Mineral.*, **30**(3), 621-634.
- Gueho C., Giaquinta D., Mansot J.L., Ebel T., Palvadeau P. (1995) Structure and Magnetism of $\text{La}_4\text{Mn}_5\text{Si}_4\text{O}_{22}$ and $\text{La}_4\text{V}_5\text{Si}_4\text{O}_{22}$: Two New Rare-Earth Transition Metal Sorosilicates. *Chem. Mater.*, **7**(3), 486-492.
- Haggerty S.E., Mariano A.N. (1983) Strontian-Loparite and Strontio-Chevkinite: Two New Minerals in Rheomorphic Fenites from the Parana Basin Carbonatites, South America. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **84**(4), 365-381.
- Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R. (1995) Site Populations in Minerals; Terminology and Presentation of Results of Crystal-Structure Refinement. *Can. Miner.*, **33**(4), 907-911.
- Holtstam D., Bindi L., Hålenius U., Andersson B. (2017) Delhuyarite-(Ce)- $\text{Ce}_4\text{Mg}(\text{Fe}^{3+}_2\text{W})\square(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_6(\text{OH})_2$ – a New Mineral of the Chevkinite Group, from the Nya Bastnäs Fe–Cu–REE Deposit, Sweden. *Europ. J. Mineral.*, **29**(5), 897-905.
- Ito J. (1967) A Study of Chevkinite and Perrierite. *Amer. Miner.*, **52**(7-8), 1094-1104.
- Ito J., Arem J.E. (1971) Chevkinite and Perrierite: Synthesis, Crystal Growth and Polymorphism. *Amer. Miner.*, **56**(1-2), 307-319.
- Krivovichev S.V. (2013) Structural Complexity of Minerals: Information Storage and Processing in the Mineral World. *Miner. Mag.*, **77**(3), 275-326.
- Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksenov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelova L.A., Ismagilova R.M., Korniyakov I.V., Kuporev I.V., Morrison S.M., Panikorovskii T.L., Starova G.L. (2022) Structural and Chemical Complexity of Minerals: An Update. *Miner. Mag.*, **86**(2), 183-204.
- Lacinska A., Rushton J., Burgess S., Deady E.A., Turner G. (2021) The Effect of X-Ray Energy Overlaps on the Microanalysis of Chevkinite $(\text{Ce}, \text{La}, \text{Ca}, \text{Th})_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$ Using SEM EDS-WDS. *Minerals*, **11**(10), 1063.
- Liu Y., Ma C., Beckett J.R., Chen Y., Guan Y. (2016) Rare-Earth-Element Minerals in Martian Breccia Meteorites NWA 7034 and 7533: Implications for Fluid–Rock Interaction in the Martian Crust. *Earth Plan. Sci. Lett.*, **451**, 251-262.
- Macdonald R., Bagiński B., Kartashov P., Zozulya D., Dzierzanowski P. (2012) Chevkinite-Group Minerals from Russia and Mongolia: New Compositional Data from Metasomatites and Ore Deposits. *Miner. Mag.*, **76**(3), 535-549.
- Macdonald R., Belkin H.E. (2002) Compositional Variation in Minerals of the Chevkinite Group. *Miner. Mag.*, **66**(6), 1075-1098.
- Macdonald R., Marshall A.S., Dawson J.B., Hinton R.W., Hill P.G. (2002) Chevkinite-Group Minerals from Salic Volcanic Rocks of the East African Rift. *Miner. Mag.*, **66**(2), 287-299.
- Macdonald R., Bagiński B., Belkin H.E., Stachowicz M. (2019) Composition, Paragenesis, and Alteration of the Chevkinite Group of Minerals. *Amer. Miner.*, **104**(3), 348-369.
- Malcherek T., Schlüter J., Schäfer C. (2021) Perrierite-(Ce) from the Laacher See Tephra, Eifel, Germany, and the Modular Character of the Chevkinite Group of Minerals. *Phys. Chem. Miner.*, **48**(2), 10.
- Malczewski D., Grabias A., Dziurawicz M., Krzykowski T.

- (2023) ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Annealed Highly Metamict Perrierite: Activation Energy and Recrystallization Processes. *Minerals*, **13**(11), 1395.
- Miyajima H., Matsubara S., Miyawaki R., Yokoyama K., Hirokawa K. (2001) Rengeite, $\text{Sr}_4\text{ZrTi}_4\text{Si}_4\text{O}_{22}$, a New Mineral, the Sr-Zr Analogue of Perrierite from the Itoigawa-Ohmi District, Niigata Prefecture, Central Japan. *Miner. Mag.*, **65**(1), 111-120.
- Miyajima H., Miyawaki R., Ito K. (2002) Matsubaraite, $\text{Sr}_4\text{Ti}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$, a New Mineral, the Sr-Ti Analogue of Perrierite in Jadeitite from the Itoigawa-Ohmi District, Niigata Prefecture, Japan. *Europ. J. Mineral.*, **14**(6), 1119-1128.
- Muhling J.R., Suvorova A.A., Rasmussen B. (2014) The Occurrence and Composition of Chevkinite-(Ce) and Perrierite-(Ce) in Tholeiitic Intrusive Rocks and Lunar Mare Basalt. *Amer. Miner.*, **99**(10), 1911-1921.
- Nagashima M., Armbruster T., Akasaka M., Sano-Furukawa A., Nishio-Hamane D., Malsy A., Imaoka T., Nakashima K. (2020) Multi-Methodical Study of the Ti, Fe^{2+} and Fe^{3+} Distribution in Chevkinite-Subgroup Minerals: X-Ray Diffraction, Neutron Diffraction, ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy and Electron-Microprobe Analyses. *Phys. Chem. Miner.*, **47**(6), 29.
- Nespolo M., Ferraris G., Đurovič S., Takéuchi Y. (2004) Twins vs. Modular Crystal Structures. *Zeitschrift für Kristallographie*, **219**(12), 773-778.
- Parodi G.C., Della Ventura G., Mottana A., Raudsepp M. (1994) Zr-Rich Non Metamict Perrierite-(Ce) from Holocrystalline Ejecta in the Sabatini Volcanic Complex (Latium, Italy). *Mineral. Mag.*, **58**(393), 607-613.
- Petricek V., Dusek M., Palatinus L. (2014) Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Zeitschrift für Kristallographie*, **229**(5), 345-352.
- Popov V.A., Pautov L.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., McCammon C., Bazhenova L.F. (2001) Polyakovite-(Ce), $(\text{REE}, \text{Ca})_4(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})(\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{Ti}, \text{Nb})_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$, a New Metamict Mineral Species from the Ilmen Mountains, Southern Urals, Russia: Mineral Description and Crystal Chemistry. *Can. Miner.*, **39**(4), 1095-1104.
- Segalstad T.V., Larsen A.O. (1978) Chevkinite and Perrierite from the Oslo Region, Norway. *Amer. Miner.*, **63**(5-6), 499-505.
- Shannon R.D. (1976) Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, **32**(5), 751-767.
- Sheikh S., Meng J., Jacobs R., Liu J., Nachlas W.O., Morgan D. (2023) Layered Monoclinic Perrierite Oxo-Silicate $\text{La}_4\text{Mn}_5\text{Si}_4\text{O}_{22+\Delta}$: A New Interstitial Oxide Ion Conductor for Low Temperature Applications. *ECS Meeting Abstracts*, MA2023-01(40), 2803-2803.
- Shen G.-F., Yang G.-M., Xu J.-S. (2005) Maoniupingite-Ce: A New Rare-Earth Mineral from the Maoniuping Rare-Earth Deposit in Mianning, Sichuan. *Sedimentary Geol. Tethyan Geol.*, **25**(1-2), 210-216.
- Sokolova E., Hawthorne F.C., Della Ventura G., Kartashov P.M. (2004) Chevkinite-(Ce): Crystal Structure And The Effect Of Moderate Radiation-Induced Damage On Site-Occupancy Refinement. *Can. Miner.*, **42**(4), 1013-1025.
- Spek A.L. (2003) Single-Crystal Structure Validation with the Program PLATON. *App. Crystallography*, **36**, 7-13.
- Spiridonov E.M., Filimonov S.V., Semikolennykh E.S., Korotaeva N.N., Krivitskaya N.N. (2020) Chevkinite-(Ce) and Perrierite-(Ce) from the Island Arc Quartz Gabbronorite-Dolerite of the Ayu-Dag Intrusion, Crimean Mountains. *Geol. Ore Depos.*, **62**(7), 638-651.
- Stachowicz M., Bagiński B., Macdonald R., Kartashov P.M., Oziębło A., Woźniak K. (2014) Structure of Sr-Zr-Bearing Perrierite-(Ce) from the Burpala Massif, Russia. *Miner. Mag.*, **78**(7), 1647-1659.
- Stachowicz M., Bagiński B., Welch M.D., Kartashov P.M., Macdonald R., Balcerzak J., Tyczkowski J., Woźniak K. (2019a) Cation Ordering, Valence States, and Symmetry Breaking in the Crystal-Chemically Complex Mineral Chevkinite-(Ce): X-Ray Diffraction and Photoelectron Spectroscopy Studies and Mechanisms of Nb Enrichment. *Amer. Miner.*, **104**(4), 595-602.
- Stachowicz M., Welch M.D., Bagiński B., Kartashov P.M., Macdonald R., Woźniak K. (2019b) Cation Ordering, Valence States, and Symmetry Breaking in the Crystal-Chemically Complex Mineral Chevkinite-(Ce): Recrystallization, Transformation, and Metamict States in Chevkinite. *Amer. Miner.*, **104**(10), 1481-1486.
- Wang H.-J., Li B.-T., Lin H.-X., Chen W., Luo L. (2014) Effects of MgO on Crystallization and Microwave Dielectric Properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ Glass-Ceramics. *Int. J. App. Glass Sci.*, **5**(4), 436-442.
- Wang J., Chen W., Luo L. (2008) Crystallization Behavior and Microwave Dielectric Property of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ Glass-Ceramic. *J. Alloys Compounds*, **464**(1-2), 440-445.
- Wang S., Hwu S.-J. (1995) $\text{La}_4\text{Ti}_5\text{Si}_{4-x}\text{P}_x\text{O}_{22}$ ($x = 0, 1$): A New Family of Two-Dimensional Solids. Synthesis and Structure of the First Member ($m = 1$) of the Mixed-Valence Titanium(III/IV) Oxosilicate Series, $\text{La}_4\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{TiO}_2)_{4m}$. *Inorganic Chem.*, **34**(1), 166-171.
- Wang S., Hwu S.J. (1992) Mixed-Valence Lanthanum Titanium (III/IV) Oxosilicate $\text{La}_4\text{Ti}_5\text{Si}_4\text{O}_{30}$, A Novel Perrierite-Related Compound, $\text{La}_4\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{TiO}_2)_{4m}$ ($m = 2$), with a Quasi-Two-Dimensional Rutile-Based Structure. *J. Amer. Chem. Soc.*, **114**(17), 6920-6922.
- Xu J., Yang G.G., Li G., Wu Z., Shen G. (2008) Dingdaohengite-(Ce) from the Bayan Obo REE-Nb-Fe Mine, China: Both a True Polymorph of Perrierite-(Ce) and a Titanite Analog at the C1 Site of Chevkinite Subgroup. *Amer. Miner.*, **93**(5-6), 740-744.
- Yang Z., Fleck M., Smith M., Tao K., Song R., Zhang P. (2002) The Crystal Structure of Natural Fe-Rich Chevkinite-(Ce). *Europ. J. Mineral.*, **14**(5), 969-975.
- Yang Z., Giester G., Ding K., Tillmanns E. (2012) Hezuolinite, $(\text{Sr}, \text{REE})_4\text{Zr}(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2\text{O}_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, a New Mineral Species of the Chevkinite Group from Saima Alkaline Complex, Liaoning Province, NE China. *Europ. J. Mineral.*, **24**(1), 189-196.
- Yang Z., Pertlik F., Fleck M. (2008) Hydroxyl Groups in Nonmetamict Chevkinite-(Ce): A Crystal Chemical Discussion. *J. Rare Earths*, **26**(4), 609-613.

REFERENCES

- Abeysinghe D., Smith M.D., Yeon J., Morrison G., zur Loye H.-C. (2016) New Lanthanide Mixed-Valent Vanadium(III/IV) Oxosilicates, $\text{Ln}_4\text{V}_{5-x}\text{Zn}_x\text{Si}_4\text{O}_{22}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{and Nd}$), Crystallizing in a Quasi Two-Dimensional Rutile-Based Structure. *Inorganic Chem.*,

- 55(4), 1821-1830.
- Aksenov S.M. (2012) Crystal structures of high-ordered minerals from the late accosiations related with the magmatic complexes. Cand. geol. and min. sci. diss. Moscow, Moscow State University, 149 p. (In Russ.)
- Aksenov S.M., Charkin D.O., Banaru A.M., Banaru D.A., Volkov S.N., Deineko D.V., Kuznetsov A.N., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Shkurskii B.B., Yamnova N.A. (2023) Modularity, Polytypism, Topology, and Complexity of Crystal Structures of Inorganic Compounds (Review). *Structural Chem.*, **64**(10), 1797-2028.
- Blatov V.A., O'Keeffe M., Proserpio D.M. (2010) Vertex-, Face-, Point-, Schläfli-, and Delaney-Symbols in Nets, Polyhedra and Tilings: Recommended Terminology. *Cryst. Eng. Comm.*, **12**(1), 44-48.
- Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. (2014) Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. *Crystal Growth & Design*, **14**(7), 3576-3586.
- Bonshtedt-Kupletskaya E.M., Smol'yaninova N.N., Chukhrov F.V. (1972) Minerals. Handbook. Vol. 3, pt 1. Ortho- and diorthosilicates. Moscow, Nauka Publ., 883 p. (In Russ.)
- Brese N.E., O'Keeffe M. (1991) Bond-Valence Parameters for Solids. *Acta Crystallographica B*, **47**(2), 192-197.
- Brown I.D., Altermatt D. (1985) Bond-Valence Parameters Obtained from a Systematic Analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallographica B*, **41**, 244-247.
- Brown I.D., Shannon R.D. (1973) Empirical Bond-Strength-Bond-Length Curves for Oxides. *Acta Crystallographica A*, **29**(3), 266-282.
- Carbonin S., Ridolfi F., Renzulli A., Belluso E., Nodari L., Liziero F., Capella S. (2023) Mineral and Crystal Chemical Study of Pseudo-C2/m Non-Metamict Chevkinite-(Ce): An Investigation into the Intracrystalline Distribution of LREE, HREE, and Octahedral Cations in Samples from the Azores and Pakistan. *Amer. Miner.* (In press)
- Chameswary J., Thomas S., Sebastian M. (2010) Microwave Dielectric Properties of Co₂La₄Ti₃Si₄O₂₂ Ceramics. *Amer. Ceram. Soc.*, **93**(7), 1863-1865.
- Chen S.C., Ramanujachary K.V., Greenblatt M. (1994) Structure and Physical Properties of La_{3.4}Ca_{0.6}V₅Si₄O₂₂: A Novel Mixed-Valent Vanadium(III/IV) Oxosilicate. *Inorganic Chem.*, **33**(26), 5994-5998.
- Chukanov N.V., Aksenov S.M., Rastsvetaeva R.K., Belakovskiy D.I., Göttlicher J., Britvin S.N., Möckel S. (2012a) Christofschäferite-(Ce), (Ce, La, Ca)₄Mn²⁺(Ti, Fe³⁺)₃(Fe³⁺, Fe²⁺, Ti)(Si₂O₇)₂O₈ – A New Chevkinite-Group Mineral From The Eifel Area, Germany. *New Data on Minerals*, **47**, 33-42.
- Chukanov N.V., Blass G., Pekov I.V., Belakovskiy D.I., Van K.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M. (2012b) Perrierite-(La), (La, Ce, Ca)₄(Fe²⁺, Mn)(Ti, Fe³⁺, Al)₄(Si₂O₇)₂O₈, a New Mineral Species from the Eifel Volcanic District, Germany. *Geol. Ore Depos.*, **54**(8), 647-655.
- Chukanov N.V., Kazheva O.N., Fischer R.X., Aksenov S.M. (2023) Refinement of the Crystal Structure of Fresnoite, Ba₂TiSi₂O₈, from Löhley (Eifel District, Germany); Gladstone-Dale Compatibility, Electronic Polarizability and Vibrational Spectroscopy of Minerals and Inorganic Compounds with Pentacoordinated Ti^{IV}. *Acta Crystallographica B*, **79**(2), 184-194.
- Domańska-Siuda J., Nejbert K., Bagiński B., Macdonald R., Kotowski J., Stachowicz M. (2022) Chevkinite-Group Minerals in Selected Intrusions of the Mazury Complex, North-Eastern Poland: Insights into the Formation of a Titanite-like Phase by Hydrothermal Alteration. *Mineral. Petrol.*, **116**(2), 105-119.
- Dornberger-Schiff K. (1964) Grundzüge Einer Theorie Der OD-Strukturen Aus Schichten. Berlin: Akad.-Verlag, 106 p.
- Dornberger-Schiff K. (1982) Geometrical Properties of MDO Polytypes and Procedures for Their Derivation. I. General Concept and Applications to Polytype Families Consisting of OD Layers All of the Same Kind. *Acta Crystallographica A*, **38**(4), 483-491. <https://doi.org/10.1107/S0567739482001041>
- Dornberger-Schiff K., Grell H. (1982) Geometrical Properties of MDO Polytypes and Procedures for Their Derivation. II. OD Families Containing OD Layers of M > 1 Kinds and Their MDO Polytypes. *Acta Crystallographica A*, **38**(4), 491-498.
- Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. (2008) Crystallography of Modular Materials. Oxford, Oxford University Press, 416 p.
- Grell H. (1984) How to Choose OD Layers. *Acta Crystallographica A*, **40**(2), 95-99.
- Grey I.E., Keck E., Mumme W.G., Pring A., Macrae C.M., Gable R.W., Price J.R. (2015) Flurlite, Zn₃Mn²⁺Fe³⁺(PO₄)₃(OH)₂·9H₂O, a New Mineral from the Hagendorf Süd Pegmatite, Bavaria, with a Schoonerite-Related Structure. *Miner. Mag.*, **79**(5), 1175-1184.
- Grey I.E., Kampf A.R., Keck E., MacRae C.M., Cashion J.D., Gozokara Y. (2018) Crystal Chemistry of Schoonerite-Group Minerals. *Europ. J. Mineral.*, **30**(3), 621-634.
- Gueho C., Giaquinta D., Mansot J.L., Ebel T., Palvadeau P. (1995) Structure and Magnetism of La₄Mn₅Si₄O₂₂ and La₄V₅Si₄O₂₂: Two New Rare-Earth Transition Metal Sorosilicates. *Chem. Mater.*, **7**(3), 486-492.
- Haggerty S.E., Mariano A.N. (1983) Strontian-Loparite and Strontio-Chevkinite: Two New Minerals in Rheomorphic Fenites from the Parana Basin Carbonatites, South America. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **84**(4), 365-381.
- Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R. (1995) Site Populations in Minerals; Terminology and Presentation of Results of Crystal-Structure Refinement. *Can. Miner.*, **33**(4), 907-911.
- Holtstam D., Bindi L., Hålenius U., Andersson B. (2017) Delhuyarite-(Ce)-Ce₄Mg(Fe³⁺,W)□(Si₂O₇)₂O₆(OH)₂ – a New Mineral of the Chevkinite Group, from the Nya Bastnäs Fe-Cu-REE Deposit, Sweden. *Europ. J. Mineral.*, **29**(5), 897-905.
- Ito J. (1967) A Study of Chevkinite and Perrierite. *Amer. Miner.*, **52**(7-8), 1094-1104.
- Ito J., Arem J.E. (1971) Chevkinite and Perrierite: Synthesis, Crystal Growth and Polymorphism. *Amer. Miner.*, **56**(1-2), 307-319.
- Kasatkin A.V., Epanchintsev S.G., Nestola F. (2015) Dingdaohengite-(Ce) from Obukhovskiy Uval, Southern Urals: First find in Russia. *Mineralogiya*, (3), 3-7. (In Russ.)
- Krivovichev S.V. (2013) Structural Complexity of Minerals: Information Storage and Processing in the Mineral World. *Miner. Mag.*, **77**(3), 275-326.
- Krivovichev S.V., Krivovichev V.G., Hazen R.M., Aksenov S.M., Avdontceva M.S., Banaru A.M., Gorelo-

- va L.A., Ismagilova R.M., Korniyakov I.V., Kuporev I.V., Morrison S.M., Panikorsvskii T.L., Starova G.L. (2022) Structural and Chemical Complexity of Minerals: An Update. *Miner. Mag.*, **86**(2), 183-204.
- Lacinska A., Rushton J., Burgess S., Deady E.A., Turner G. (2021) The Effect of X-Ray Energy Overlaps on the Microanalysis of Chevkinite ($\text{Ce, La, Ca, Th}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_2(\text{Ti, Fe}^{3+})_3\text{Si}_4\text{O}_{22}$) Using SEM EDS-WDS. *Minerals*, **11**(10), 1063.
- Liu Y., Ma C., Beckett J.R., Chen Y., Guan Y. (2016) Rare-Earth-Element Minerals in Martian Breccia Meteorites NWA 7034 and 7533: Implications for Fluid-Rock Interaction in the Martian Crust. *Earth Plan. Sci. Lett.*, **451**, 251-262.
- Macdonald R., Bagiński B., Kartashov P., Zozulya D., Dzierżanowski P. (2012) Chevkinite-Group Minerals from Russia and Mongolia: New Compositional Data from Metasomatites and Ore Deposits. *Miner. Mag.*, **76**(3), 535-549.
- Macdonald R., Belkin H.E. (2002) Compositional Variation in Minerals of the Chevkinite Group. *Miner. Mag.*, **66**(6), 1075-1098.
- Macdonald R., Marshall A.S., Dawson J.B., Hinton R.W., Hill P.G. (2002) Chevkinite-Group Minerals from Salic Volcanic Rocks of the East African Rift. *Miner. Mag.*, **66**(2), 287-299.
- Macdonald R., Bagiński B., Belkin H.E., Stachowicz M. (2019) Composition, Paragenesis, and Alteration of the Chevkinite Group of Minerals. *Amer. Miner.*, **104**(3), 348-369.
- Malcherek T., Schlüter J., Schäfer C. (2021) Perrierite-(Ce) from the Laacher See Tephra, Eifel, Germany, and the Modular Character of the Chevkinite Group of Minerals. *Phys. Chem. Miner.*, **48**(2), 10.
- Malczewski D., Grabias A., Dziurawicz M., Krzykowski T. (2023) ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction of Annealed Highly Metamict Perrierite: Activation Energy and Recrystallization Processes. *Minerals*, **13**(11), 1395.
- Miyajima H., Matsubara S., Miyawaki R., Yokoyama K., Hirokawa K. (2001) Rengeite, $\text{Sr}_4\text{ZrTi}_4\text{Si}_4\text{O}_{22}$, a New Mineral, the Sr-Zr Analogue of Perrierite from the Itoigawa-Ohmi District, Niigata Prefecture, Central Japan. *Miner. Mag.*, **65**(1), 111-120.
- Miyajima H., Miyawaki R., Ito K. (2002) Matsubaraite, $\text{Sr}_4\text{Ti}_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2\text{O}_8$, a New Mineral, the Sr-Ti Analogue of Perrierite in Jadeitite from the Itoigawa-Ohmi District, Niigata Prefecture, Japan. *Europ. J. Mineral.*, **14**(6), 1119-1128.
- Muhling J.R., Suvorova A.A., Rasmussen B. (2014) The Occurrence and Composition of Chevkinite-(Ce) and Perrierite-(Ce) in Tholeiitic Intrusive Rocks and Lunar Mare Basalt. *Amer. Miner.*, **99**(10), 1911-1921.
- Nagashima M., Armbruster T., Akasaka M., Sano-Furukawa A., Nishio-Hamane D., Malsy A., Imaoka T., Nakashima K. (2020) Multi-Methodical Study of the Ti, Fe^{2+} and Fe^{3+} Distribution in Chevkinite-Subgroup Minerals: X-Ray Diffraction, Neutron Diffraction, ^{57}Fe Mössbauer Spectroscopy and Electron-Microprobe Analyses. *Phys. Chem. Miner.*, **47**(6), 29.
- Nespolo M., Ferraris G., Đurovič S., Takéuchi Y. (2004) Twins vs. Modular Crystal Structures. *Zeitschrift für Kristallographie*, **219**(12), 773-778.
- Parodi G.C., Della Ventura G., Mottana A., Raudsepp M. (1994) Zr-Rich Non Metamict Perrierite-(Ce) from Holocrystalline Ejecta in the Sabatini Volcanic Complex (Latium, Italy). *Mineral. Mag.*, **58**(393), 607-613.
- Petricek V., Dusek M., Palatinus L. (2014) Crystallographic Computing System JANA2006: General Features. *Zeitschrift für Kristallographie*, **229**(5), 345-352.
- Popov V.A. (2021) Parageneses of polyakovite-(ce) in carbonatites and ultramafites of the Ilmen mountains (South Urals, Russia). *Zap. RMO*, **CL**(6), 88-95. (In Russ.)
- Popov V.A., Pautov L.A., Sokolova E., Hawthorne F.C., McCammon C., Bazhenova L.F. (2001) Polyakovite-(Ce), $(\text{REE, Ca})_4(\text{Mg, Fe}^{2+})(\text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+})_2(\text{Ti, Nb})_2\text{Si}_4\text{O}_{22}$, a New Metamict Mineral Species from the Ilmen Mountains, Southern Urals, Russia: Mineral Description and Crystal Chemistry. *Can. Miner.*, **39**(4), 1095-1104.
- Segalstad T.V., Larsen A.O. (1978) Chevkinite and Perrierite from the Oslo Region, Norway. *Amer. Miner.*, **63**(5-6), 499-505.
- Shannon R.D. (1976) Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Crystallographica A*, **32**(5), 751-767.
- Sheikh S., Meng J., Jacobs R., Liu J., Nachlas W.O., Morgan D. (2023) Layered Monoclinic Perrierite Oxo-Silicate $\text{La}_4\text{Mn}_5\text{Si}_4\text{O}_{22+\Delta}$: A New Interstitial Oxide Ion Conductor for Low Temperature Applications. *ECS Meeting Abstracts*, MA2023-01(40), 2803-2803.
- Shen G.-F., Yang G.-M., Xu J.-S. (2005) Maoniupingite-Ce: A New Rare-Earth Mineral from the Maoniuping Rare-Earth Deposit in Mianning, Sichuan. *Sediment. Geol. Tethyan Geol.*, **25**(1-2), 210-216.
- Sokolova E., Hawthorne F.C., Della Ventura G., Kartashov P.M. (2004) Chevkinite-(Ce): Crystal Structure And The Effect Of Moderate Radiation-Induced Damage On Site-Occupancy Refinement. *Can. Miner.*, **42**(4), 1013-1025.
- Spek A.L. (2003) Single-Crystal Structure Validation with the Program PLATON. *App. Crystallography*, **36**, 7-13.
- Spiridonov E.M., Filimonov S.V., Semikolennykh E.S., Korotaeva N.N., Krivitskaya N.N. (2020) Chevkinite-(Ce) and Perrierite-(Ce) from the Island Arc Quartz Gabbro-norite-Dolerite of the Ayu-Dag Intrusion, Crimean Mountains. *Geol. Ore Depos.*, **62**(7), 638-651.
- Stachowicz M., Bagiński B., Macdonald R., Kartashov P.M., Oziębło A., Woźniak K. (2014) Structure of Sr-Zr-Bearing Perrierite-(Ce) from the Burpala Massif, Russia. *Miner. Mag.*, **78**(7), 1647-1659.
- Stachowicz M., Bagiński B., Welch M.D., Kartashov P.M., Macdonald R., Balcerzak J., Tyczkowski J., Woźniak K. (2019a) Cation Ordering, Valence States, and Symmetry Breaking in the Crystal-Chemically Complex Mineral Chevkinite-(Ce): X-Ray Diffraction and Photoelectron Spectroscopy Studies and Mechanisms of Nb Enrichment. *Amer. Miner.*, **104**(4), 595-602.
- Stachowicz M., Welch M.D., Bagiński B., Kartashov P.M., Macdonald R., Woźniak K. (2019b) Cation Ordering, Valence States, and Symmetry Breaking in the Crystal-Chemically Complex Mineral Chevkinite-(Ce): Recrystallization, Transformation, and Metamict States in Chevkinite. *Amer. Miner.*, **104**(10), 1481-1486.
- Wang H.-J., Li B.-T., Lin H.-X., Chen W., Luo L. (2014) Effects of MgO on Crystallization and Microwave Dielectric Properties of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ Glass-Ceramics. *Int. J. App. Glass Sci.*, **5**(4), 436-442.

- Wang J., Chen W., Luo L. (2008) Crystallization Behavior and Microwave Dielectric Property of $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-CeO}_2$ Glass-Ceramic. *J. Alloys Compounds*, **464**(1-2), 440-445.
- Wang S., Hwu S.-J. (1995) $\text{La}_4\text{Ti}_5\text{Si}_{4-x}\text{P}_x\text{O}_{22}$ ($x = 0, 1$): A New Family of Two-Dimensional Solids. Synthesis and Structure of the First Member ($m = 1$) of the Mixed-Valence Titanium(III/IV) Oxosilicate Series, $\text{La}_4\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{TiO}_2)_{4m}$. *Inorganic Chem.*, **34**(1), 166-171.
- Wang S., Hwu S.J. (1992) Mixed-Valence Lanthanum Titanium (III/IV) Oxosilicate $\text{La}_4\text{Ti}_9\text{Si}_4\text{O}_{30}$. A Novel Perrierite-Related Compound, $\text{La}_4\text{Ti}(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{TiO}_2)_{4m}$ ($m = 2$), with a Quasi-Two-Dimensional Rutile-Based Structure. *J. Amer. Chem. Soc.*, **114**(17), 6920-6922.
- Xu J., Yang G.G, Li G., Wu Z., Shen G. (2008) Dingdaohengite-(Ce) from the Bayan Obo REE-Nb-Fe Mine, China: Both a True Polymorph of Perrierite-(Ce) and a Titanic Analog at the C1 Site of Chevkinite Subgroup. *Amer. Miner.*, **93**(5-6), 740-744.
- Yang Z., Fleck M., Smith M., Tao K., Song R., Zhang P. (2002) The Crystal Structure of Natural Fe-Rich Chevkinite-(Ce). *Europ. J. Mineral.*, **14**(5), 969-975.
- Yang Z., Giester G., Ding K., Tillmanns E. (2012) Hezuolinite, $(\text{Sr}, \text{REE})_4\text{Zr}(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{Fe}^{2+})_2\text{Ti}_2\text{O}_8(\text{Si}_2\text{O}_7)_2$, a New Mineral Species of the Chevkinite Group from Saima Alkaline Complex, Liaoning Province, NE China. *Europ. J. Mineral.*, **24**(1), 189-196.
- Yang Z., Pertlik F., Fleck M. (2008) Hydroxyl Groups in Nonmetamict Chevkinite-(Ce): A Crystal Chemical Discussion. *J. Rare Earths*, **26**(4), 609-613.

Опτικο-спекτροσκοπические и изотопно-геохимические характеристики цирконов алмазоносных россыпей Якутии как индикаторов коренных источников алмазов

А. М. Агашев^{1,4}, М. В. Червяковская², С. Л. Вотяков², Р. Ю. Желонкин³, В. С. Червяковский²,
Е. А. Панкрушина², А. Л. Земнухов³, Н. П. Похиленко¹

¹Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3

²Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург,
ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: zaitseva.mv1991@gmail.com

³АО Алмазы Анабара, 677000, г. Якутск, ул. Кирова, 18

⁴АК АЛРОСА ПАО, 678175, г. Мирный, ул. Ленина, 6

Поступила в редакцию 21.12.2023 г., принята к печати 05.02.2024 г.

Объект исследования. Зерна циркона из алмазных россыпей рр. Молодо и Эбелях Якутской Арктики. **Цель.** Исследование индикаторных характеристик циркона для определения возраста коренных источников алмазов и путей их миграции в россыпи; анализ оптико-спектроскопических и изотопно-геохимических параметров зерен циркона, их микропримесного, U-Pb и Lu-Hf изотопного состава. **Материалы и методы.** ЛА-ИСП-МС анализ U-Pb изотопного и микроэлементного состава циркона проведен на масс-спектрометре NexION 300S с приставкой NWR 213, анализ Lu-Hf изотопной системы – на масс-спектрометре Neptune Plus с приставкой NWR 213, размещенных в помещении класса чистоты 7 ИСО в ЦКП “Геоаналитик” (ИГТ УрО РАН, г. Екатеринбург). Спектры КРС получены с использованием конфокального спектрометра LabRAM HR800 Evolution, спектры КЛ – на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM6390LV, оборудованном приставкой Horiba H-CLUE iHR500. **Результаты.** Определены локальные оптико-спектроскопические характеристики (спектры комбинационного рассеяния света и катодoluminesценции) зерен циркона, что позволило обосновать вывод об 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. **Выводы.** 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.

Ключевые слова: лазерная абляция, зерна циркона, возраст U-Pb, изотопный состав Lu-Hf, спектры комбинационного рассеяния света, катодoluminesценция

Источник финансирования

Результаты получены в ЦКП “Геоаналитик” ИГТ УрО РАН в рамках госзадания № 123011800012-9. Полевые работы проведены по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400157-9)

Optical-spectroscopic and isotope-geochemical characteristics of zircons from diamond-bearing placers in Yakutia as indicators of diamond ore bodies

Aleksey M. Agashev^{1,4}, Maria V. Chervyakovskaya², Sergei L. Votyakov², Roman Yu. Zhelonkin³,
Vasilii S. Chervyakovskiy², Elizaveta A. Pankrushina², Aleksey L. Zemnuhov³, Nikolai P. Pokhilenko¹

Для цитирования: Агашев А.М., Червяковская М.В., Вотяков С.Л., Желонкин Р.Ю., Червяковский В.С., Панкрушина Е.А., Земнухов А.Л., Похиленко Н.П. (2024) Оптико-спектроскопические и изотопно-геохимические характеристики цирконов алмазоносных россыпей Якутии как индикаторов коренных источников алмазов. *Литосфера*, 24(2), 284–299. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-284-299>

For citation: Agashev A.M., Chervyakovskaya M.V., Votyakov S.L., Zhelonkin R.Yu., Chervyakovskiy V.S., Pankrushina E.A., Zemnuhov A.L., Pokhilenko N.P. (2024) Optical-spectroscopic and isotope-geochemical characteristics of zircons from diamond-bearing placers in Yakutia as indicators of diamond ore bodies. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 284–299. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-284-299>

© А.М. Агашев, М.В. Червяковская, С.Л. Вотяков, Р.Ю. Желонкин, В.С. Червяковский, Е.А. Панкрушина, А.Л. Земнухов, Н.П. Похиленко, 2024

¹V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, 3 Academician Koptug av., Novosibirsk 630090, Russia
²A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia,
e-mail: zaitseva.mv1991@gmail.com

³JSC Almaz Anabara, 18 Kirov st., Yakutsk 677000, Russia

⁴AK ALROSA PJSC, 6 Lenin st., Mirny 678175, Russia

Received 21.12.2023, accepted 05.02.2024

Research subject. Zircon grains from diamond placers of the Molodo and Ebelyakh rivers of the Yakut Arctic. **Aim.** To study the indicator characteristics of zircon to determine sources of diamonds and ways of their transfer to placers; to analyze optical-spectroscopic and isotope-geochemical parameters of zircon grains, their microelemental, U-Pb, and Lu-Hf isotope composition. **Materials and methods.** A LA-ICP-MS analysis of the U-Pb isotopic and trace element composition of zircon was carried out using a NexION 300S mass spectrometer with an NWR 213 attachment. An analysis of the Lu-Hf isotope system was carried out using a Neptune Plus mass spectrometer with an NWR 213 attachment, located in a room of cleanliness class 7 ISO at the Geoanalitik Center for Collective Use (IGG Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Ekaterinburg). Raman spectra were obtained using a LabRAM HR800 Evolution confocal spectrometer. CL spectra were obtained using a Jeol JSM6390LV scanning electron microscope equipped with a Horiba H-CLUE iHR500 attachment. **Results.** The local optical spectroscopic characteristics (Raman spectra and catholuminescence) of zircon grains were established, which made it possible to substantiate the conclusion about their high crystallinity and homogeneity (monochrony), as well as to select international zircon standards with similar characteristics for use in LA-ICP-MS analysis to ensure similar conditions for evaporation of the substance and fractionation parameters of the U and Pb elements. LA-ICP-MS data on the microimpurity, U-Pb and Lu-Hf isotopic composition of zircon grains from diamond placers, as well as the dose values of their self-irradiation, are presented. **Conclusions.** The obtained U-Pb dating contributes to reconstructing a more precise history, character, and sequence of manifestation of kimberlite magmatism, tectonic processes, and migration routes of kimberlite material and diamonds across the Siberian craton, within the Yakut kimberlite province.

Keywords: laser ablation, zircon grains, U-Pb age, Lu-Hf isotopic composition, Raman spectra, catholuminescence

Funding information

The research was supported by the state assignment of the “Geoanalitik” shared research facilities of IGG UB RAS (No. 123011800012-9). Field work was carried out according to the state assignment of the Institute of Geology and Mineralogy SB RAS (No. 122041400157-9)

Acknowledgements

The authors express their gratitude to JSC Almaz Anabara for the materials provided.

ВВЕДЕНИЕ

Циркон – минерал-индикатор кимберлита и основа для установления коренных источников алмаза. Хорошо известны работы о контейнерной роли цирконов для микровключений алмазов (Соболев и др., 1994), позволяющей рассматривать их как надежные спутники алмаза в кимберлитах. В работах (Краснобаев, 1986; Краснобаев и др., 2003) показана уникальность минералого-геохимических и спектроскопических параметров цирконов сибирской, архангельской и тиманской алмазоносных провинций. Результаты спектроскопии привлекались для обоснования “цирконового метода” при решении дискуссионного вопроса о коренных источниках алмазов, что открывало новые возможности при прогнозно-поисковых работах. В работе (Краснобаев и др., 2003) детально проанализированы люминесцентные свойства цирконов из алмазоносных осадочных комплексов Урала в связи с проблемой их коренных источников. Известно, что в россыпях Урала многие годы ведется промышленная добыча алмазов, но до сих пор неизвестны их коренные источники, и все попытки решить эту проблему до сих пор не дали положительных

результатов. Для реализации новых подходов при поисках алмазов авторами настоящей работы привлечена индикаторная информация по рентгено- и термостимулированной люминесценции циркона-спутника алмаза, полученная с использованием объемных (интегральных) методик, основанных на анализе значимых по массе (более 10 мг) навесок относительно гомогенных зерен циркона. Следует отметить, что цирконы, как и другие минералы-индикаторы кимберлита, полигенны; зерна могут различаться условиями посткристаллизационной эволюции, степенью механической и химической абразии в аллювии, и их сонахождение с алмазами в россыпях не несет прямой информации о коренных источниках алмазов и тем более уровне их алмазоносности. Факт обнаружения цирконов в алмазоносных комплексах без дополнительных специальных исследований не дает возможности сделать какие-либо генетические выводы. Решение данной проблемы для исследователей заключается в детальном комплексном изучении свойств цирконов на локальном уровне, определении микроэлементного состава и изотопном датировании с использованием современных микроаналитических методик для установления природы этих цирконов и уста-

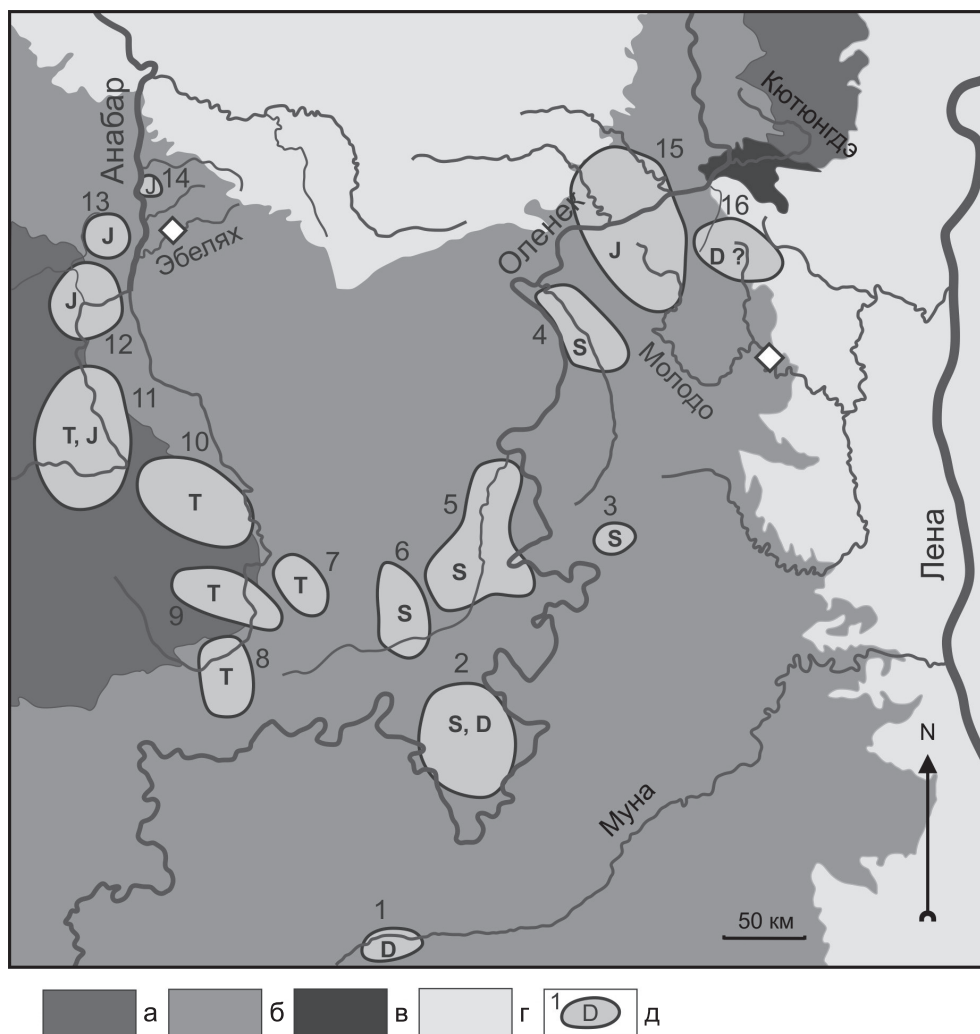


Рис. 1. Карта схема севера ЯАП.

а–г – возраст пород: а – докембрийский, б – кембрийский, в – каменноугольные отложения Кютюнгинского грабена с алмазосодержащей Нючча-Юрегинской свитой в основании, г – пермь–мел; д – кимберлитовые поля силурийского (S), девонского (D), триасового (Т) и юрского (J) возрастов: 1 – Верхне-Мунское, 2 – Чомурдахское, 3 – Моторчунское, 4 – Мерчимденское, 5 – Восточно-Укукитское, 6 – Западно-Укукитское, 7 – Лучаканское, 8 – Куранахское, 9 – Берегиндинское, 10 – Дюкенское, 11 – Ары-Мастахское, 12 – Старореченское, 13 – Орто-Ыаргынское, 14 – Эбеляхское, 15 – Молодо-Куойское, 16 – Толоупское. Ромбы – места отбора цирконов из алмазных россыпей рр. Молодо и Эбелях.

Fig. 1. Map diagram of the north of the Yakut diamondiferous province.

а–г – age of rocks: а – Precambrian, б – Cambrian, в – coal deposits of the Kyutyungdinsky graben with the diamond-bearing Nyuchcha-Yureginsky formation at the base, г – Permian-Cretaceous; д – kimberlite fields of Silurian (S), Devonian (D), Triassic (T) and Jurassic (J) ages: 1 – Verkhne-Munskoe, 2 – Chomurdakhskoe, 3 – Motorchunskoe, 4 – Merchimdenskoe, 5 – East-Ukukitskoe, 6 – West Ukukitskoe, 7 – Luchakanskoe, 8 – Kuranakhskoe, 9 – Beregindinskoe, 10 – Dukenskoe, 11 – Ary-Mastakhskoe, 12 – Starorechenskoe, 13 – Orto-Yargynskoe, 14 – Ebelyakhskoe, 15 – Molodo-Kuoikskoe, 16 – Toluopskoe. Rhombus – sites for sampling zircons from diamond placers of the Molodo and Ebelyakh rivers.

новления их кимберлитового (или иного) происхождения.

Кимберлитовый магматизм на Сибирской платформе представлен четырьмя этапами (рис. 1), соответствующими силурийскому, девонскому, триасовому и юрскому возрастам (Дэвис и др., 1980; Agashev et al., 2016, 2020; Sun et al., 2018). Все промышленно значимые кимберлиты имеют девон-

ский возраст и расположены на юге Якутской алмазональной провинции (ЯАП). Уровень алмазональности постдевонских кимберлитовых тел северо-востока Сибирской платформы крайне низкий, и они не могут быть основными поставщиками алмазов в многочисленные уникальные древние и современные россыпи. Исключение составляет посттрапповая (раннемезозойская) трубка Малокуо-

намская, расположенная в верховьях р. Малая Куонамка (Соболев и др., 2015), имеющая околопромышленные содержания алмазов.

На арктических территориях Якутии (север Сибирской платформы) известно много россыпей с высоким содержанием алмазов. Многие из них являются объектами промышленной добычи, однако коренные источники этих алмазов до сих пор неизвестны, поэтому в настоящее время остро стоит проблема прогнозирования коренных источников алмазоносности Якутской Арктики; она актуальна как с фундаментальной, так и практической точки зрения (Lapin et al., 2007a, b; Sobolev et al., 2018). Циркон – широко распространенный минерал-спутник алмазов в россыпях Якутии; в отличие от других индикаторных минералов кимберлитов он имеет высокую абразивную устойчивость и может транспортироваться вместе с алмазами на большие расстояния. Это свойство позволяет использовать циркон в качестве трассера при реконструкции путей миграции алмазов от первоисточников в современные россыпи. Датировки цирконов, ассоциированных с аллювиальными алмазами, открывают возможность определения возраста прогнозируемых первичных источников алмазов россыпей, что имеет первостепенное значение при поисках коренных источников алмазов (Соболев и др., 2015; Sobolev et al., 2018). В частности, это может локализовать поисковые работы стратиграфически, поскольку значительная часть Сибирского кратона покрыта мощными толщами осадочных формаций.

Цель работы заключается в исследовании индикаторных характеристик циркона из алмазных россыпей бассейнов рр. Молодо и Эбелях Якутской алмазоносной провинции в целях определения возраста их коренных источников и путей миграции в россыпи; анализ оптико-спектроскопических и изотопно-геохимических параметров зерен циркона, их микропримесного, U-Pb и Lu-Hf изотопного состава с использованием современных микроаналитических методик с высоким пространственным разрешением: масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и лазерной абляцией (ЛА-ИСП-МС), а также спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и катодolumинесценции (КЛ), оценки значения дозы автооблучения, U-Pb датирование зерен, расчеты параметра $\epsilon_{\text{Hf}(t)}$ и модельного возраста источника T_{DM} .

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованы цирконы из промышленных алмазоносных россыпей бассейнов рр. Молодо и Эбелях (всего 97 и 87 зерен соответственно) с произвольной ориентацией, стекляннопозрачные, бесцветные или со слабой розоватой или желтоватой окраской, крупные (более 1 мм), сохраняющие фрагменты исходной огранки. Зерна монтиро-

вались в блоки (“шашки”) эпоксидной смолой; пробоподготовка включала в себя шлифовку и полировку алмазными порошками крупностью 20, 5, 3 и 1 мкм.

ЛА-ИСП-МС-анализ микроэлементного состава зерен циркона проведен на масс-спектрометре NexION 300S с ЛА-приставкой NWR 213 (длина волны излучения 213 нм, плотность энергии 10.5–11.5 Дж/см², диаметр кратера 50 мкм, частота повторения импульсов 10 Гц) (Червяковская и др., 2022). Обработка результатов проводилась в программе GLITTER V4.4. с использованием внутреннего стандарта – содержания SiO₂ 33 мас. % в пробе циркона; в качестве внешнего первичного стандарта использовалось стандартное стекло NIST SRM 610, в качестве вторичного – NIST SRM 612; для них погрешность определения PЗЭ 1σ составляла 3.5–6.5 и 4.4–9.3% соответственно.

Анализ U-Pb изотопного состава цирконов выполнялся также на масс-спектрометре NexION 300S с приставкой NWR 213 по методике, изложенной в работе (Щапова и др., 2020). В качестве стандартов использовались международные образцы сравнения (ОС) циркона GJ-1 (Jackson et al., 2004), 91500 (Wiedenbeck et al., 2004), Plesovice (Slama et al., 2008). Обработка результатов проводилась в программе GLITTER V4.4, корректировка на общий Pb – в программе ComPbCorr, построение конкордии – в макросе Excel Isoplot v.4.15. Неопределенность единичного измерения 1σ изотопных отношений ²⁰⁶Pb/²³⁸U и ²⁰⁷Pb/²³⁵U составляла для перечисленных ОС 1.5–5 и 3–18% соответственно.

Анализ Lu-Hf изотопного состава выполнен на многоколлекторном масс-спектрометре Neptune Plus с ЛА-приставкой NWR 213 (Червяковская и др., 2021). В качестве ОС использованы GJ-1, 91500 и Plesovice; неопределенность единичного измерения 2σ изотопного отношения ¹⁷⁶Hf/¹⁷⁷Hf для ОС циркона составила 0.007–0.015%.

Спектры КРС в области относительного волнового числа 900–1100 см⁻¹ получены с использованием конфокального спектрометра LabRAM HR800 Evolution с дифракционной решеткой 1800 штр/мм при возбуждении He-Ne-лазером (633 нм) вблизи тех же точек в зернах, в которых был выполнен ЛА-ИСП-МС-анализ. Сигнал КРС собирался объективами микроскопа Olympus 100× (NA = 0.9) и 50× (NA = 0.7) в геометрии 180° с пространственным разрешением ≈1 мкм.

Спектры КЛ в диапазоне 200–800 нм получены на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM6390LV, оборудованном приставкой Horiba H-CLUE iHR500, при ускоряющем напряжении 10 кВ с пространственным разрешением 1–3 мкм; нормирование спектров на функцию передачи приемного тракта не проводилось. Глубина возбуждения КЛ при использованном напряжении составляла для высококристаллических цирконов ≈5 мкм.

Анализ спектров КЛ проводился их аппроксимацией лоренцевыми контурами (программа PeakFit v.4.11).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Опико-спектроскопические характеристики зерен циркона. Спектры КРС. На спектрах цирконов из россыпей в области значений рамановского сдвига $950\text{--}1060\text{ см}^{-1}$ фиксируются две узкие интенсивные колебательные моды 975 и 1008 см^{-1} (рис. 2). В работах (Dawson, 1971; Syme, 1977; Kolesov, 2001; Palenik, 2003) показано, что на спектрах высококристаллических цирконов проявляется ряд мод разной интенсивности при $202, 214, 225, 356, 395, 439, 975, 1008$, а также при $266, 546, 641$ и 923 см^{-1} . Авторами работ выполнена их физическая интерпретация, они обусловлены как либрационными или решеточными колебаниями, так и внутренними колебаниями SiO_4 -тетраэдров, к числу последних относятся валентные симметричные и асимметричные моды $\nu_1(\text{SiO}_4)$ A_{1g} и $\nu_3(\text{SiO}_4)$ B_{1g} при 975 и 1008 см^{-1} (см. рис. 2). С ростом степени радиационного повреждения и метамиктизацией циркона наблюдается смещение большинства мод в низкоэнергетическую область и рост их ширины, что связано с нарушением ближнего порядка и расширением элементарной ячейки минерала. Показано,

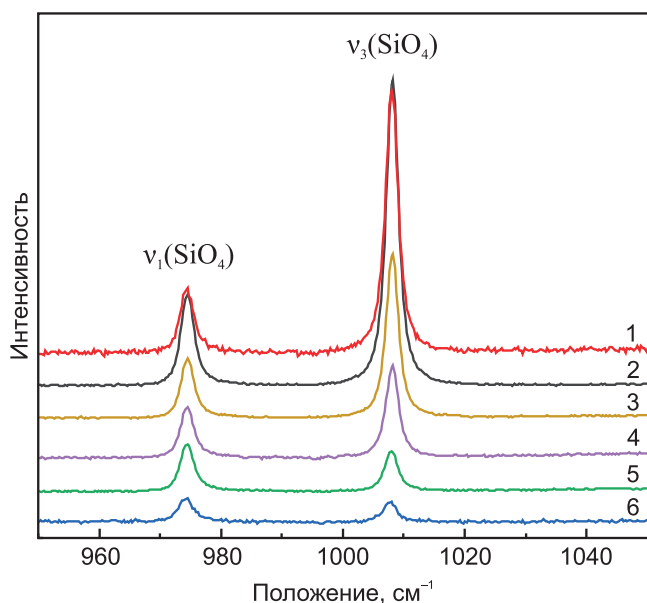


Рис. 2. Фрагменты типичных спектров КРС зерен циркона из алмазодержащих россыпей рр. Молодо (1, 2, 6 – зерна 4, 1, 6) и Эбелях (3, 4, 5 – зерна 12, 11, 4).

Fig. 2. Fragments of typical Raman spectra of zircon grains from the diamond-bearing placers Molodo (1, 2, 6 – grains 4, 1, 6) and Ebelyakh (3, 4, 5 – grains 12, 11, 4).

что сдвиг и ширина колебательной моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ обусловлены степенью радиационных повреждений, которые отражают содержание U и зависят от возраста минерала. В цирконах, не испытывавших в процессе эволюции термического восстановления поврежденной структуры, ширина моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ линейно коррелирует с накопленной дозой D_α при значениях последней не выше $1.4 \cdot 10^{18}$ α -расп/г. Для циркона, испытавшего термическое восстановление структуры, по ширине моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ на половине ее высоты FWHM может быть определена так называемая эквивалентная доза $D_\alpha^{\text{эк}}$, которую имели бы образцы с данной шириной моды, но без термического восстановления структуры, согласно выражению $D_\alpha^{\text{эк}} = -\ln\left(\frac{A_1 - \text{FWHM}}{A_2}\right) / B$, где $A_1 = 34.96$

и $A_2 = 33.16\text{ см}^{-1}$; $B = 5.32 \cdot 10^{-19}$ α -расп/г – это эмпирические константы (Palenik et al., 2003; Váczi, Nasdala, 2017).

Для цирконов из россыпей установлено, что положение и ширина моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ практически не меняются по зернам и составляют $1007.7\text{--}1008.2$ и $1.92\text{--}2.5\text{ см}^{-1}$ соответственно; рассчитанное значение эквивалентной дозы $D_\alpha^{\text{эк}}$ лежит в интервале $0.007\text{--}0.04 \cdot 10^{18}$ α -расп/г (табл. 1). Все изученные зерна по значению $D_\alpha^{\text{эк}}$ могут быть отнесены к высококристаллическим (слабоповрежденным) разновидностям с низкой степенью метамиктности (низким содержанием U); пробы соответствуют начальной стадии радиационного разупорядочения структуры минерала. Наиболее близки к исследуемым образцам из россыпей международные ОС циркона 91500 и Mud Tank, что позволяет рекомендовать их для использования при ЛА-ИСП-МС-анализе циркона из россыпей бассейнов рр. Молодо и Эбелях в целях обеспечения близких условий испарения вещества и параметров фракционирования элементов U и Pb .

Спектры КЛ. Зерна циркона из россыпей интенсивно люминесцируют; интегральная яркость свечения варьируется по пробам более чем на порядок; спектры носят сложный суперпозиционный характер (рис. 3). Выделяется большое число составляющих, которые могут быть объединены в три группы широких полос в ближней УФ (A_i), сине-зеленой (B_i) и желтой областях спектра (C_i); относительные площади полос представлены в табл. 2. Полосы C_i соответствуют широко известной желтой люминесценции минерала; они имеют радиационную природу и обусловлены кислородными вакансиями и дивакансиями. Согласно работе (Краснобаев и др., 1988), полосы A_i и B_i типичны для высококристаллических цирконов; появление полос B_i в синтетических цирконах связано с вхождением в решетку примеси Ti . Кроме описанных широких полос, на спектрах КЛ фиксируются также узкие линии излучения примесей Dy^{3+} , Gd^{3+} и др., замещающих Zr в структуре минерала.

Таблица 1. Содержание U, Th (г/т), U-Pb-возраст (млн лет), степень его конкордантности Con (%), значение накопленной авторадикационной D_a и эквивалентной дозы $D_{a^{эк}}$ ($\times 10^{18}$, α -расп/г), рамановский сдвиг и ширина FWHM колебательной моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ (cm^{-1}) для серии типичных точек зерен циркона из россыпей Молодо и Эбелях

Table 1. Contents of U, Th (ppm), U-Pb age (Ma), the degree of its concordance Con (%), the value of the accumulated autoradiation D_a and the equivalent dose $D_{a^{эк}}$ ($\times 10^{18}$, α -dec/g), Raman shift and width of the FWHM vibrational mode $\nu_3(\text{SiO}_4)$ (cm^{-1}) for a series of typical points of zircon grains from the Molodo and Ebelyakh placers

Зерно, точка	U	Th	Возраст ¹	Con	σ	D_a (σ)	Рамановский сдвиг ² (σ)	FWHM ³ (σ)	$D_{a^{эк}}$ (σ)
Россыпь Молодо									
1	3	1	138	61	26	0.0021(2)	1008.15(1)	1.94(3)	0.0079(1)
4	10	10	176	69	10	0.0106(5)	1008.11(7)	1.96(4)	0.009(3)
6	84	63	157	100	7	0.073(3)	1007.68(1)	2.5(2)	0.04(1)
17	26	10	177	101	11	0.024(1)	1007.92(3)	2.3(3)	0.03(2)
24	45	24	166	101	9	0.040(2)	1007.88(7)	2.4(2)	0.03(1)
Россыпь Эбелях									
2	55	25	202	100	17	0.058(4)	1007.98(2)	2.20(3)	0.0228(2)
9	15	20	177	91	20	0.0167(9)	1008.04(1)	2.04(4)	0.014(2)
19	14	4	241	100	9	0.017(1)	1008.14(9)	2.3(1)	0.028(7)
28	18	7	248	100	16	0.024(2)	1008.05(5)	2.1(1)	0.017(8)
4	14	5	235	77	12	0.018(2)	1008.14(1)	2.13(3)	0.0190(2)
11	15	6	228	98	19	0.018(2)	1008.12(2)	2.04(1)	0.0137(1)
12	8	6	193	102	40	0.0090(8)	1007.98(1)	1.92(3)	0.007(2)

Примечание. ¹Возраст по изотопному отношению $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$; ^{2,3}среднее по трем измерениям.

Note. ¹Age based on the isotope ratio $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$; ^{2,3}average of three dimensions.

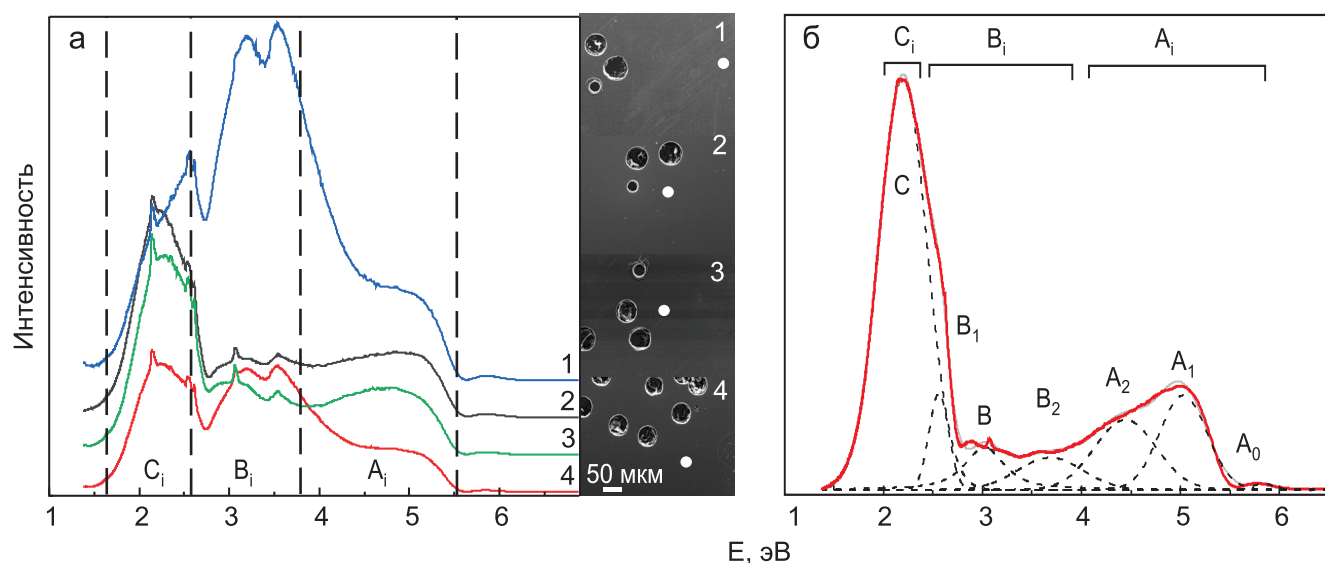


Рис. 3. Типичные спектры КЛ и BSE-изображения зерен циркона с кратерами абляции из россыпей Молодо (2, 4 – зерна 1, 4), Эбелях (1, 3 – зерна 12, 19) (а) и разложение типичного спектра ОС циркона Mud Tank на составляющие компоненты A_1 – B_1 – C_1 (б).

Белая точка на BSE-изображении – место регистрации спектров КРС и КЛ.

Fig. 3. Typical CL spectra and BSE images of zircon grains with ablation craters from the Molodo (2, 4 – grains 1, 4), Ebelyakh (1, 3 – grains 12, 19) placers (a) and decomposition of the typical spectrum of the Mud Tank zircon reference sample into constituent components A_1 – B_1 – C_1 (b).

The white dot in the BSE image is the location where the Raman and CL spectra were recorded.

Следуя работе (Вотяков и др., 2022), для сопоставления зерен циркона из россыпей по люминесцентным свойствам с таковыми у ОС цирко-

на мы использовали тройную A_1 – B_1 – C_1 диаграмму (рис. 4); на ней точки, соответствующие разным зернам из россыпей, образуют выделенную штрих-

Таблица 2. Площади полос $A_i-B_i-C_i$ (%) на спектрах КЛ в различных аналитических точках зерен циркона из россыпей бассейнов рр. Молодо и Эбелях

Table 2. Areas of the $A_i-B_i-C_i$ (%) on the CL spectra at various analytical points of zircon grains from the Molodo and Ebelyakh placers

Зерно, точка	Площадь полосы		
	A_i	B_i	C_i
Россыпь Молодо			
1_01	30	22	47
1_02	33	22	44
4_01	9	72	20
4_02	16	58	27
4_03	29	45	26
6	13	24	63
17	20	17	63
24_01	23	16	61
24_02	23	14	63
24_03	23	11	66
Россыпь Эбелях			
2	31	14	55
2_01	32	20	48
19_01	36	28	36
19-1_01	28	25	48
19-1_02	30	31	39
19-1_03	25	31	45
28	25	19	57
4_01	31	16	53
11_01	35	21	44
12_01	28	56	17
12_02	30	55	15

пунктиром протяженную зону II в центре. Она частично перекрывается с зоной I для ОС циркона, что может служить эмпирическим критерием выбора ОС, близкого по спектру, для ЛА-ИСП-МС-анализа: КЛ большинства исследованных цирконов из россыпей близка к таковой у ОС Temora-2 и Mud Tank; у части цирконов из россыпи р. Молодо КЛ близка к таковой у ОС GJ-1.

Таким образом, оптико-спектроскопические характеристики цирконов из россыпей позволяют обосновать выбор ОС циркона с близкими характеристиками, что может быть использовано при ЛА-ИСП-МС-анализе проб.

Изотопно-геохимические характеристики зерен циркона. Микроэлементный состав. Россыпь Молодо. Определен микроэлементный состав 20 зерен циркона (20 определений-кратеров, диаметр кратера 50 мкм). Геохимические особенности цирконов (рис. 5, 6, табл. 3) – низкие концентрации U, Th и тяжелых РЗЭ, положительная Ce-аномалия, слабая (или полное отсутствие) Eu-аномалии – согласуются с мантийной природой изученных проб циркона (Belousova et al., 2002; Agashev et al., 2020); содержание тяжелых РЗЭ находится в пределах 0.3–32.3, легких РЗЭ – 0.01–2.6, U – 5.5–26.7, Th – 1.3–11.9 г/т.

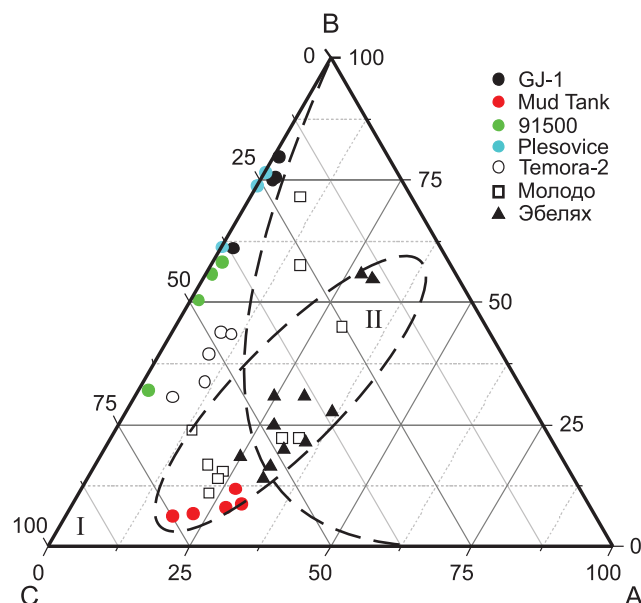


Рис. 4. Соотношение площадей полос $A_i-B_i-C_i$ в спектрах КЛ зерен циркона из россыпей бассейнов рр. Молодо и Эбелях и международных ОС циркона.

Fig. 4. Ratio of the areas of the $A_i-B_i-C_i$ bands in the CL spectra of zircon grains from the Molodo and Ebely placers and zircon reference samples.

Россыпь Эбелях. Определен микроэлементный состав 39 зерен циркона (39 определений-кратеров, диаметр кратера 50 мкм). Геохимические особенности цирконов (см. рис. 5, 6, табл. 3) – низкие содержания U, Th и тяжелых РЗЭ, находящиеся на верхней границе кимберлитовых цирконов (Belousova et al., 2002), положительная Ce-аномалия, слабая (или полное отсутствие) Eu-аномалия – также согласуются с мантийной природой изученных проб циркона. Содержание тяжелых РЗЭ находится в пределах 0.2–136, легких – 0.01–17.5, U – 5.3–166, Th – 0.5–320 г/т. Наблюдаются систематические различия в геохимии цирконов юрского и триасового возрастов россыпи р. Эбелях. Прежде всего, это повышенные содержания Ti, U и Th и высокие Th/U отношения в почти трети цирконов юрского возраста по сравнению с триасовыми (см. рис. 6). Эти цирконы также имеют содержания Ta > 3 г/т, что может свидетельствовать об их карбонатитовой природе.

U-Pb-изотопия. Диаметр кратера 50 мкм; первичный ОС – GJ-1, вторичный ОС – 91500, Plesovice. **Россыпь Молодо.** Определен U-Pb изотопный состав 97 зерен циркона. По данным U-Pb датирования (рис. 7, табл. 4), 81 зерно (81%) имеет юрский возраст (145–198 млн лет; при максимуме распределения 165 млн лет); 11 зерен (11%) – триасовый (201–239 млн лет); 1 зерно – силурийский (444 ± 13 млн лет); 1 зерно – пермский (257 ± 7 млн лет) и

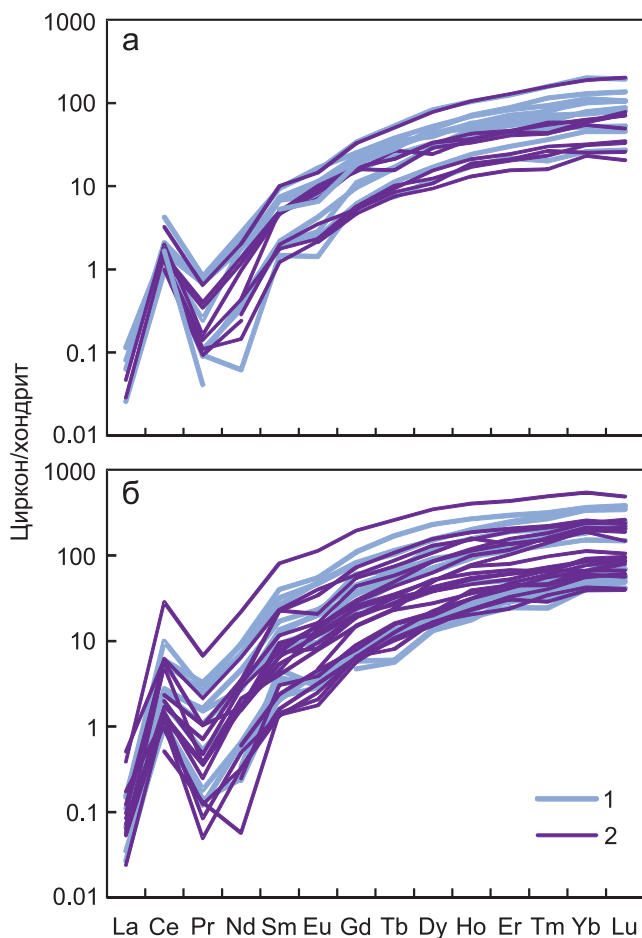


Рис. 5. Типичные распределения РЗЭ, нормированные по хондритовому резервуару, в цирконах россыпей Молодо (а) и Эбелях (б) юрского (1) и триасового (2) возраста.

Fig. 5. Typical REE distributions, normalized to the chondritic reservoir, in zircons from the Molodo (a) and Ebelyakh (b) placers of Jurassic (1) and Triassic (2) age.

3 зерна – меловой. Различий по геохимии между зернами юрского и триасового возрастов не наблюдается (см. рис. 5, 6).

Россыпь Эбелях. Определен U-Pb изотопный состав 87 зерен циркона. По данным U-Pb-датирования (см. рис. 7, табл. 4), 57 зерен (66%) циркона имеют триасовый возраст (202–248 млн лет; при максимуме распределения 228 млн лет); 27 зерен (31%) – юрский возраст (146–193 млн лет); 2 зерна – пермский (258–261 млн лет); 1 зерно – протерозойский (1.7 млрд лет) (дискордантные данные составляют 36%¹). Эти определения отличаются от получен-

¹ Появление дискордантных возрастных данных обусловлено высокой погрешностью (низкой точностью) измерения изотопного отношения $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ вследствие низкого содержания радиогенных изотопов ^{207}Pb

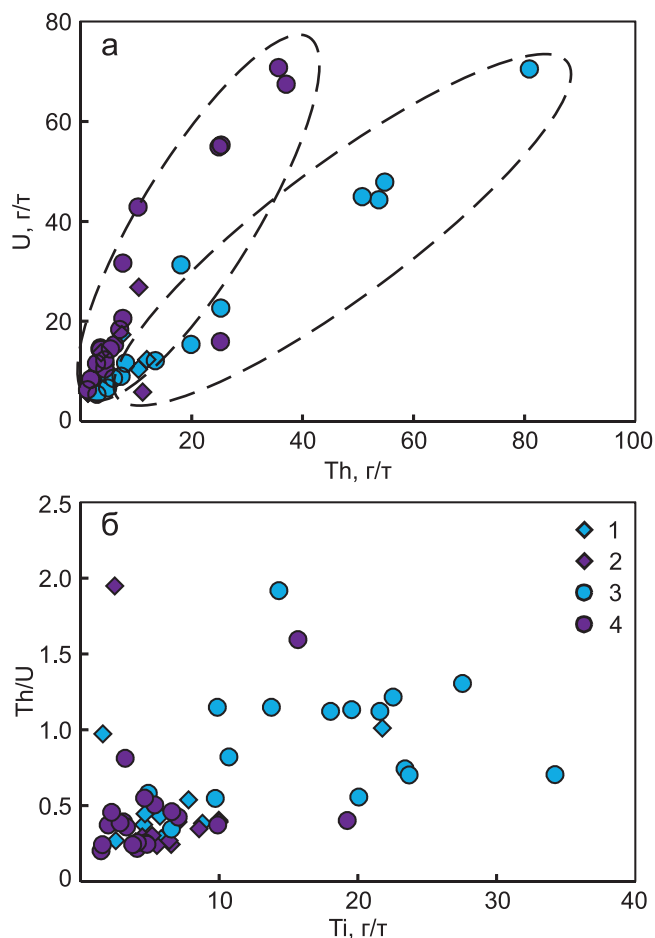


Рис. 6. Соотношение содержаний U-Th (а) и Th/U-Ti (б) в цирконах россыпей Молодо (1, 2) и Эбелях (3, 4) юрского (1, 3) и триасового (2, 4) возраста.

Fig. 6. Ratio of U-Th (a) and Th/U-Ti (b) in zircons from the Molodo (1, 2) and Ebelyakh (3, 4) placers of Jurassic (1, 3) and Triassic (2, 4) age.

ных ранее результатов по небольшой (30 зерен) выборке цирконов из нижнего течения р. Эбелях, где триасовые цирконы составляли 30% выборки (Агашев и др., 2019). Различия в геохимии цирконов разного возраста россыпи Эбелях свидетельствуют о различии в составе протокимберлитового расплава, из которого кристаллизовались цирконы, и, возможно, о карбонатитовой природе части юрских цирконов.

По содержанию U, Th и U-Pb-датировкам зерен циркона из россыпей выполнен расчет накопленной авторадационной дозы D_a (α -расп/г)

(и ^{206}Pb), обусловленного общим низким содержанием U; для ^{207}Pb – на пределе чувствительности ЛА-ИСП-МС-метода (для ^{206}Pb – менее 1.5 г/г).

Таблица 3. Микроэлементный состав зерен циркона из россыпей рр. Молодо и Эбелях**Table 3.** Trace element composition of typical zircon grains from the Molodo and Ebelyakh placers

Элемент	Россыпь Молодо, зерно, точка				Россыпь Эбелях, зерно, точка							
	2М-2_2	2М-11	2М-32	2М-33	1_9	1_19	1_22	1_31_2	2_14	3_8	3_15	3_26
Ca	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Sc	310	337	279	275	270	294	311	252	744	291	556	325
Ti	10.0	1.6	6.5	4.0	27.6	4.1	13.8	20	3.2	9.7	Н. о.	27
V	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0.17	Н. о.	0.174	Н. о.	Н. о.
Cr	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Ni	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
Sr	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0.072	0.046	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0.133	Н. о.
Y	58	149	20	23	138.1	51.6	217	34	546	30	870	49
Nb	6.2	3.1	2.5	2.2	1	1	2	0.65	36	0.84	8.4	2.2
Mo	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0.07	Н. о.	Н. о.	0.25
La	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0.01	Н. о.	Н. о.	0.09	Н. о.	Н. о.	0.09
Ce	1.8	2.6	0.60	0.67	1.48	0.834	2.01	0.46	17	0.61	9.1	5.9
Pr	Н. о.	0.08	0.01	0.01	0.1	Н. о.	Н. о.	Н. о.	0.62	Н. о.	0.66	Н. о.
Nd	0.20	1.3	0.11	0.03	1.36	0.274	Н. о.	0.26	10	Н. о.	9.8	1.2
Sm	0.75	1.4	Н. о.	0.22	1.4	0.35	1.8	0.30	12	Н. о.	13	1.7
Eu	0.51	0.87	0.12	0.08	0.7	0.26	1.2	0.24	6.3	Н. о.	8.3	0.48
Gd	3.0	6.7	0.9	1.2	7.5	1.6	12	1.5	39	0.93	55	4.7
Tb	1.0	1.9	0.27	0.27	2	0.56	2.4	0.41	9.3	0.20	14	0.74
Dy	6	20.3	2.3	2.9	15.9	4.8	29.9	4.8	85	3.2	136	6.9
Ho	2	5.7	0.72	1.0	5.1	1.7	8.5	1.2	22	0.96	34	1.8
Er	7.2	20	2.5	3.5	21.2	7.6	30.1	5.1	69	4.89	116	4.5
Tm	1.1	3.9	0.39	0.50	4	1.5	5	1.1	12	0.92	18	0.71
Yb	9.6	32	3.7	4.2	29.4	12.3	40.1	8.9	88	7.8	128	7.0
Lu	1.9	4.8	0.51	0.66	5.9	2.1	5.4	1.4	12	1.4	20	1.0
Hf	9527	7744	13081	11198	11181	9704	9435	12475	9545	12748	13864	14874
Ta	3.9	3.9	2.5	3.0	1.4	1.4	3	1.1	15	1.4	0.02	0.4
W	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.	Н. о.
²⁰⁶ Pb	4.7	1.3	0.78	1.1	1.4	2.1	7.1	0.33	23	0.67	Н. о.	11.02
Th	11	12	1.3	2.5	19.9	3.6	80.9	3.0	134	5.0	320	0.54
U	27	12	5.5	9.5	15.3	14.3	70.5	5.3	166	9.2	Н. о.	10
Th/U	0.39	0.97	0.24	0.26	1.31	0.25	1.15	0.56	0.81	0.55	Н. о.	0.05

Примечание. Н. о. – не обнаружено.

Note. Н. о. – not detected.

по соотношению $D_{\alpha} = 8 \times U \left[\exp\left(\frac{t}{\tau_{238}}\right) - 1 \right] + 7 \times$
 $\times U \left[\exp\left(\frac{T}{\tau_{235}}\right) - 1 \right] + 6 \times Th \left[\exp\left(\frac{T}{\tau_{232}}\right) - 1 \right]$, где ^{238}U ,

^{235}U , ^{232}Th , τ_{238} , τ_{235} , τ_{232} – содержание и периоды полураспада соответствующих изотопов; T – возраст минерала (Murakami et al., 1991). Полученные данные (см. табл. 1) свидетельствуют о том, что цирконы из россыпей относятся к высококристаллическим разностям со значением $D_{\alpha} = 0.002–0.058 \cdot 10^{18}$ α-расп/г. Отмечено, что во всех зернах циркона из россыпей значения доз D_{α} и $D_{\alpha}^{ЭК}$ близки, т. е. термические преобразования структуры этих цирконов малозначимы. Корреляции значений доз D_{α} и $D_{\alpha}^{ЭК}$ со степенью дискордантности возрастных данных, оцененной как различие возрастов по изотопным отношениям $^{207}Pb/^{235}U$ и $^{206}Pb/^{238}U$, не фиксируется.

В целом установлено, что датировки цирконов из россыпей Молодо и Эбелях различаются между собой, причем полученные значения согласуются с результатами, представленными в работе (Sun et al., 2018). Датировки отражают многоэтапность кимберлитового магматизма Якутии и этап юрского карбонатитового магматизма, зафиксированного среди источников, питавших россыпь р. Эбелях. Изученные моногенные и монокронные пробы циркона из россыпей могут быть использованы при ЛА-ИСП-МС-анализе как внутрилабораторные ОС при изучении высококристаллических проб.

Lu-Hf-изотопия. Диаметр кратера 50 мкм; ОС – GJ-1, 91500, Plesovice *Россыпь Молодо*. Определен Lu-Hf изотопный состав 15 зерен циркона (15 определений-кратеров). По изотопным отношениям $^{176}Hf/^{177}Hf$, $^{176}Lu/^{177}Hf$ выполнены расчеты параметра $\epsilon Hf(t)$, который составляет +4.3...+7.4 для зерен циркона юрского возраста, +5.0...+9.5 для

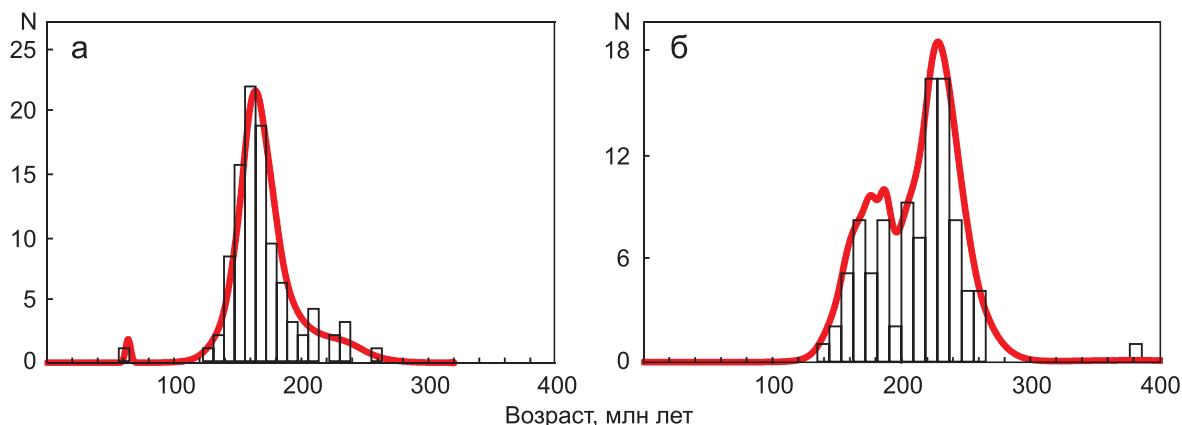


Рис. 7. Гистограммы распределения значений U/Pb-возраста зерен циркона россыпей Молодо (а) и Эбелях (б).

N – количество определений.

Fig. 7. Histograms of the distribution of U/Pb age values of zircon grains from the Molodo (a) and Ebelyakh (б) placers.

N – number of definitions.

Таблица 4. Содержание ^{206}Pb , Th, U (г/т), значения изотопных отношений $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ и возраста (млн лет) зерен циркона из россыпей Молодо и Эбелях

Table 4. Contents of ^{206}Pb , Th, U (ppm), values of isotope ratios $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$, $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ and age (Ma) of zircon grains from the Molodo and Ebelyakh placers

Зерно, точка	Содержание			Изотопные отношения				Возраст, млн лет			
	^{206}Pb	Th	U	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ	$^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$	1σ	$^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$	1σ
Россыпь Молодо											
2М-1	—	—	—	0.25	0.11	0.022	0.003	228	91	138	20
2М-2_1	—	—	—	0.27	0.05	0.038	0.002	243	40	239	12
2М-2_2	—	—	—	0.30	0.03	0.041	0.001	263	23	257	7
2М-3	—	—	—	0.17	0.02	0.025	0.001	160	22	161	6
2М-4	—	—	—	0.29	0.04	0.028	0.001	255	34	176	8
2М-6	—	—	—	0.17	0.01	0.025	0.001	157	11	157	4
2М-7	—	—	—	0.26	0.04	0.024	0.001	232	35	152	8
2М-11	—	—	—	0.28	0.03	0.028	0.001	253	27	176	7
2М-12	—	—	—	0.63	0.06	0.071	0.002	496	37	444	13
2М-17	—	—	—	0.19	0.02	0.028	0.001	176	19	177	6
2М-20_1	—	—	—	0.27	0.04	0.029	0.001	244	33	184	9
2М-21	—	—	—	0.26	0.06	0.025	0.002	232	50	160	12
2М-32	—	—	—	0.23	0.09	0.033	0.002	211	72	208	15
2М-33	—	—	—	0.31	0.06	0.031	0.002	272	47	196	13
2М-46	—	—	—	0.37	0.09	0.03305	0.00255	320	64	210	16
Россыпь Эбелях											
1_1_2	1.4	4.1	12.0	0.46	0.10	0.031	0.003	385	72	195	19
1_2	7.8	27.2	63.4	0.22	0.04	0.032	0.002	201	33	202	10
1_9	1.4	16.8	12.7	0.21	0.05	0.028	0.002	195	41	177	11
1_17_1	11.0	54.0	81.1	0.25	0.02	0.035	0.001	225	13	224	5
1_19	5.6	11.2	38.3	0.27	0.03	0.038	0.001	241	21	241	7
1_20_1	1.6	3.3	10.1	0.33	0.06	0.041	0.002	290	43	260	13
1_22	6.0	55.2	57.4	0.20	0.02	0.027	0.001	185	16	173	5
1_28	2.7	6.3	17.7	0.28	0.05	0.039	0.002	248	37	248	12
1_32	1.7	2.5	10.6	0.28	0.07	0.041	0.003	252	53	258	17
3_4	2.0	5.5	14.0	0.35	0.06	0.037	0.002	306	46	235	13
3_11	1.9	3.9	13.8	0.26	0.05	0.036	0.002	233	44	228	14
3_12	0.7	4.6	6.5	0.20	0.08	0.030	0.003	189	71	193	18
3_17	7.3	98.2	78.3	0.23	0.02	0.025	0.001	207	18	158	5
3_27	0.6	4.4	6.2	0.46	0.11	0.026	0.003	382	74	167	17
3_28	1.5	4.3	9.6	0.30	0.07	0.042	0.003	265	52	264	17

зерен циркона триасового возраста и +3.6 для зерна циркона силурийского возраста, а также модельного возраста источника T_{DM} ; последний варьируется в интервале 539–644 млн лет для зерен циркона юрского возраста, 489–688 млн лет – для зерен циркона триасового возраста и 903 млн лет – для зерен циркона силурийского возраста (табл. 5, рис. 8).

Россыпь Эбелях. Определен Lu-Hf изотопный состав 49 зерен циркона (49 определений-кратеров). Рассчитан параметр $\epsilon Hf(t)$; он составляет +4.7...+10.2 для зерен циркона триасового возраста, +4.6...+9.0 – для юрского возраста. Модельный возраст источника T_{DM} варьируется в интервале 463–655 для зерен циркона триасового возраста, в интервале 447–636 – для юрского (см. табл. 5). Таким образом, величина $\epsilon Hf(t)$ и модельный возраст T_{DM} источника цирконов из россыпей рр. Молодо и Эбелях значительно варьируются; они фик-

сируют вариации Lu-Hf изотопного состава мантии либо различную степень ассимиляции материала литосферной мантии протокимберлитовыми астеносферными расплавами. Характеристики Lu-Hf изотопной системы цирконов из россыпей, определенные в настоящей работе, в пределах неопределенности согласуются с данными по подобным зернам мантийных цирконов из россыпей, представленными в работах (Griffin, 2000; Sun et al., 2018). Во второй из цитированных работ для цирконов из алмазной Эбелях установлено, что соотношение $^{206}Pb/^{238}U = 223.9 \pm 4.3$ млн лет, $\epsilon Hf(t) = +8.5$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Россыпь Молодо. Ближайшие к этой россыпи Молодо-Куойкское, Толуопское и Мерчимденское кимберлитовые поля имеют юрский, девонский и

Таблица 5. Значения изотопных отношений $^{176}Yb/^{177}Hf$, $^{176}Lu/^{177}Hf$, $^{176}Hf/^{177}Hf$, $^{176}Hf/^{177}Hf$, параметра $\epsilon(Hf)$ и модельного возраста T_{DM} (млн лет) зерен циркона из россыпей рр. Молодо и Эбелях

Table 5. Values of isotope ratios $Yb/^{177}Hf$, $^{176}Lu/^{177}Hf$, $^{176}Hf/^{177}Hf$, $^{176}Hf/^{177}Hf$, parameter $\epsilon(Hf)$ and model age T_{DM} (Ma) of zircon grains from the Molodo and Ebelyakh placers

Зерно, точка	Возраст, млн лет	$^{176}Yb/^{177}Hf$	$^{176}Lu/^{177}Hf$	$^{176}Hf/^{177}Hf$	2σ	ϵHf_0	$^{176}Hf/^{177}Hf$	$\epsilon Hf(t)$	T_{DM}
Россыпь Молодо									
2М-2_2	257	0.0008	0.00003	0.28276	0.00003	-0.5	0.282757	5.0	688
2М-3	161	0.0012	0.000038	0.282792	0.000021	0.7	0.282792	4.3	635
2М-4	176	0.0011	0.00004	0.28278	0.00002	0.4	0.282784	4.4	644
2М-7	152	0.0011	0.00004	0.28282	0.00003	1.5	0.282815	5.1	595
2М-12	444	0.0014	0.00005	0.28260	0.00002	-6.1	0.282599	3.6	903
2М-20	184	0.0010	0.00004	0.28284	0.00002	2.2	0.282835	6.3	575
5117-55	232	0.0005	0.000016	0.282897	0.000020	4.4	0.282897	9.5	489
5117-56	193	0.0006	0.000018	0.282866	0.000023	3.3	0.282866	7.4	539
Россыпь Эбелях									
1_1_2	195	0.0006	0.000019	0.282891	0.000015	4.2	0.282891	8.5	498
1_6	187	0.0035	0.00011	0.28279	0.00002	0.7	0.282792	4.8	636
1_9	177	0.0021	0.000071	0.282872	0.000020	3.5	0.282872	7.4	528
1_11	238	0.0020	0.00006	0.28291	0.00002	4.9	0.282912	10.2	470
1_19	241	0.0010	0.000033	0.282895	0.000017	4.4	0.282895	9.7	488
1_22	173	0.0026	0.000080	0.282818	0.000020	1.6	0.282818	5.4	602
1_29	203	0.0006	0.00002	0.28278	0.00002	0.3	0.282779	4.7	652
1_31-1	164	0.0005	0.00002	0.28280	0.00002	1.0	0.282801	4.6	620
1_32	258	0.0004	0.000012	0.282884	0.000014	3.9	0.282884	9.6	508
3_2	160	0.0019	0.00007	0.28293	0.00003	5.5	0.282926	9.0	447
3_6	251	0.0003	0.00001	0.28277	0.00002	0.1	0.282774	5.6	655
3_7	214	0.0007	0.00002	0.28292	0.00002	5.1	0.282916	9.8	463
3_11	228	0.0008	0.000023	0.282804	0.000014	1.1	0.282804	6.1	619
3_17	158	0.0075	0.000215	0.282835	0.000016	2.2	0.282834	5.7	578

Примечание. Возраст – по изотопному отношению $^{206}Pb/^{238}U$, млн лет. $^{176}Hf/^{177}Hf_i$ – первичное отношение изотопов Hf, пересчитанное на $^{206}Pb/^{238}U$ -возраст циркона; ϵHf_0 – отклонение измеренного изотопного отношения $^{176}Hf/^{177}Hf$ от изотопного отношения $^{176}Hf/^{177}Hf$ в CHUR, ‰; ϵHf_t – отклонение измеренного изотопного отношения $^{176}Hf/^{177}Hf$ от изотопного отношения $^{176}Hf/^{177}Hf$ в CHUR за время t, ‰; T_{DM} – модельный возраст источника, рассчитанный с учетом выплавления магмы из деплетированной мантии.

Note. $^{176}Hf/^{177}Hf_i$ – primary Hf isotope ratio, recalculated to $^{206}Pb/^{238}U$ -zircon age; ϵHf_0 – deviation of the measured $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotope ratio from the $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotope ratio in CHUR, ‰; ϵHf_t – deviation of the measured $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotope ratio from the $^{176}Hf/^{177}Hf$ isotope ratio in CHUR for time t, ‰; T_{DM} is the model age of the source, calculated taking into account the melting of magma from the depleted mantle.

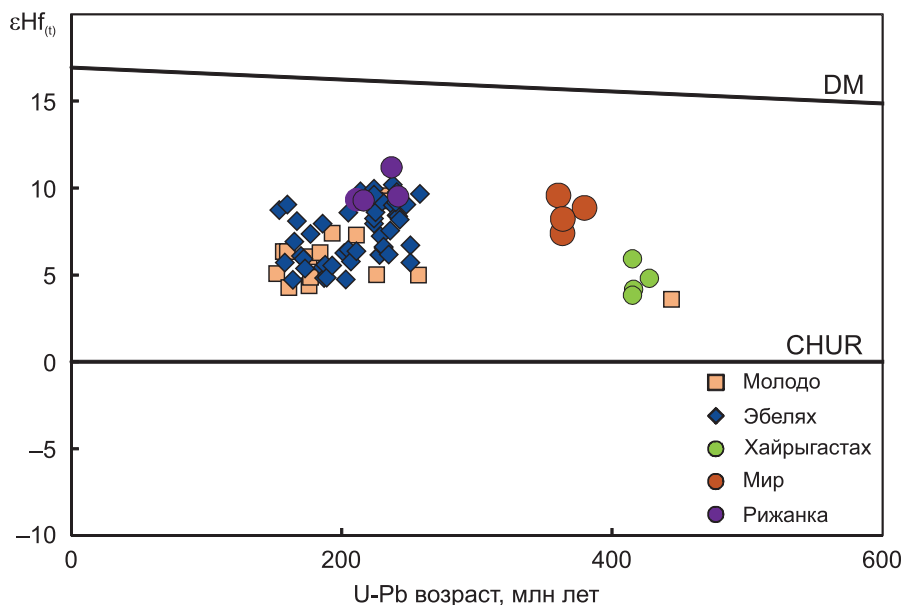


Рис. 8. Значения $\epsilon Hf(t)$ для цирконов из россыпей Молодо и Эбелях, рассчитанное в соответствии с U-Pb возрастом.

Для сравнения приведены данные по цирконам из трубок Мир, Хайрыгастах и Рижанка по данным (Agashev et al., 2020).

Fig. 8. $\epsilon Hf(t)$ values for zircons from the Molodo and Ebelyakh placers calculated in accordance with U-Pb age.

For comparison, bottom zircons from the Mir, Khairygastakh and Rizhanka pipes are shown according to (Agashev et al., 2020).

силурийский возрасты соответственно. Наибольшее количество кимберлитовых тел (около 100) сосредоточено в Молодо-Куойкском поле (Зайцев, Смелов, 2010). Толуопское поле содержит 15 кимберлитовых тел и граничит с Молодо-Куойкским полем на востоке, вследствие чего возраст этого поля требует уточнения. В соответствии с распределением возрастов, основным источником цирконов в россыпи р. Молодо является Молодо-Куойкское поле. Цирконы триасового возраста свидетельствуют о поступлении материала из кимберлитов южного прианабарья, находящихся на значительном удалении к западу от россыпи р. Молодо. Поскольку большинство кимберлитовых тел перечисленных полей неалмазоносны, возникает вопрос о соответствии источников цирконов и алмазов аналогам в россыпях. Тем не менее при эрозионном срезе кимберлитов на этой территории в 200 м и более даже низкоалмазоносные кимберлиты Молодо-Куойкского поля могут дать ресурсы алмазов, сопоставимые с россыпью Молодо. Это минимальная оценка, так как эрозионный срез может быть и значительнее, а алмазоносность, как и вещественный состав кимберлитов, может варьироваться в пределах одного кимберлитового тела с глубиной (Брагхфогель, 1984; Lapin et al., 2007a, b). В то же время алмазы из мезозойских кимберлитов значительно уступают по качеству алмазам россыпи р. Молодо, и это различие настолько велико,

что не может быть следствием только естественной сортировки алмазов при формировании россыпей. Поэтому мезозойские кимберлиты не могут быть единственным источником россыпи. На данный момент вопрос о возрасте коренных источников алмазов ЯАП остается дискуссионным, поскольку вполне возможно наложение в одной россыпи алмазов и цирконов из гетерогенных и гетерохронных источников. Теоретически источником алмазов для Молодинской россыпи могли быть каменноугольные гравелиты нючча-юрегинской свиты (Соболев и др., 1981) Кютюнгинского грабена и питавшие их прогнозируемые кимберлиты девонского возраста (Sobolev et al., 2018). В выборке цирконов из этих гравелитов обнаружено одно зерно циркона девонского возраста (Граханов и др., 2015). Также несколько цирконов девонского возраста обнаружено нами при изучении проб из аллювия р. Кютюнгдэ (Nikolenko et al., 2023).

Россыпь Эбелях. Ближайшие к россыпям бассейна р. Эбелях кимберлитовые поля Старореченское, Орто-Ыаргынское и Эбеляхское имеют юрский возраст. Поля триасового возраста расположены значительно южнее, вдоль долины р. Малая Куонамка (Куранахское, Лучаканское, Ары-Мастахское). Река Эбелях протекает исключительно по осадочным породам кембрийского возраста, хотя на водораздельных участках в ее бассей-

не фрагментарно сохранились реликты гравелитов, содержащих алмазы, предположительно, каменноугольного возраста. Преобладающий источник поступления цирконов в район р. Эбелях – кимберлитовые поля триасового возраста, расположенные на восточном склоне Анабарского щита значительно южнее р. Эбелях. Второстепенный источник сноса – кимберлитовые поля юрского возраста, расположенные западнее р. Анабар. Прежде чем попасть в современный аллювий р. Анабар и ее притоков цирконы, как и алмазы, прошли через несколько этапов переотложения во вторичных коллекторах. Вопрос о возрасте коренных источников алмазов для россыпи р. Эбелях также остается открытым, поскольку количество и качество алмазов в россыпях не соответствуют таковым в кимберлитах мезозойского возраста. Во всех изученных объектах отсутствуют цирконы продуктивного девонского цикла кимберлитового магматизма, который проявлен на юге ЯАП. Это позволяет сделать вывод, что алмазы северных россыпей имеют местный источник и поступления кимберлитового материала с юга ЯАП на север в постдевонское время не было. Последнее, принимая во внимание ограниченность изученной выборки цирконов, не исключает присутствия кимберлитов среднепалеозойского возраста на севере ЯАП. Так, датированное включение рутила в алмазе из россыпи р. Эбелях (Афанасьев и др., 2009) имеет возраст 356 млн лет.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное изучение физико-химических характеристик цирконов из алмазных россыпей Якутии (бассейны рр. Молодо и Эбелях), различающихся условиями посткристаллизационной эволюции, степенью механической и химической абразии в аллювии. Приведены их локальные оптико-спектроскопические характеристики (спектры КРС и КЛ), что позволило обосновать вывод об их высокой кристалличности и гомогенности (монохронности), а также провести выбор международных стандартов циркона с близкими характеристиками для использования при ЛА-ИСП-МС-анализе в целях обеспечения сходных условий испарения вещества и параметров фракционирования элементов U и Pb.

Получены ЛА-ИСП-МС-данные микропримесного, U-Pb и Lu-Hf изотопного состава зерен цирконов из алмазных россыпей, значения дозы их автооблучения. Для определения возможного возраста коренных источников алмазов и путей их миграции в россыпи выполнено U-Pb-датирование зерен циркона, расчеты параметра $\varepsilon_{\text{Hf}(t)}$ и модельного возраста источника T_{DM} .

Установлено, что среди полученных U-Pb-возрастов резко преобладают триасовые и юрские. В россыпи р. Молодо преобладают цирконы юр-

ского возраста (81%), а в россыпи р. Эбелях – триасового (66%). Геохимические особенности цирконов позволяют однозначно отнести их к кимберлитовым (мантийным) разностям, за исключением трети зерен юрского возраста бассейна р. Эбелях, которые могут быть карбонатитовыми.

Таким образом, датировки цирконов из алмазных россыпей бассейнов рр. Молодо и Эбелях соответствуют возрастам внедрения кимберлитов Севера Якутской алмазоносной провинции. Некоторое количество алмазов россыпей, возможно, как и цирконов, происходят из известных в районе кимберлитов, но количество и, прежде всего, качество алмазов в россыпях свидетельствуют о наличии в регионе неизвестных продуктивных коренных источников алмазов – кимберлитов среднепалеозойского возраста.

Благодарности

Авторы выражают благодарность АО “Алмазы Анабара” за предоставленные материалы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Агашев А.М., Серов И.В., Орихаши Ю., Толстов А.В., Николенко Е.И., Похиленко Н.П. (2019) U-Pb датирование цирконов из аллювия рек и вторичных коллекторов Якутской алмазоносной провинции. *Руды и металлы*, (2), 67-73.
- Афанасьев В.П., Агашев А.М., Орихаши Ю., Похиленко Н.П., Соболев Н.В. (2009) Палеозойский U-Pb возраст включения рутила в алмазе V-VII разновидности из россыпей северо-востока Сибирской платформы. *Докл. АН*, **428**(2), 228-232.
- Брагхфогель Ф.Ф. (1984) Геологические аспекты кимберлитового магматизма Северо-Востока Сибирской платформы. Якутск: Изд-во ЯО АН СССР, 98 с.
- Вотьяков С.Л., Червяковская М.В., Щапова Ю.В., Панкрушина Е.А., Михалевский Г.Б., Червяковский В.С. (2022) Катодолюминесценция и спектроскопия комбинационного рассеяния света как основа для выбора референсных образцов при ЛА-ИСП-МС-анализе циркона. *Геодинамика и тектонофизика*, **13**(2s), 0603. <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2s-0603>
- Граханов С.А., Зинчук Н.Н., Соболев Н.В. (2015) Возраст прогнозируемых коренных источников алмазов на северо-востоке сибирской платформы. *Докл. АН*, **465**(6), 715-719.
- Дэвис Г.Л., Соболев Н.В., Харьков А.Д. (1980) Новые данные о возрасте кимберлитов Якутии, полученные U-Pb методом по цирконам. *Докл. АН СССР*, **254**, 175-179.
- Зайцев А.И., Смелов А.П. (2010) Изотопная геохронология пород кимберлитовой формации Якутской провинции. Якутск: ИГАБМ СО РАН, 107 с.
- Краснобаев А.А. (1986) Циркон как индикатор геологических процессов. М.: Наука, 152 с.
- Краснобаев А.А., Вотьяков С.Л., Крохалев В.Я. (1988) Спектроскопия цирконов. Свойства, геологические приложения. М.: Наука, 150 с.
- Краснобаев А.А., Вотьяков С.Л., Левин В.Я., Анфило-

- гов В.Н. (2003) Цирконы алмазоносных комплексов Урала и проблема их коренных источников. *Литосфера*, (3), 25-40.
- Соболев Н.В., Белик Ю.П., Похиленко Н.П., Лаврентьев Ю.Г., Кривонос В.Ф., Поляков В.Н., Соболев В.С. (1981) Хромсодержащие пиропы в нижнекаменноугольных отложениях кютюнгдинского прогиба. *Геология и геофизика*, **22**(3), 153-157.
- Соболев Н.В., Соболев А.В., Томиленко А.А., Батанова В.Г., Толстов А.В., Логвинова А.М., Кузьмин Д.В. (2015) Уникальные особенности состава вкрапленников оливина посттрапповой алмазоносной кимберлитовой трубки Малокуонамская, Якутия. *Докл. АН*, **463**(5), 587.
- Соболев Н.В., Шацкий В.С., Вавилов М.А., Горяйнова С.В. (1994) Циркон высокобарических метаморфических пород складчатых областей как уникальный контейнер включений алмаза, коэсита и сосуществующих минералов. *Докл. РАН*, **334**(4), 488-492.
- Червяковская М.В., Вотяков С.Л., Червяковский В.С. (2021) Изучение Lu/Hf изотопного состава цирконов с помощью многоколлекторного масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой Neptune Plus и приставки для лазерной абляции NWR 213. *Аналитика и контроль*, **25**(3), 212-221.
- Червяковская М.В., Червяковский В.С., Вотяков С.Л. (2022) Локальный анализ микроэлементного состава силикатных минералов на масс-спектрометре NexION 300S С ЛА приставкой NWR 213: методические аспекты. *Геодинамика и тектонофизика*, **13**(2s), 0605. <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2s-0605>
- 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, 427 с.
- Agashev A.M., Chervyakovskaya M.V., Serov I.V., Tolstov A.V., Agasheva E.V., Votyakov S.L. (2020) Source rejuvenation vs. re-heating: Constraints on Siberian kimberlite origin from U/Pb and Lu/Hf isotope compositions and geochemistry of mantle zircons. *Lithos*, **364-365**, 105508.
- Agashev A.M., Orihashi Y., Pokhilenko N.P. et al. (2016) Age of Mirny Field Kimberlites (Siberia) and application of Rutile and Titanite for U–Pb dating of kimberlite emplacement by LA-ICP-MS. *Geochem. J.*, **50**, 431-438.
- Belousova E., Griffin W., O'Reilly S.Y., Fisher N. (2002) Igneous zircon: Trace element composition as an indicator of source rock type. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **143**, 602-622.
- Black L.P., Gulson B.L. (1978) The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory. *J. Aust. Geol. Geophys.*, **3**, 227-232.
- Black L.P., Kamo S.L., Allen Ch.L., Davis D.W., Aleinikoff J.N., Valley J.W., Mundif R., Campbell I.H., Korsch R.J., Williams I.S., Foudoulis Ch. (2004) Improved $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ microprobe geochronology by the monitoring of a trace-element-related matrix effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards. *Chem. Geol.*, **205**(1-2), 115-140.
- Dawson P., Hargreave M.M., Wilkinson G.R. (1971) The vibrational spectrum of zircon (ZrSiO_4). *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **4**(2), 240-256.
- Griffin W.L., Pearson N.J., Belousova E.A., Jackson S.E., O'Reilly S.Y., Achterberg E.Van, Hee S.R. (2000) The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 133-147.
- Jackson S.E., Norman J.P., William L.G., Belousova E.A. (2004) The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chem. Geol.*, **211**, 47-69.
- Kolesov B.A., Geiger C.A., Armbruster T. (2001) The dynamic properties of zircon studied by single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Europ. J. Mineral.*, **13**(5), 939-948.
- Lapin A.V., Tolstov A.V., Antonov A.V. (2007) Sr and Nd isotopic compositions of kimberlite and associated rocks of the Siberian craton. *Dokl. Earth Sci.*, **414**(1), 557-560.
- Lapin A.V., Tolstov A.V., Vasilenko V.B. (2007) Petrogeochemical characteristics of the kimberlites from the middle Markha region with application to the problem of the geochemical heterogeneity of kimberlites. *Geochem. Int.*, **45**(12), 1197-1209.
- Murakami T., Chakoumakos B.C., Ewing R.C., Lumpkin G.R., Weber W.J. (1991) Alpha-decay event damage in zircon. *Amer. Miner.*, **76**(9-10), 1510-1532.
- Nikolenko E.I., Agashev A.M., Tychkov N.S., Nikolenko A., Zhelonkin R.Y., Ragozin A.L., Afanasiev V.P., Pokhilenko N.P. (2023) In search for primary sources of placer diamonds of northeast Siberian craton: Evidence from the U–Pb ages and geochemistry of alluvial zircons. *Resour. Geol.*, **73**(1), e12317.
- Palenik C.S., Nasdala L., Ewing R.C. (2003) Radiation damage in zircon. *Amer. Miner.*, **88**, 770-781.
- Slama J., Košler J., Condon D., Crowley J., Gerdes A., Hanchar J., Horstwood M., Morris G., Nasdala L., Norberg N., Schaltegger U., Schoene B., Tubrett M., Whitehouse M. (2008) Plesovice zircon – A new natural reference material for U–Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chem. Geol.*, **249**, 1-35.
- Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Kuz'min D.V., Logvinova A.M., Bul'bak T.A., Fedorova E.N., Nikolenko E.I., Reutskii V.N., Sobolev A.V., Batanova V.G., Grakhov S.A., Kostrovitskii S.I., Yakovlev D.A., Anastasenko G.F., Tolstov A.V. (2018) Prospects of search for diamondiferous kimberlites in the northeastern Siberian platform. *Russ. Geol. Geophys.*, **59**(10), 1365-1379.
- Sun J., Tappe S., Kostrovitsky S.I., Liu Ch-Zh, Skuzovatov S.Yu., Wu F-Y. (2018) Mantle sources of kimberlites through time: A U–Pb and Lu–Hf isotope study of zircon megacrysts from the Siberian diamond fields. *Chem. Geol.*, **479**, 228-240.
- Syme R.W.G., Lockwood D.J., Kerr H.J. (1977) Raman spectrum of synthetic zircon (ZrSiO_4) and thorite (ThSiO_4). *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **10**(8), 1335.
- Váczi T., Nasdala L. (2017) Electron-beam-induced annealing of natural zircon: a Raman spectroscopic study. *Phys. Chem. Min.*, **44**(6), 389-401.
- Wiedenbeck M., Hanchar J.M., Peck W.H., Sylvester P., Valley J., Whitehouse M., Franchi I. (2004) Further characterisation of the 91500 zircon crystal. *Geostand. Geoanal. Res.*, **28**(1), 9-39.

REFERENCES

- Afanas'ev V.P., Agashev A.M., Orihashi Y., Pokhilenko N.P., Sobolev N.V. (2009) Paleozoic U-Pb age of rutile inclusion in diamond of varieties V-VII from placers of the north-east of the Siberian Platform. *Dokl. Akad. Nauk*, **428**(2), 228-232. (In Russ.)
- Agashev A.M., Chervyakovskaya M.V., Serov I.V., Tolstov A.V., Agasheva E.V., Votyakov S.L. (2020) Source rejuvenation vs. re-heating: Constraints on Siberian kimberlite origin from U/Pb and Lu/Hf isotope compositions and geochemistry of mantle zircons. *Lithos*, **364-365**, 105508.
- Agashev A.M., Orihashi Y., Pokhilenko N.P. et al. (2016) Age of Mirny Field Kimberlites (Siberia) and application of Rutile and Titanite for U-Pb dating of kimberlite emplacement by LA-ICP-MS. *Geochem. J.*, **50**, 431-438.
- Agashev A.M., Serov I.V., Orihashi Y., Tolstov A.V., Nikolenko E.I., Pokhilenko N.P. (2019) U-Pb dating of zircons from alluvium of rivers and secondary reservoirs of the Yakut diamond-bearing province. *Ores Met.*, (2), 67-73. (In Russ.)
- Belousova E., Griffin W., O'Reilly S.Y., Fisher N. (2002) Igneous zircon: Trace element composition as an indicator of source rock type. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **143**, 602-622.
- Black L.P., Gulson B.L. (1978) The age of the Mud Tank carbonatite, Strangways Range, Northern Territory. *J. Aust. Geol. Geophys.*, **3**, 227-232.
- Black L.P., Kamo S.L., Allen Ch.L., Davis D.W., Aleinikoff J.N., Valley J.W., Mundif R., Campbell I.H., Korsch R.J., Williams I.S., Foudoulis Ch. (2004) Improved $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ microprobe geochronology by the monitoring of a trace-element-related matrix effect; SHRIMP, ID-TIMS, ELA-ICP-MS and oxygen isotope documentation for a series of zircon standards. *Chem. Geol.*, **205**(1-2), 115-140.
- Bragkhfogel' F.F. (1984) Geological aspects of kimberlite magmatism of the North-East Siberian Platform. Yakutsk, Publishing house of the Yakut Branch of the AS of the USSR, 98 p. (In Russ.)
- Chervyakovskaya M.V., Chervyakovskii V.S., Votyakov S.L. (2022) Local analysis of the trace element composition of silicate minerals on a NexION 300S mass spectrometer with NWR 213 LA attachment: methodological aspects. *Geodynam. Tectonophys.*, **13**(2s), 0605. (In Russ.) <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2s-0605>
- Chervyakovskaya M.V., Votyakov S.L., Chervyakovskii V.S. (2021) Study of the Lu/Hf isotopic composition of zircons using a Neptune Plus multicollector inductively coupled plasma mass spectrometer and an NWR 213 laser ablation attachment. *Analitika i Kontrol'*, **25**(3), 212-221. (In Russ.)
- Dawson P., Hargreave M.M., Wilkinson G.R. (1971) The vibrational spectrum of zircon (ZrSiO_4). *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **4**(2), 240-256.
- Devis G.L., Sobolev N.V., Khar'kiv A.D. (1980) New data on the age of Yakutia kimberlites obtained by the U-Pb method on zircons. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **254**, 175-179. (In Russ.)
- Grakhanov S.A., Zinchuk N.N., Sobolev N.V. (2015) Age of predicted bedrock sources of diamonds in the northeastern Siberian platform. *Dokl. Akad. Nauk*, **465**(6), 715-719. (In Russ.)
- Griffin W.L., Pearson N.J., Belousova E.A., Jackson S.E., O'Reilly S.Y., Achterberg E.V., Hee S.R. (2000) The Hf isotope composition of cratonic mantle: LAM-MC-ICPMS analysis of zircon megacrysts in kimberlites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **64**, 133-147.
- Jackson S.E., Norman J.P., William L.G., Belousova E.A. (2004) The application of laser ablation-inductively coupled plasma-mass spectrometry to in situ U-Pb zircon geochronology. *Chem. Geol.*, **211**, 47-69.
- Kolesov B.A., Geiger C.A., Armbruster T. (2001) The dynamic properties of zircon studied by single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy. *Europ. J. Mineral.*, **13**(5), 939-948.
- Krasnobaev A.A. (1986) Zircon as an indicator of geological processes. Moscow, Nauka Publ., 152 p. (In Russ.)
- Krasnobaev A.A., Votyakov S.L., Krokhaev V.Ya. (1988) Spectroscopy of zircons. Properties, geological applications. Moscow, Nauka Publ., 150 p. (In Russ.)
- Krasnobaev A.A., Votyakov S.L., Levin V.Ya., Anfilogov V.N. (2003) Zircons of diamond-bearing complexes of the Urals and the problem of their primary sources. *Lithosphere (Russia)*, (3), 25-40. (In Russ.)
- Lapin A.V., Tolstov A.V., Antonov A.V. (2007a) Sr and Nd isotopic compositions of kimberlite and associated rocks of the Siberian craton. *Dokl. Earth Sci.*, **414**(1), 557-560.
- Lapin A.V., Tolstov A.V., Vasilenko V.B. (2007b) Petrogeochemical characteristics of the kimberlites from the middle Markha region with application to the problem of the geochemical heterogeneity of kimberlites. *Geochem. Int.*, **45**(12), 1197-1209.
- Murakami T., Chakoumakos B.C., Ewing R.C., Lumpkin G.R., Weber W.J. (1991) Alpha-decay event damage in zircon. *Amer. Miner.*, **76**(9-10), 1510-1532.
- Nikolenko E.I., Agashev A.M., Tychkov N.S., Nikolenko A., Zhelonkin R.Y., Ragozin A.L., Afanasiev V.P., Pokhilenko N.P. (2023) In search for primary sources of placer diamonds of northeast Siberian craton: Evidence from the U-Pb ages and geochemistry of alluvial zircons. *Resour. Geol.*, **73**(1), e12317.
- Palenik C.S., Nasdala L., Ewing R.C. (2003) Radiation damage in zircon. *Amer. Miner.*, **88**, 770-781.
- Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Zamyatin D.A., Chervyakovskaya M.V., Pankrushina E.A. (2020) D- and f-element concentration minerals: local spectroscopic and LA-ICP-MS studies of composition, structure and properties, geochronological applications. Novosibirsk, Publishing house of the SB RAS, 427 p. (In Russ.)
- Slama J., Košler J., Condon D., Crowley J., Gerdes A., Hancher J., Horstwood M., Morris G., Nasdala L., Norberg N., Schaltegger U., Schoene B., Tubrett M., Whitehouse M. (2008) Plesovice zircon – A new natural reference material for U-Pb and Hf isotopic microanalysis. *Chem. Geol.*, **249**, 1-35.
- Sobolev N.V., Belik Yu.P., Pokhilenko N.P., Lavrent'ev Yu.G., Krivonos V.F., Polyakov V.N., Sobolev V.S. (1981) Chromium-containing pyropes in the Lower Carboniferous sediments of the Kyutyungda trough. *Geol. Geophys.*, **22** (3), 153-157. (In Russ.)
- Sobolev N.V., Shatskii V.S., Vavilov M.A., Goryaynova S.V. (1994) Zircon from high-pressure metamorphic rocks of folded areas as a unique container of inclusions of diamond, coesite and coexisting minerals. *Dokl. RAN*, **334**(4), 488-492. (In Russ.)
- Sobolev N.V., Sobolev A.V., Tomilenko A.A., Batano-

- va V.G., Tolstov A.V., Logvinova A.M., Kuzmin D.V. (2015) Unique compositional features of olivine phenocrysts from the post-trap diamondiferous kimberlite pipe Malokuonamskaya, Yakutia. *Dokl. Akad. Nauk*, **463**(5), 587. (In Russ.)
- Sobolev N.V., Tomilenko A.A., Kuz'min D.V., Logvinova A.M., Bul'bak T.A., Fedorova E.N., Nikolenko E.I., Reutskii V.N., Sobolev A.V., Batanova V.G., Grakhanov S.A., Kostrovitskii S.I., Yakovlev D.A., Anastasenko G.F., Tolstov A.V. (2018) Prospects of search for diamondiferous kimberlites in the northeastern Siberian platform. *Russ. Geol. Geophys.*, **59**(10), 1365-1379.
- Sun J., Tappe S., Kostrovitsky S.I., Liu Ch-Zh, Skuzovatov S.Yu., Wu F-Y. (2018) Mantle sources of kimberlites through time: A U-Pb and Lu-Hf isotope study of zircon megacrysts from the Siberian diamond fields. *Chem. Geol.*, **479**, 228-240.
- Syme R.W.G., Lockwood D.J., Kerr H.J. (1977) Raman spectrum of synthetic zircon ($ZrSiO_4$) and thorite ($ThSiO_4$). *J. Phys. C: Solid St. Phys.*, **10**(8), 1335.
- Váci T., Nasdala L. (2017) Electron-beam-induced annealing of natural zircon: a Raman spectroscopic study. *Phys. Chem. Min.*, **44**(6), 389-401.
- Votyakov S.L., Chervyakovskaya M.V., Shchapova Yu.V., Pankrushina E.A., Mikhalevskii G.B., Chervyakovskii V.S. (2022) Cathodoluminescence and Raman spectroscopy as a basis for reference sample selection in LA-ICP-MS analysis of zircon. *Geodynam. Tectonophys.*, **13**(2s), 0603. (In Russ.) <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2s-0603>
- Wiedenbeck M., Hanchar J.M., Peck W.H., Sylvester P., Valley J., Whitehouse M., Franchi I. (2004) Further characterisation of the 91500 zircon crystal. *Geostand. Geoanal. Res.*, **28**(1), 9-39.
- Zaitsev A.I., Smelov A.P. (2010) Isotope geochronology of rocks of the kimberlite formation of the Yakut province. Yakutsk, Diamond and Precious Metal Geology Institute SB RAS Publ., 107 p. (In Russ.)

Вариации изотопного состава меди и цинка в платиноидно-медно-никелевых рудах Норильской провинции (Россия)

К. Н. Малич¹, И. Ю. Баданина¹, Н. Г. Солошенко¹, С. Ф. Служеникин²

¹Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург,
ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: dunite@yandex.ru

²Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, г. Москва,
пер. Старомонетный, 35

Поступила в редакцию 29.02.2024 г., принята к печати 13.03.2024 г.

Объект исследования. Минеральные ассоциации сульфидов из массивных и вкрапленных сульфидных платиноидно-медно-никелевых (ЭПГ-Cu-Ni) и малосульфидных платиноидных руд Норильской провинции, вмещающей богатейшие комплексные месторождения платиноидов, никеля и меди. **Цель.** Изучение вариаций изотопного состава Cu и Zn в сульфидах промышленно-рудноносных (Харалахского и Норильск-1), рудоносных (Зуб-Маркшейдерского и Вологодчанского) и слаборудноносных (Нижнеталнахского и Нижненорильского) интрузивов в целях выявления источников рудного вещества и совершенствования подходов при прогнозировании месторождений стратегических видов минерального сырья. **Методы.** Химический состав сульфидов изучен с помощью рентгеноспектрального микроанализа (микроанализаторы СAMEСА SX 100 и JXA-8200 JEOL). Аналитическая методика определения $\delta^{65}\text{Cu}$ и $\delta^{66}\text{Zn}$ включала в себя растворение образцов в смеси кислот HCl и HNO₃, селективное хроматографическое выделение Cu и Zn из раствора с последующим определением изотопных отношений $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ и $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ на масс-спектрометре Neptune Plus. **Результаты.** Проанализированные образцы характеризуются минеральными ассоциациями сульфидов, состоящими главным образом из халькопирита, пирротина, пентландита, троилита, кубанита и галенита. Сульфидные ЭПГ-Cu-Ni руды месторождений Октябрьское и Норильск-1, ассоциирующие с промышленно-рудноносными интрузивами (Харалах и Норильск-1), демонстрируют дискретные диапазоны значений $\delta^{65}\text{Cu}$ от –2.42 до –1.40 и от –0.33 до 0.60‰ соответственно, которые отличаются от значений $\delta^{65}\text{Cu}$ для сульфидов из других месторождений и рудопоявлений Норильской провинции (данные по 36 анализам). При этом изотопный состав меди для сульфидных минералов массивных и вкрапленных руд Харалахского интрузива обладает сходными “изотопно-легкими” характеристиками. Наиболее выраженный сдвиг в сторону “изотопно-тяжелой” меди установлен в горизонте малосульфидных руд интрузива Норильск-1 ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.51\text{--}0.60\text{‰}$). Изотопный состав Zn ($\delta^{66}\text{Zn}$) для изученных образцов сульфидов промышленно-рудноносных, рудоносных и слаборудноносных интрузивов, за исключением одного образца ($0.73 \pm 0.14\text{‰}$), характеризуется сходными “изотопно-легкими” значениями ($-0.65 \dots -0.03\text{‰}$). **Выводы.** Выявленные вариации изотопного состава Cu и Zn в изученных сульфидных ассоциациях из всех типов руд отражают их первичную характеристику; тем не менее для Октябрьского ЭПГ-Cu-Ni месторождения, характеризующегося наиболее “изотопно-легким” составом меди ($\delta^{65}\text{Cu} = -1.9 \pm 0.34\text{‰}$), нельзя исключить возможность ассимиляции внешнего источника Cu при формировании сульфидных ЭПГ-Cu-Ni руд. Сопряженный характер изотопных параметров Cu и Zn оказался слабоинформативным прогнозным индикатором обнаружения богатых сульфидных руд, прежде всего, из-за сходства изотопного состава Zn в рудном веществе из различно рудоносных интрузивов Норильской провинции.

Ключевые слова: сульфидные ЭПГ-Cu-Ni руды, малосульфидные платиноидные руды, Cu-Zn изотопные системы, источники вещества, условия образования, Норильская провинция

Источник финансирования

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН (№№ госрегистрации 122022600107-1 и 123011800012-9) при использовании оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН (соглашение № 075-15-2021-680)

Для цитирования: Малич К.Н., Баданина И.Ю., Солошенко Н.Г., Служеникин С.Ф. (2024) Вариации изотопного состава меди и цинка в платиноидно-медно-никелевых рудах Норильской провинции (Россия). *Литосфера*, 24(2), 300-325. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-300-325>

For citation: Malitch K.N., Badanina I.Yu., Soloshenko N.G., Sluzhenikin S.F. (2024) Copper and zinc isotopic variations in Ni-Cu-PGE ores of the Noril'sk Province (Russia). *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 300-325. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-300-325>

Copper and zinc isotopic variations in Ni-Cu-PGE ores of the Noril'sk Province (Russia)

Kreshimir N. Malitch¹, Inna Yu. Badanina¹, Nataliya G. Soloshenko¹,
Sergey F. Sluzhenikin²

¹A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st.,
Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: dunite@yandex.ru

²Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, RAS,
35 Staromonetny lane, Moscow 119017, Russia

Received 29.02.2024, accepted 13.03.2024

Research subject. Mineral assemblages of sulfides from massive and disseminated sulfide nickel-copper-platinum-group element (Ni-Cu-PGE) and low-sulfide PGE ores of the Noril'sk Province, which hosts the richest complex deposits of platinum-group metals, nickel, and copper. **Aim.** In order to identify sources of ore material and explore new forecasting approaches for Ni-Cu-PGE deposits, we study the Cu- and Zn isotopic compositions of sulfides from economic Kharaelakh and Noril'sk-1 intrusions containing unique and large sulphide Ni-Cu-PGE deposits (Oktyabr'sk and Noril'sk-1, respectively), subeconomic Zub-Marksheider and Vologochan intrusions containing small- to medium-size Ni-Cu-PGE deposits, and non-economic Nizhny Talnakh and Nizhny Noril'sk intrusions containing low grade disseminated Ni-Cu mineralization. **Results.** The analyzed samples are characterized by sulfide mineral assemblages, which contain mainly chalcopyrite, pyrrhotite, pentlandite, troilite, cubanite, and galena. Sulfide Ni-Cu-PGE ores of the Oktyabr'sk and Noril'sk-1 deposits, associated with economic intrusions (i.e., Kharaelakh and Noril'sk-1), demonstrate distinct $\delta^{65}\text{Cu}$ values from -2.42 to -1.40‰ and from -0.33 to 0.60‰ , respectively, which differ from the $\delta^{65}\text{Cu}$ values for sulfides from other Ni-Cu-PGE deposits and ore occurrences of the Noril'sk Province (data comprise 36 analyses). We note that the Cu-isotopic composition for sulfide minerals of massive and disseminated ores from the Kharaelakh intrusion has similar "isotope-light" characteristics. The most pronounced shift towards "isotope-heavy" copper was found in the horizon of low-sulfide PGE ores of the Noril'sk-1 intrusion ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.51\text{--}0.60\text{‰}$). The isotopic composition of Zn ($\delta^{66}\text{Zn}$) for the studied sulfide samples from economic, subeconomic, and non-economic intrusions, with the exception of one sample ($0.73 \pm 0.14\text{‰}$), is characterized by similar "isotope-light" values (from -0.65 to -0.03‰). **Conclusions.** The revealed variations in the Cu- and Zn-isotopic composition in the studied sulfide assemblages from all types of ores reflect their primary characteristics; however, for the unique Oktyabr'sk Ni-Cu-PGE deposit, characterized by the most "isotopically light" composition of copper ($\delta^{65}\text{Cu} = -1.9 \pm 0.34\text{‰}$), the possibility of assimilation of an external source of Cu during the formation of sulfide Ni-Cu-PGE ores cannot be excluded. The combined use of Cu and Zn isotopic parameters proved to be a weakly informative predictive indicator for the detection of high-grade sulfide ores, primarily due to the similarity of the Zn isotopic composition of the ore material in all investigated intrusions of the Noril'sk Province.

Keywords: sulfide Ni-Cu-PGE ores, low-sulfide PGE ores, Cu-Zn isotope systems, source of ore material, formation conditions, Noril'sk Province

Funding information

This investigation was supported by Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation and was carried out as part of the state assignment of IGG UB RAS (No. 122022600107-1 and 123011800012-9) using the re-equipment and comprehensive development of the "Geoanalitik" shared research facilities of IGG UB RAS (Agreement No. 075-15-2021-680)

Acknowledgements

The authors are grateful to N.S. Chebykin and T.G. Okuneva for assistance during mineralogical and geochemical studies and anonymous reviewers for their constructive comments that led to improvement of the manuscript.

ВВЕДЕНИЕ

Сульфидные платиноидно-медно-никелевые месторождения Норильской провинции вмещают богатейшие комплексные руды на Земле, содержащие 15% земных ресурсов сульфидного Ni и 27% ресурсов Pd наряду с другими стратегическими металлами. По экспертным оценкам имеющихся и отработанных исторических запасов Норильских месторождений, общая стоимость всех металлов в ценах 2020 г. превышает 1.3 трл долл., где до-

ля платиноидов составляет около 60% (Barnes et al., 2020). Уникальные месторождения платиноидов, никеля и меди приурочены к трем промышленно-рудноносным интрузивам (Хараелакскому, Талнахскому и Норильск-1).

Происхождение интрузивов норильского типа объяснялось разными механизмами (моделями): дифференциацией одной магмы (Зенько, 1983), внедрением различных магм (Туганова, 1991; Czamanske et al., 1995), моделью магматических проводников (Радько, 1991; Naldrett et al.,

1995), корово-мантийным взаимодействием (Пушкарёв, 1997; Pushkarev, 1999), ассимиляцией (Li et al., 2003) и метасоматическими моделями для руд (Золотухин и др., 1975) и интрузивов (Зотов, 1979), и др. Ни одна из этих идей не является преобладающей, и даже соавторы придерживаются разных точек зрения (Czamanske et al., 1995; Arndt et al., 2003; Malitch et al., 2014; Sluzhenikin et al., 2014; и др.).

Появление новых методов исследований, прежде всего изотопно-геохимических, предопределяет необходимость постоянного совершенствования существующих моделей образования и критериев прогнозирования сульфидных ЭПГ-Cu-Ni месторождений. На основе Os-, Pb- и Cu-изотопных составов сульфидных ЭПГ-Cu-Ni руд признается важная роль промежуточных магматических камер при образовании ЭПГ-Cu-Ni месторождений Норильской провинции (Wooden et al., 1992; Walker et al., 1994; Arndt et al., 2003; Спиридонов, 2010; Malitch, Latypov, 2011; Malitch et al., 2014; Малич и др., 2018; Isotope Geology..., 2019). В отличие от большого числа опубликованных S-изотопных данных, которые позволили охарактеризовать различные источники вещества сульфидных ЭПГ-Cu-Ni руд (Grinenko, 1985; Гриненко, 1990; Wooden et al., 1992; Туганова, 2000; Li et al., 2003; Ripley et al., 2003, 2010; Ripley, Li, 2003, 2013; Malitch, Latypov, 2011; Малич и др., 2018; Isotope Geology..., 2019; и др.), изотопная систематика меди в сульфидном веществе интрузивов норильского типа до сих пор остается слабоизученной, а данные по изотопному составу цинка отсутствуют. Первые результаты изучения изотопного состава меди выявили значительные $\delta^{65}\text{Cu}$ вариации (от -2.3 до $+1.0\text{‰}$) в сульфидных рудах промышленно-рудноносных интрузивов провинции (Malitch et al., 2014). Дискретный характер изотопных составов меди и серы для сульфидных ЭПГ-Cu-Ni руд промышленно-рудноносных интрузивов использован (Malitch et al., 2018) в качестве нового изотопно-геохимического индикатора прогноза богатых руд при оценке оруденения в слабоизученных ультрамафит-мафитовых интрузивах Полярной Сибири.

Цель настоящей работы – исследование изотопного состава меди и цинка в различных сульфидных минералах из массивных и вкрапленных сульфидных ЭПГ-Cu-Ni и малосульфидных платиноидных руд Норильской провинции, вмещающей богатейшие комплексные месторождения платиноидов, никеля и меди. Выявленные изотопно-геохимические особенности сульфидов сопоставляются с таковыми некоторых других генетических типов рудных месторождений и глобальных резервуаров. Мы полагаем, что изотопно-геохимические особенности сульфидных ЭПГ-Cu-Ni и малосульфидных платиноидных руд Норильской провинции могут быть использованы при проведении поисково-оценочных работ и прогнозной оценке

сульфидного и малосульфидного типов оруденения в наиболее перспективных объектах Полярной Сибири.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИНТРУЗИВОВ, СУЛЬФИДНЫХ ЭПГ-CU-NI И МАЛОСУЛЬФИДНЫХ РУД И МЕСТОПОЛОЖЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Норильская провинция большинством отечественных и зарубежных исследователей (Добрецов, 1997; Pirajno, 2007; Богатилов и др., 2010; Добрецов и др., 2010; и др.) рассматривается как особая часть Сибирского гигантского траппового суперплюма, хотя прямая генетическая связь рудоносных норильских интрузивов с траппами для многих специалистов неочевидна. По данным О.А. Дюжикова с соавторами (1988), Норильский рудный район находится в западном окончании Енисейско-Оленёкского рудного пояса и приурочен к области тройного сочленения рифтов, обусловивших высокую степень флюидо-магматической проницаемости земной коры и эволюцию рудообразующих систем.

Геологическая позиция, петрологические особенности и рудоносность интрузивных образований Норильской провинции детально охарактеризованы в работах М.Н. Годлевского (1959), В.В. Золотухина с соавторами (1975), А.Д. Генкина с соавторами (1981), В.В. Дистлера с соавторами (1988), В.А. Люлько с соавторами (1994), В.В. Рябова с соавторами (2000), С.Ф. Служеникина (2000), Е.В. Тугановой (2000), Д.А. Додина (2002), А. Налдретта (Naldrett, 2004), А.П. Лихачева (2006), Н.А. Криволицкой (Krivolutskaia, 2016), В.А. Радько (2016), К.Н. Малича с соавторами (2018) и мн. др. (см. табл. 3.1 в (Малич и др., 2018)).

По степени перспективности на платиноидно-медно-никелевые руды ультрамафит-мафитовые интрузивы Норильской провинции выделяются в составе трех геолого-экономических типов: промышленно-рудноносного, вмещающего уникальные и крупные месторождения (Норильск-1, Талнахское и Октябрьское); рудоносного, с которым ассоциируют мелкие (резервные) месторождения с забалансовыми запасами сульфидных платиноидно-медно-никелевых руд (Зуб-Маркшейдерское, Черногорское, Имангдинское и Вологодчанское); слаборудоносного с Cu-Ni сульфидной минерализацией без платиноидов (интрузивы Нижнеталнахский, Нижненорильский, Зеленогневский и др.).

Геологическое положение исследованных нами ультрамафит-мафитовых интрузивов в пределах Норильской провинции показаны на рис. 1–3. Изотопно-геохимические результаты базируются на изучении сульфидного вещества из 1) уни-

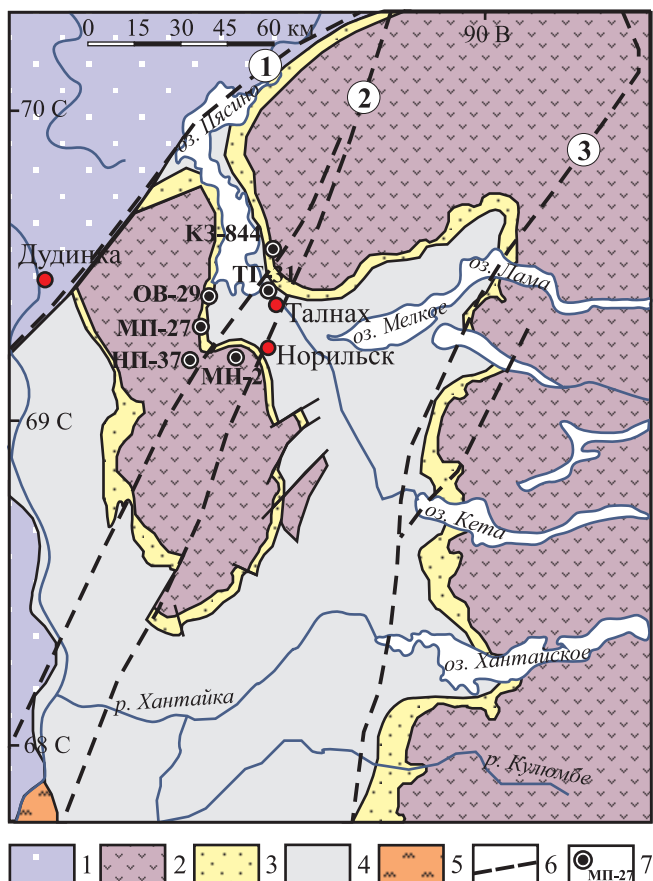


Рис. 1. Обзорная геологическая схема Норильской провинции с местоположением разведочных скважин, выбранных для изотопно-геохимических исследований ультрамафит-мафитовых интрузивов (составленная геологами ОАО “Норильскгеология”, упрощенная и частично измененная).

1 – мезозойско-кайнозойский комплекс рыхлых отложений; 2 – верхнепермско-нижнетриасовый вулканогенный (базальтоидный) комплекс; 3 – верхнепалеозойский (C_2 – P_2) комплекс терригенных отложений (тунгусская серия); 4 – нижнесреднепалеозойский комплекс аргилито-мергелево-карбонатных сульфатосодержащих отложений (C – D_3); 5 – верхнепротерозойские образования; 6 – зоны разломов: Северохараелакского (1), Норильско-Хараелакского (2), Имангдинско-Летнинского (3) и др.; 7 – расположение скважин с опорными разрезами ультрамафит-мафитовых интрузивов различных типов: промышленно-рудноносного (скв. КЗ-844 – Хараелакский, скв. МН-2 – Норильск-1), рудоносного (скв. ОВ-29 – Вологочанский, МП-27 – Зуб-Маркшейдерский), слаборудоносного (скв. ТГ-31 – Нижнеталнахский, НП-37 – Нижненорильский).

Fig. 1. Schematic geological map of the Noril'sk Province showing drill core locations of the studied mafic-ultramafic intrusions (modified after data by Noril'skgeologiya).

1 – Mesozoic and Cenozoic sedimentary rocks; 2 – Upper Permian – Lower Triassic volcanic rocks; 3 – Upper Paleozoic (C_2 – P_2) Tunguska Supergroup terrigenous rocks; 4 – Lower-Middle Paleozoic sulphate-bearing argillite-marl-carbonate sediments (C – D_3); 5 – Upper Proterozoic rocks;

6 – fault zones: North Kharaelakh (1), Noril'sk-Kharaelakh (2), Imangda-Letninsky (3) and others; 7 – location of drill holes with reference cross-sections of ultramafic-mafic intrusions: economic (drill hole K3-844 – Kharaelakh, МН-2 – Noril'sk-1), subeconomic (drill hole ОВ-29 – Vologochan, МП-27 – Zub-Marksheider), and non-economic (drill hole ТГ-31 – Nizhny Talnakh, НП-37 – Nizhny Noril'sk).

кальных ЭПГ-Cu-Ni месторождений Октябрьское и Норильск-1, ассоциирующих с *промышленно-рудноносными* интрузивами Хараелакский (скв. КЗ-844, рис. 3 и 4; рудник Октябрьский) и Норильск-1 (скв. МН-2, рис. 5), 2) крупных *резервных* ЭПГ-Cu-Ni месторождений, связанных с Зуб-Маркшейдерским (скв. МП-27) и Вологочанским (скв. ОВ-29) интрузивами, 3) *слаборудоносных* непромышленных Нижнеталнахского (скв. ТГ-31) и Нижненорильского (скв. НП-37) интрузивов Норильской провинции (табл. 1). Схемы отбора образцов, минералого-петрохимические и изотопно-геохимические особенности пород изученных интрузивов приведены более детально в наших работах (Malitch et al., 2010, 2013; Малич и др., 2010, 2018; Служеникин и др., 2020, 2023).

Изученные руды *промышленно-рудноносных* Хараелакского и Норильск-1 ультрамафит-мафитовых интрузивов представлены тремя главными типами.

Первый тип характеризуют массивные сульфидные ЭПГ-Cu-Ni руды Октябрьского месторождения, которое тяготеет к нижнему экзоконтакту Хараелакского интрузива (см. рис. 3). В западной части Хараелакской залежи Октябрьского месторождения в центральных частях (по латерали), а в разрезе в верхнем контакте залежи расположены руды с минералами группы халькопирита (талнахит, моихукит, путоранит) – 55–60 об. %, кубанитом – 10–15, пентландитом – 20–25, троилитом – до 5 и магнетитом – 5 об. %. Пегматоидные галенит-халькопиритовые (талнахитовые, борнитовые) массивные руды развиты в верхнем зальбанде залежей руд, богатых медью (шахта № 1 рудника Октябрьский).

Второй тип представлен вкрапленными рудами интрузивов Норильск-1 и Хараелак, расположенными в нижних частях интрузивов, сложенных ультраосновными породами (плагноклазсодержащими дунитами, верлитами) и различными разновидностями основных пород (габброидами, меланотроктолитами, габбро-троктолитами, плагнопироксенитами и др.) с такситовой текстурой (см. рис. 4 и 5).

Третий тип образует малосульфидный обогащенный платиноидами горизонт, приуроченный к лейкогаббро с линзами ультрамафитов и пород с такситовой текстурой в верхней части интрузива Норильск-1 (см. рис. 5). Для *рудноносных* Зуб-Маркшейдерского и Вологочанского ультрамафит-мафитовых интрузивов характерны вкраплен-

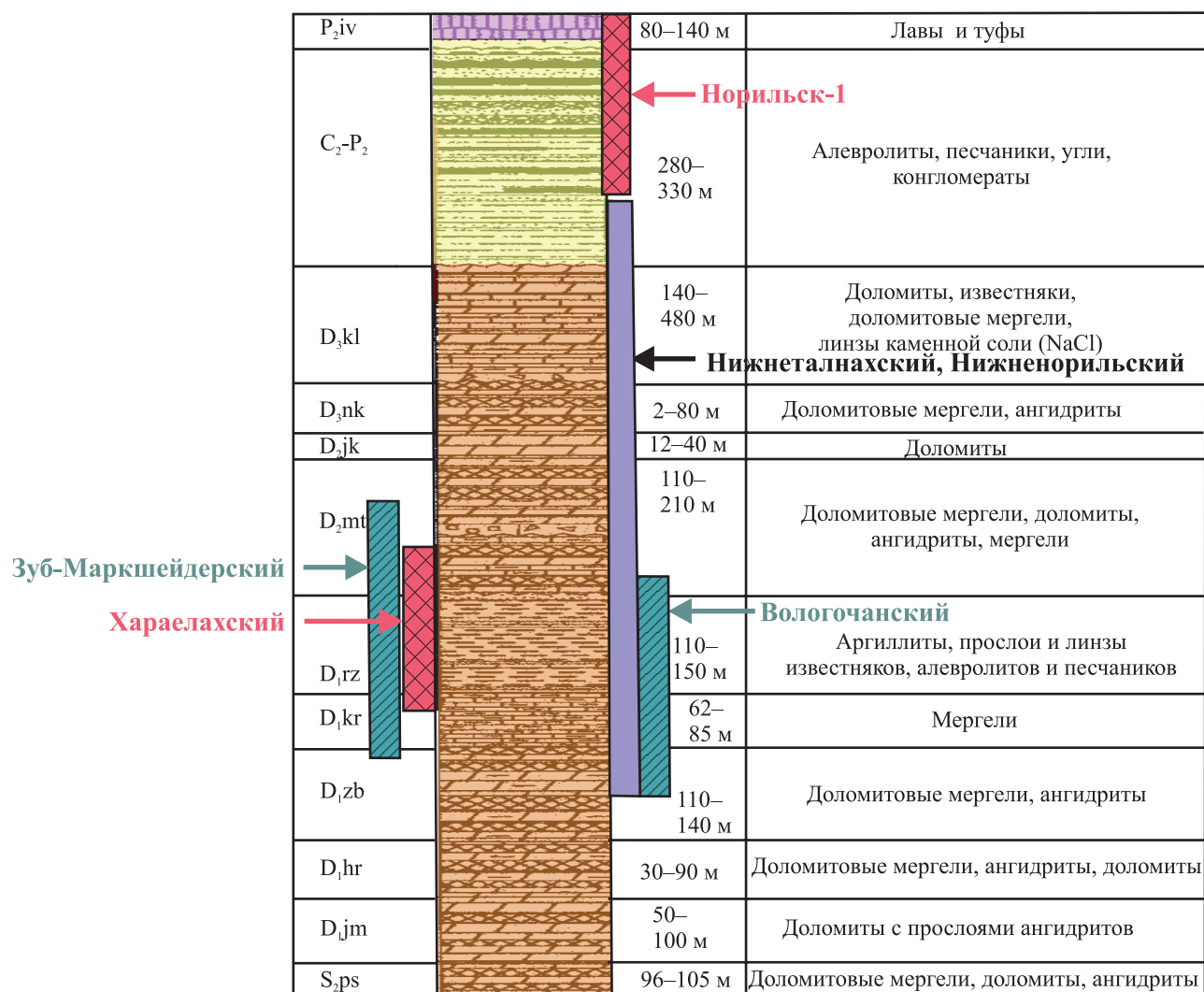


Рис. 2. Стратиграфический разрез, иллюстрирующий расположение различных рудоносных ультрамафит-мафитовых интрузивов Норильской провинции, по (Дюжиков и др., 1988; Czamanske et al., 1995).

Fig. 2. Stratigraphic section showing the positions of the economic, subeconomic and non-economic intrusions (modified after Dyuzhikov et al., 1988; Czamanske et al., 1995).

ные, реже прожилково-вкрапленные сульфидные ЭПГ-Cu-Ni руды, которые приурочены к средней и нижней частям разреза. Со слаборудоносными Нижнеталнахским и Нижненорильским мафит-ультрамафитовыми интрузивами связана рассеянная по всему разрезу медно-никелевая минерализация вкрапленного (редко шлирового) типа с некондиционными содержаниями меди и никеля и низкими концентрациями платиноидов (тысячные, реже, сотые доли г/т).

АНАЛИТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Химический состав минералов изучен с помощью рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) с использованием микроанализатора CAMECA SX-

100, оснащенного пятью волновыми спектрометрами в ЦКП “Геоаналитик”, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург (оператор В.А. Булатов) и JXA-8200 JEOL ЦКП ИГЕМ-Аналитика (оператор С.Е. Борисовский). Анализ осуществлялся при ускоряющем напряжении 20 кВ, силе тока 20 нА, диаметре зонда 1 мкм. Время экспозиции на основные элементы составляло 10 с, на примесные – 20 с. В качестве стандартов использовались внутрилабораторные стандарты, по составу близкие к изучаемым минералам.

Методика определения $\delta^{65}\text{Cu}$ и $\delta^{66}\text{Zn}$ в сульфидах включала в себя растворение образцов, селективное хроматографическое выделение Cu и Zn из раствора с последующим определением изотопных отношений $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ и $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ на мультикол-

ЮЗ

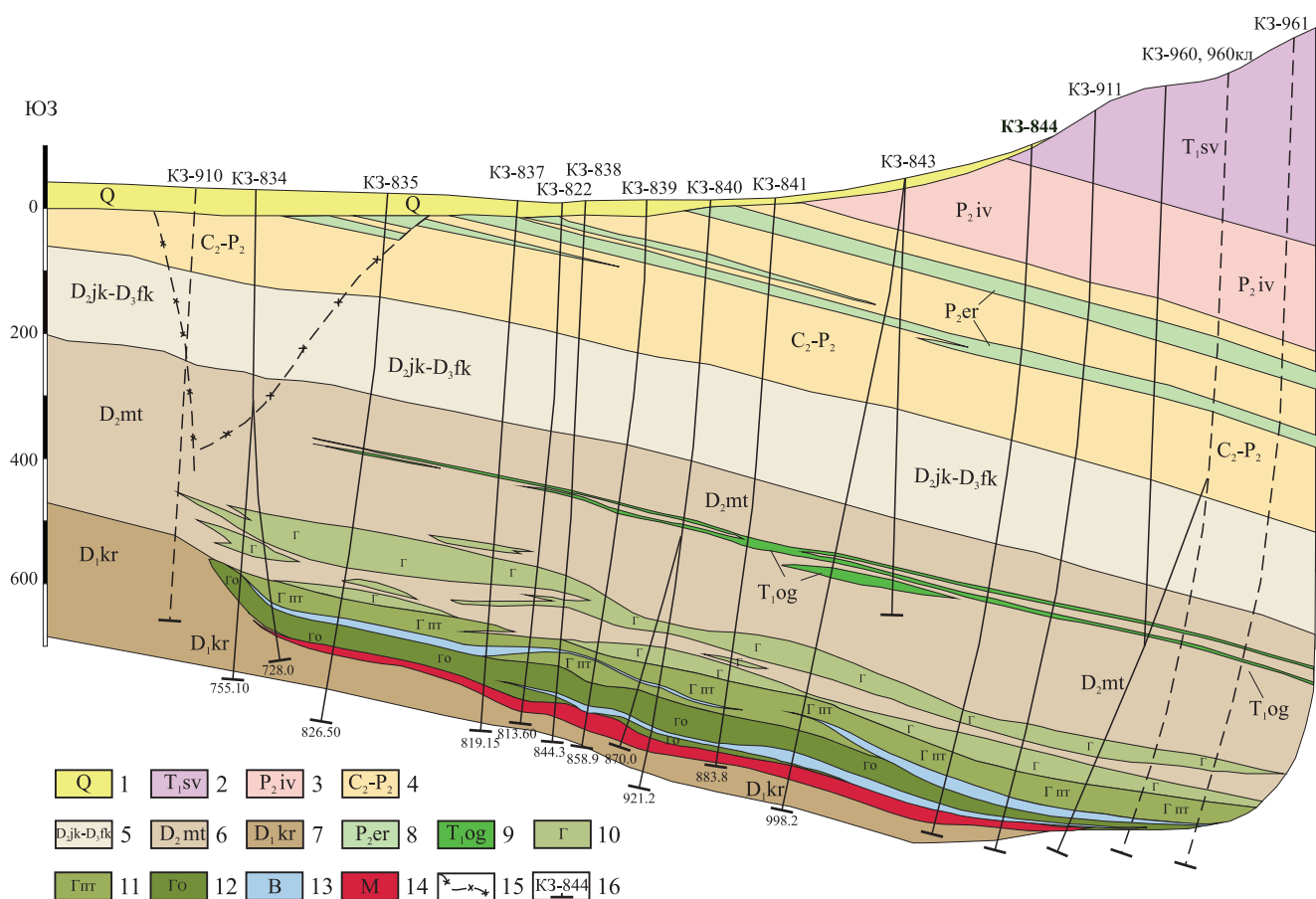


Рис. 3. Положение Хараелахского интрузива в разрезе западного участка Октябрьского месторождения (разрез составлен геологами ООО “Норильскгеология”).

1–7 – стратифицированные образования: 1 – четвертичные отложения; 2 – Сыверминская свита T_{sv}; 3 – Ивакинская свита P_{iv}; 4 – тунгусская серия (терригенно-осадочные угленосные породы C₂-P₂); 5–7 – терригенно-осадочные и сульфатно-карбонатные отложения D: 5 – Фокинская свита D₃fk – Юктинская свита D₂jk, 6 – Мантуровская свита D₂mt, 7 – Курейская свита D₁kr; 8–14 – интрузивные образования: 8 – Ергалахский интрузивный комплекс P₂er, 9 – Оганерский интрузивный комплекс T₁og; 10–14 – породы и руды Хараелахского интрузива: 10 – безоливиное габбро, 11 – ультраосновные породы, 12 – оливиновое габбро и троктолиты, 13 – вкрапленные сульфидные руды в интрузивных породах, 14 – массивные сульфидные руды; 15 – разломы; 16 – скважины детальной разведки.

Fig. 3. Geological cross-section of the Kharaelakh intrusion in the western part of the Oktyabr'sk deposit (compiled by geologists of Noril'skgeologiya).

1–7 – stratified formations: 1 – Quaternary deposits; 2 – Syverminsky suite T_{sv}; 3 – Ivakinsky suite P_{iv}; 4 – Tunguska series: terrigenous-sedimentary coal-bearing rocks C₂-P₂; 5–7 – terrigenous-sedimentary and sulphate-carbonate deposits D: 5 – Fokinsky suite, D₃fk – Yuktinsky suite, D₂jk, 6 – Manturovsky suite D₂mt, 7 – Kureysky suite D₁kr; 8–14 – intrusive formations: 8 – Ergalakhsky intrusive complex P₂er; 9 – Oganersky intrusive complex T₁og; 10–14 – rocks and ores of the Kharaelakh intrusion: 10 – olivine-free gabbro, 11 – ultramafic rocks, 12 – olivine gabbro and troctolites, 13 – disseminated sulfide ores in intrusive rocks, 14 – massive sulfide ores; 15 – faults; 16 – drill holes of detailed exploration.

латорном масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой Neptune Plus (Thermo Fisher). Детальное описание методики представлено в работе (Okuneva et al., 2022); разложение, хроматографическое выделение и измерение изотопных отношений проводились в блоке чистых помещений (класс 1000, ИСО 6) и ламинарных боксах (класс 100, ИСО 5). Все использованные реагенты и вода дважды очищались при температуре ниже темпе-

ратуры кипения в аппаратах фирмы Saville. Стадия разложения сульфидов (0.00n мг) включала в себя их растворение в смеси кислот в соотношении HCl : HNO₃ = 3 : 1. Для хроматографического выделения чистой фракции Cu и Zn использовалась ионообменная смола AG MP-1 (Bio-Rad inc.) (Maréchal, Albarède, 2002), загруженная в полипропиленовые колонки диаметром 0.7 см, высотой 5 см и объемом 1.9 см³ (Triskem inc.). Испол-

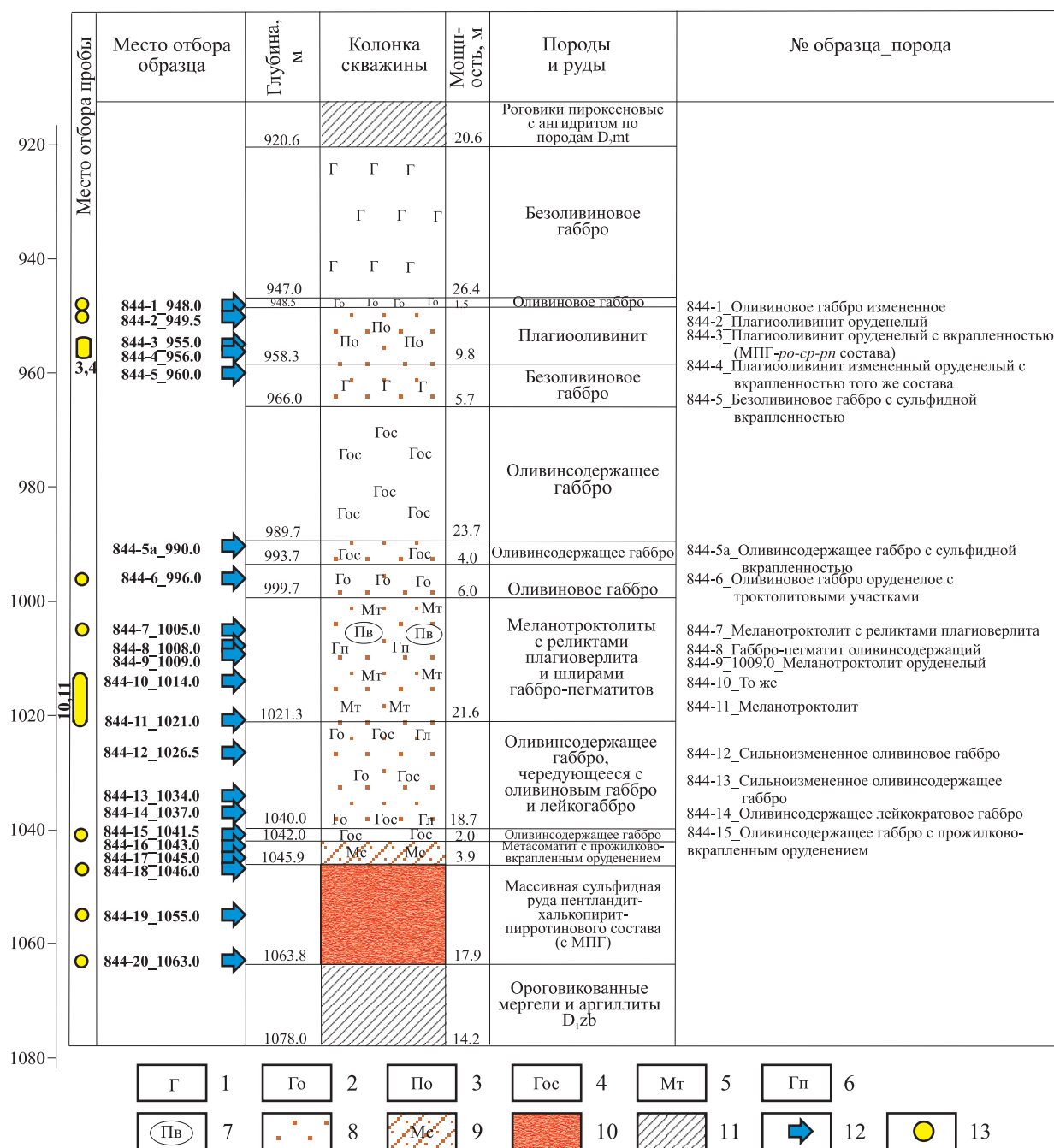


Рис. 4. Схема расположения образцов и минералого-технологических проб для минералого-геохимических и изотопных исследований по разрезу Хараелакского интрузива (скв. КЗ-844).

1 – безоливиновое габбро, 2 – оливиновое габбро, 3 – плагиооливинит, 4 – оливинсодержащее габбро, 5 – меланократовый троктолит, 6 – габбро-пегматит, 7 – реликты плагиоверлита, 8 – вкрапленные руды пентландит-халькопирит-пирротинного состава с МПГ, 9 – метасоматит с прожилково-вкрапленной минерализацией, 10 – массивные руды пентландит-халькопирит-пирротинного состава с МПГ, 11 – ороговикованные мергели и аргиллиты, 12 – место отбора образца на разрезе, 13 – место отбора минералого-технологической пробы для изотопного изучения.

Fig. 4. Cross-section of the Kharaelakh intrusion showing lithological units and location of the studied samples in rocks of the drill hole K3-844.

1 – olivine-free gabbro, 2 – olivine gabbro, 3 – plagioclase-bearing dunite, 4 – olivine-bearing gabbro, 5 – melanocratic troctolite, 6 – gabbro-pegmatite, 7 – relics of plagioclase-bearing wehrlite, 8 – disseminated ores of pentlandite-chalcocopyrite-pyrrhotite composition with PGM, 9 – metasomatite with veinlet-disseminated mineralization, 10 – massive ores of pentlandite-chalcocopyrite-pyrrhotite composition with PGM, 11 – hornfelsed marls and argillites, 12 – sampling site in the cross-section, 13 – placement site of samples for isotopic study.

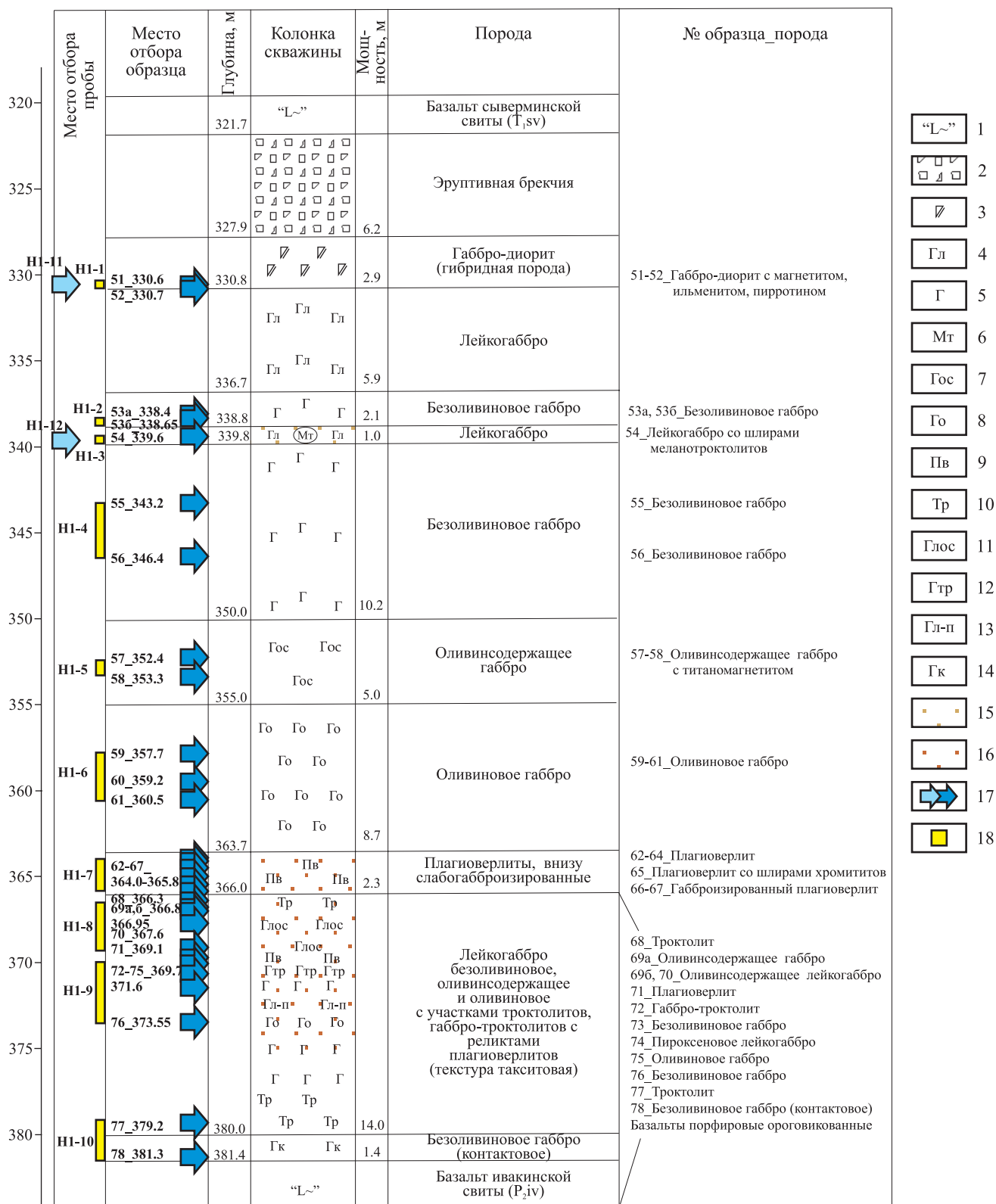


Рис. 5. Схема расположения образцов и минералого-технологических проб для минералого-геохимических и изотопных исследований по разрезу интрузива Норильск-1 (скв. МН-2).

1 – базальт афировый, 2 – эруптивная брекчия, 3 – габбро-диорит, 4 – лейкогаббро, 5 – безоливиновое габбро, 6 – меланотроктолит, 7 – оливинсодержащее габбро, 8 – оливиновое габбро, 9 – плагииверлит, 10 – троктолит, 11 – лейкогаббро оливинсодержащее, 12 – габбро-троктолит, 13 – пироксеновое лейкогаббро, 14 – контактовое габбро, 15 – малосульфидный горизонт с МПГ, 16 – вкрапленное сульфидное оруденение пентландит-халькопирит-пирротинитового состава с МПГ,

17 – место образца на разрезе, 18 – место на разрезе минералого-технологической пробы для изотопно-геохимического изучения.

Fig. 5. Cross-section of the Noril’sk-1 intrusion showing lithological units and location of the studied samples in rocks of the drill hole MN-2.

1 – aphyric basalt, 2 – eruptive breccia, 3 – gabbro-diorite, 4 – leucogabbro, 5 – olivine-free gabbro, 6 – melanocratic troctolite, 7 – olivine-bearing gabbro, 8 – olivine gabbro, 9 – plagioclase-bearing wehrlite, 10 – troctolite, 11 – leucogabbro olivine-bearing, 12 – gabbro-troctolite, 13 – pyroxene-bearing leucogabbro, 14 – contact gabbro, 15 – low-sulfide horizon with PGM, 16 – disseminated sulfide mineralization of pentlandite-chalcopyrite-pyrrhotite composition with PGM, 17 – sample location in the geological section, 18 – location of the mineral-technological sample for isotope-geochemical study.

Таблица 1. Сводная информация по изученным образцам из различно рудоносных ультрамафит-мафитовых интрузивов Норильской провинции

Table 1. Summary information for the investigated samples from ultramafic-mafic intrusions of the Noril’sk Province

Скважина, рудник	Интрузив	Тип интрузива
КЗ-844, Октябрьский	Хараелахский	Промышленно-рудоносные (содержащие сульфидные массивные, прожилково-вкрапленные и вкрапленные ЭПГ-Cu-Ni руды и малосульфидные ЭПГ руды уникальных и крупных ЭПГ-Cu-Ni месторождений)
МН-2	Норильск-1	
ОВ-29	Вологочанский	Рудоносные (содержащие вкрапленные сульфидные ЭПГ-Cu-Ni руды средних и мелких ЭПГ-Cu-Ni месторождений, находящихся в резерве)
МП-27	Зуб-Маркшейдерский	
ТГ-31	Нижнеталнахский	Слаборудоносные (с вкрапленной непромышленной Cu-Ni минерализацией)
НП-37	Нижненорильский	

зованная нами оптимизированная схема хроматографического выделения аналитов описана в работе (Okuneva et al., 2022).

Измерение изотопных отношений $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ и $^{66}\text{Zn}/^{64}\text{Zn}$ проводилось методом бреккетинга (“окаймляющего стандарта”) с использованием стандартных растворов изотопного состава Cu и Zn – NIST SRM 976 и JMC-Lyon на масс-спектрометре Neptune Plus, оборудованном автоматической системой ввода образцов ASX 110 FR (Teledyne CETAC) и микроаспылителем PFA (50 мкл/мин), подключенным к кварцевой распылительной камере. Измерения выполнялись в следующей последовательности: холостой опыт (3%-й раствор HNO_3) → стандарт NIST SRM 976 (или JMC-Lyon) → исследуемый образец (его 3%-й азотнокислый раствор) → стандарт NIST SRM 976 (или JMC-Lyon). Каждое единичное измерение изотопного состава Cu и Zn состояло из 60 циклов, полученных при 8-секундной интеграции с измерением базовой линии в течение 30 с. Точность определения значений $\delta^{65}\text{Cu} = [({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{\text{обр}}/({}^{65}\text{Cu}/{}^{63}\text{Cu})_{\text{std}} - 1] \times 1000\text{‰}$ и $\delta^{66}\text{Zn} = [({}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{обр}}/({}^{66}\text{Zn}/{}^{64}\text{Zn})_{\text{std}} - 1] \times 1000\text{‰}$ составляла $\pm 0.14\text{‰}$ (2 σ). Для контроля оценки правильности и долговременной воспроизводимости определения $\delta^{65}\text{Cu}$ и ^{66}Zn использовались международные стандартные образцы горных пород USGS AGV-2 и BHVO-2. Измеренные

значения $\delta^{65}\text{Cu}$ и $\delta^{66}\text{Zn}$ для AGV-2 составили 0.14 ± 0.04 (2 SD, n = 5), 0.20 ± 0.08 (2 SD, n = 8) и для BHVO-2 – $0.12 \pm 0.04\text{‰}$ (2 SD, n = 5), $0.21 \pm 0.06\text{‰}$ (2 SD, n = 8), что удовлетворительно согласуется с данными, представленными в базе (GeoRem database).

РЕЗУЛЬТАТЫ

Минеральные ассоциации сульфидных типов руд

Массивные руды характеризуются минеральной ассоциацией сульфидов системы Fe–Ni–Cu–S. Большинство рудных тел образованы пирротиновыми рудами, состоящими из минералов группы пирротина (60–65 об. %), халькопирита (15–20 об. %), пентландита (10–15 об. %) и магнетита (≈ 5 об. %). Минеральная зональность пирротиновых руд проявляется в относительном увеличении в приконтактных и периферийных участках доли халькопирита (до 30–40 об. %) и сменой гомогенного гексагонального пирротина (Po_h), сростков троилита (Tr) и гексагональным пирротинном (Po_h), моноклинным пирротинном (Po_m) или сростками его с гексагональной разновидностью пирротина. В изученных образцах существенно пирротиновых массивных ЭПГ-Cu-Ni руд Хараелах-

ского интрузива (скв. КЗ-844; табл. 2, рис. 6а, б) пирротин преобладает над халькопиритом (*Ccp*), кубанитом (*Cbn*), пентландитом (*Pn*), троилитом (*Tr*), а также магнетитом (*Mag*). Среди минералов платиновой группы (МПГ), являющихся второстепенными составляющими руд, преобладают Pd-Pt сульфиды (брэггит и куперит), сперрилит (*PtAs₂*) и минералы ряда атокит (*Pd₃Sn*)–рустенбергит (*Pt₃Sn*). Другие минеральные ассоциации сульфидов массивных руд Октябрьского месторождения (см. табл. 2, рис. 6в–д) представлены талнахитом (*Tlk*), кубанитом (*Cbn*), галенитом (*Gn*) и халькопиритом (*Ccp*). Галенит образует симплектитовые сростки с рудообразующими минералами – халькопиритом и талнахитом. Кроме данных минералов, в рудах присутствует пентландит (*Pn*) и реже (в халькопиритовых и талнахитовых разновидностях) – кубанит и пирротин. Минеральная ассоциация руд также включает в себя фрүдит, алтаит, аргентопентландит, паркерит, джерфшерит, гессит, алтаит, станнин, теллуrowисмутиды, маухерит, брейтгауптит и др.

Вкрапленные сульфидные ЭПГ-Cu-Ni руды промышленно-рудноносных интрузивов обычно обнаруживают зональность. В идеальном случае она выражается в смене низкосернистых парагенезисов сульфидов (*Tr* + *Cub* + железистый пентландит

(*Pn^{Fe}*) + *Tlk*; *Po_h* + *Cbn* + *Pn^{Fe}* + *Cp*), приуроченных к средним по мощности частям ультраосновного горизонта, вверх и вниз по разрезу все более высокосернистыми ассоциациями (*Po_h* + *Pn* + *Ccp*; *Po_h* + *Po_m* + *Pn* + *Ccp*; *Po_m* + никелевый пентландит (*Pn^{Ni}*) + *Ccp*; *Pn^{Ni}* + *Ccp*). В основном же сульфиды во вкрапленных рудах представлены парагенезисами *Po_h* + *Pn^{Fe}* + *Cbn* + *Ccp*; *Po_h* + *Po_m* + *Pn* + *Ccp*; *Po_m* + *Pn^{Ni}* + *Ccp* и редко, в основном в рудах месторождения Норильск-1, – *Pn^{Ni}* + *Cp*. Во вкрапленных рудах интрузива Норильск-1, особенно в нижних частях, первичные сульфиды в сильной степени замещены вторичными минералами. По пирротину развиваются никелевый и кобальтовый пирит, агрегат пирита (*Py*), марказита (*Mrc*) и магнетита. Пентландит замещается миллеритом (*Mr*).

Для малосульфидного ЭПГ горизонта характерна ассоциация с хромитом и Cl-F-OH-содержащими минералами (пренитом, флогопитом, биотитом, амфиболами, хлоритом, анальцимом, цеолитами, апатитом). Количество сульфидов обычно не превышает 3% от объема породы. Сульфиды представлены высокосернистыми парагенезисами – *Po_m* + *Pn^{Ni}* + *Ccp* (рис. 6е); *Pn^{Ni}* + *Ccp*; *Mr* + *Py* + *Cp*. Первичные сульфиды замещены пиритом, марказитом, миллеритом и вторичными силикатами. МПГ представлены сульфидами, теллуридами, теллури-

Таблица 2. Изотопные составы меди ($\delta^{65}\text{Cu}$, ‰) и цинка ($\delta^{66}\text{Zn}$, ‰) для вкрапленных и массивных сульфидных ЭПГ-Cu-Ni и малосульфидных ЭПГ руд месторождений Октябрьское и Норильск-1

Table 2. Copper ($\delta^{65}\text{Cu}$, ‰) and zinc ($\delta^{66}\text{Zn}$, ‰) isotopic compositions of disseminated and massive sulfide PGE-Cu-Ni and low-sulfide PGE ores of the Oktyabr'sk and Noril'sk-1 deposits

№ обр., рис.	Глубина, м	Тип сульфидных руд	Минеральная ассоциация	$\delta^{65}\text{Cu}$, ‰	$\delta^{66}\text{Zn}$, ‰
844-3	956.0	Вкрапленный	<i>Po</i> + <i>Pn</i> + <i>Ccp</i>	-2.07	-0.68
844-6	996.0	—	<i>Po</i> + <i>Pn</i> + <i>Ccp</i>	-1.40	-0.18
844-7	1005.0	—	<i>Po</i> + <i>Pn</i> + <i>Ccp</i>	-2.42	-0.47
844-11	1014.0	—	<i>Po</i> + <i>Pn</i> + <i>Ccp</i>	-1.88	-0.34
844-18	1046.0	Массивный	<i>Po</i> + <i>Pn</i> + <i>Ccp</i>	-2.07	-0.39
844-19, рис. 4а, б	1055.0	—	<i>Po</i> + <i>Pn</i> + <i>Ccp</i>	-1.85	-0.03
844-20	1063.0	—	<i>Po</i> + <i>Pn</i> + <i>Ccp</i>	-1.68	-0.50
1-1, рис. 4в	—	—	<i>Tlk</i> + <i>Ccp</i> + <i>Gn</i> + <i>Pn</i>	-1.58	-0.37
1-2	—	—	<i>Ccp</i> + <i>Cbn</i> + <i>Pn</i>	-1.50	-0.27
1-3, рис. 4г	—	—	<i>Ccp</i> + <i>Cbn</i> + <i>Pn</i> + <i>Gn</i>	-2.19	-0.36
1-4, рис. 4д	—	—	<i>Ccp</i> + <i>Gn</i>	-2.26	-0.15
H1-11	330.6	Вкрапленный	<i>Py</i>	0.54	-0.15
H1-2	338.4	—	<i>Po</i> + <i>Ccp</i> + <i>Pn</i>	0.56	-0.36
H1-3*	339.4	—	<i>Pn</i> + <i>Mr</i> + <i>Ccp</i> + <i>Py</i>	0.51	-0.51
H1-12*, рис. 4е	339.3	—	<i>Po</i> + <i>Ccp</i> + <i>Pn</i>	0.60	-0.21
H1-6	359.0	—	<i>Po</i> + <i>Ccp</i>	-0.33	-0.25
H1-7	365.0	—	<i>Po</i> + <i>Pn</i> + <i>Ccp</i>	0.20	0.73
H1-10	380.0	Вкрапленный	<i>Po</i> + <i>Pn</i> + <i>Ccp</i> + <i>Py</i>	-0.19	-0.40

Примечание. *Образцы H1-3 и H1-12 характеризуют малосульфидные руды в верхней части интрузива Норильск-1. *Po* – пирротин, *Pn* – пентландит, *Ccp* – халькопирит, *Tlk* – талнахит, *Gn* – галенит, *Cbn* – кубанит, *Mr* – миллерит, *Py* – пирит.

Note. *Samples H1-3 and H1-12 characterize PGE-rich low-sulfide ores in the upper part of the Noril'sk-1 intrusion. *Po* – pyrrhotite, *Pn* – pentlandite, *Ccp* – chalcopyrite, *Tlk* – talnakhite, *Gn* – galena, *Cbn* – cubanite, *Mr* – millerite, *Py* – pyrite.

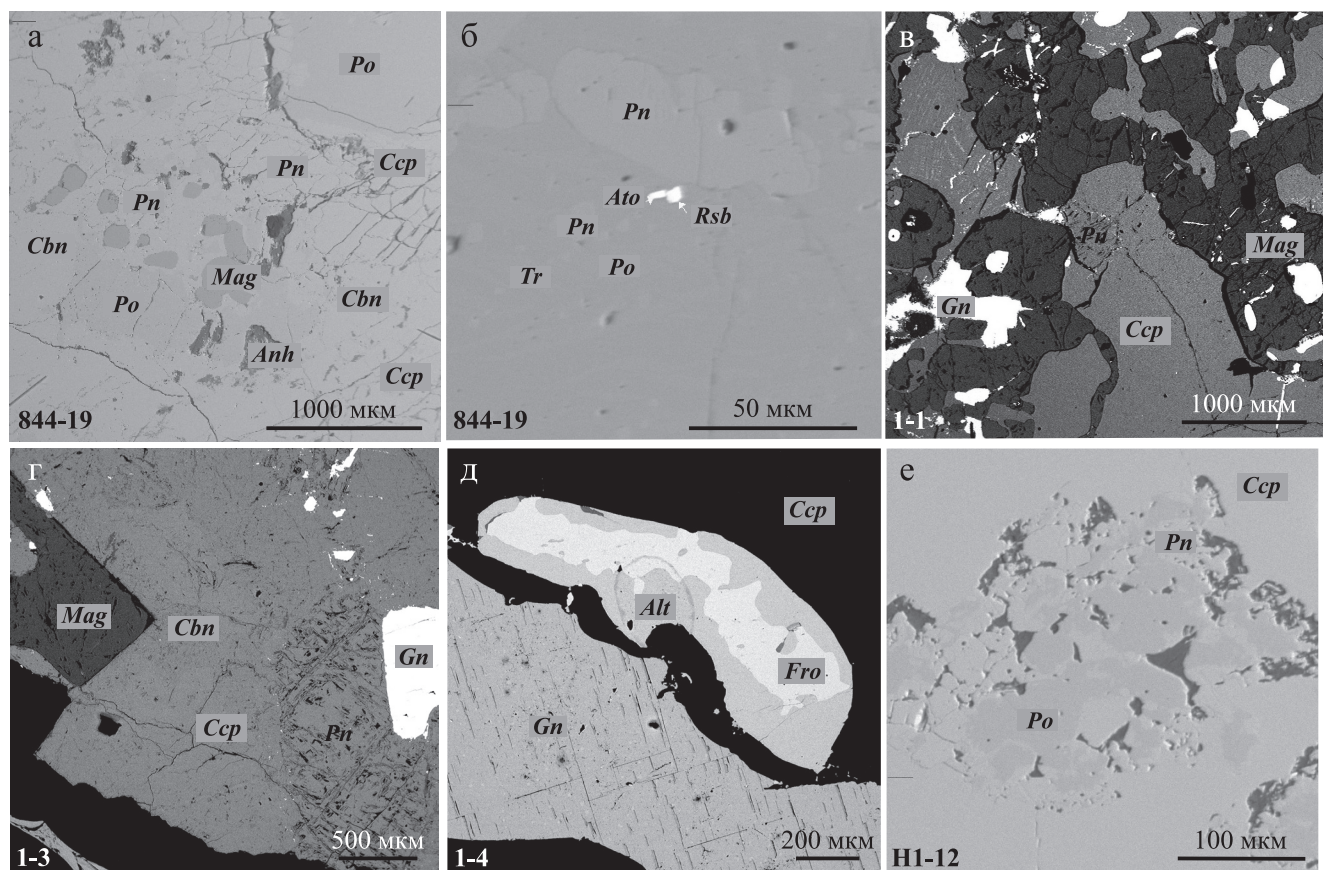


Рис. 6. Примеры минеральных ассоциаций в массивных сульфидных ЭПГ-Cu-Ni рудах Октябрьского месторождения (а-д) и малосульфидных ЭПГ рудах месторождения Норильск-1 (е).

а, б – обр. 844-19, в – обр. 1-1, г – обр. 1-3, д – обр. 1-4, е – обр. H1-12. Изображения в обратно-рассеянных электронах с вещественным контрастом. *Po* – пирротин, *Pn* – пентландит, *Ccp* – халькопирит, *Cbn* – кубанит, *Tr* – троилит, *Gn* – галенит, *Ato* – атоцит, *Rsb* – рустенбергит, *Alt* – алтаит, *Fro* – фрудит, *Mag* – магнетит, *Anh* – ангидрит.

Fig. 6. Examples of mineral assemblages from massive sulfide Ni-Cu-PGE ores of the Oktyabr'sk deposit (a-e) and low-sulfide PGE ores of the Norilsk-1 deposit (f).

а, б – sample 844-19, в – sample 1-1, г – sample 1-3, д – sample 1-4, е – sample H1-12. Back-scattered electron images. *Po* – pyrrhotite, *Pn* – pentlandite, *Ccp* – chalcopyrite, *Cbn* – cubanite, *Tr* – troilite, *Gn* – galena, *Ato* – atokite, *Rsb* – rustenbergite, *Alt* – al-taite, *Fro* – froodite, *Mag* – magnetite, *Anh* – anhydrite.

висмутидами, станнидами, стибнидами, арсенидами и Pt-Fe сплавами.

Для вкрапленных сульфидных ЭПГ-Cu-Ni руд Зуб-Маркшейдерского и Вологодчанского интрузивов характерно несколько минеральных ассоциаций сульфидов. В щелочных метасоматитах и габбро-диоритах Зуб-Маркшейдерского интрузива сульфиды образованы ассоциациями $Pu + Mlr + Csp$, $Pu + \text{сфалерит} (Sp) + Ccp$, $Pu + Mrc + Ccp$. Ассоциации $Tr + Po_h + Pn^{Fe} + Cbn + Ccp \pm Tln \pm \text{путоранит}$ и $Po_h^{Fe} + Pn^{Fe} + Ccp$ характерны для руд в ультрамафитах и троктолитах Зуб-Маркшейдерского и Вологодчанского интрузивов. С троилитом ассоциирует железистый пентландит (до 41 мас. % Fe), а с гексагональным пирротинном – пентландит, в котором содержание железа и никеля примерно одина-

ковое (Служеникин и др., 2020). Минералы группы халькопирита представлены халькопиритом, железистым халькопиритом, путоранитом и талнахитом, составляя в этих рудах 10–30 об. % от всех сульфидов. В нижних частях основных рудных горизонтов появляется ассоциация сульфидов с моноклинным пирротинном.

Сульфидная Cu-Ni минерализация слабородносных Нижнеталнахского и Нижненорильского интрузивов характеризуется тремя минеральными ассоциациями: 1) пирротин гексагональный + халькопирит + пентландит; 2) троилит $\pm$ пирротин гексагональный + Fe-пентландит + Fe-халькопирит (путоранит) $\pm$ кубанит; 3) пирротин моноклинный + халькопирит + Ni-пентландит + сфалерит. Первая ассоциация свойственна для

верхних частей интрузивов, вторая – для пород богатых оливином и третья – для нижних эндоконтактов массивов.

Си-изотопные характеристики сульфидных руд

Изотопные составы меди в образцах сульфидных ЭПГ-Cu-Ni и малосульфидных платиноидных руд, ассоциирующих с различно рудоносными интрузивами Норильской провинции, приведены в табл. 2–5 и рис. 7. Все проанализированные образцы имеют значения $\delta^{65}\text{Cu}$ в диапазоне от -2.42 до $+0.60\text{‰}$.

Промышленно-рудоносные интрузивы. Массивные и вкрапленные сульфидные руды Октябрьского месторождения, ассоциирующие с Хараелахским интрузивом, обладают сходными “изотопно-легкими” характеристиками ($\delta^{65}\text{Cu}$ от -2.26 до -1.5 и от -2.42 до -1.40‰ соответственно; см. табл. 2, рис. 7). У массивных руд среднее значение $\delta^{65}\text{Cu} = -1.88\text{‰}$ и стандартное отклонение (CO) 0.30‰ ; отметим сходство изотопного состава меди для образцов массивных сульфидных ЭПГ-Cu-Ni руд Октябрьского месторождения (см. табл. 3), представленных пирротинном, халькопиритом и пентландитом (скв. КЗ-844: обр. 844-18, 844-19, 844-20) и для образцов, состоящих из минеральных ассоциаций халькопирита, кубанита, галенита, пентландита и некоторых других минералов (шахта № 1 рудника Октябрьский: обр. 1-1, 1-2, 1-3, 1-4). Значение $\delta^{65}\text{Cu}$ для сульфидного вещества вкрапленных руд Хараелахского интрузива в пределах погрешности идентично таковому массивных руд ($\delta^{65}\text{Cu} = -1.94 \pm 0.43$ и $-1.88 \pm 0.30\text{‰}$ соответственно; см. табл. 3). По изотопному составу меди сульфидные и малосульфидные руды месторождения

Норильск-1 (см. табл. 2 и 3, рис. 7), ассоциирующего с одноименным интрузивом, значительно отличаются от руд Октябрьского месторождения, характеризующаяся диапазоном значений $\delta^{65}\text{Cu}$ от -0.33 до $+0.6\text{‰}$ и средним значением $\delta^{65}\text{Cu}$ 0.27‰ при CO 0.39‰ ($n = 7$), с максимальным фактором “утяжеления” в горизонте малосульфидных руд ($\delta^{65}\text{Cu}$ от 0.51 до 0.60‰ и средним значением $\delta^{65}\text{Cu}$ $0.56 \pm 0.06\text{‰}$).

Рудоносные интрузивы. Образцы вкрапленных сульфидных руд Вологочанского интрузива обладают значением $\delta^{65}\text{Cu}$ в диапазоне от -1.03 до -0.17‰ со средним значением -0.58‰ и CO 0.43‰ (см. табл. 4 и 5, рис. 7). Вкрапленные руды Зуб-Маркшейдерского интрузива обладают незначительными вариациями изотопного состава меди ($\delta^{65}\text{Cu}$ от 0.04 до 0.09‰) со средним значением $\delta^{65}\text{Cu}$ 0.07‰ и CO 0.03‰ (см. табл. 4 и 5, рис. 7), которые отличны от таковых Вологочанского интрузива, а также других месторождений Норильской провинции.

Слаборудоносные интрузивы. Для образцов Нижнеталнахского интрузива выявлены значения $\delta^{65}\text{Cu}$ от -1.33 до -0.72‰ со средним $\delta^{65}\text{Cu}$ -1.05‰ и CO 0.25‰ (см. табл. 4 и 5, рис. 7), что близко к аналогичным значениям $\delta^{65}\text{Cu}$ для сульфидной минерализации Нижненорильского интрузива ($\delta^{65}\text{Cu}$ от -1.28 до -0.42‰ со средним $\delta^{65}\text{Cu}$ $-0.69 \pm 0.33\text{‰}$ ($n = 6$) (см. табл. 4 и 5, рис. 7).

Таким образом, большинство образцов из рудоносного Вологочанского и слаборудоносных Нижнеталнахского и Нижненорильского интрузивов характеризуются значениями $\delta^{65}\text{Cu}$ в интервале от -1.33 до -0.17‰ , тогда как вкрапленные сульфидные руды Зуб-Маркшейдерского рудоносного интрузива обладают более узким диапазоном значе-

Таблица 3. Сравнительная характеристика изотопных составов меди для вкрапленных и массивных сульфидных ЭПГ-Cu-Ni и малосульфидных ЭПГ руд месторождений Октябрьское и Норильск-1

Table 3. Average copper and zinc isotopic characteristics of massive and disseminated sulfide Ni-Cu-PGE and PGE-rich low-sulfide ores at Oktyabr'sk and Noril'sk-1

Месторождение, интрузив	Тип руд	$\delta^{65}\text{Cu}$, ‰					$\delta^{66}\text{Zn}$, ‰				
		Mean	Min	Max	CO	n	Mean	Min	Max	CO	n
Октябрьское, Хараелахский	Вкрапленные (C)	-1.94	-2.42	-1.40	0.43	4	-0.42	-0.68	-0.18	0.21	4
	Массивные (Po)	-1.87	-2.07	-1.68	0.20	3	-0.31	-0.50	-0.03	0.25	3
	Массивные (Cr)	-1.88	-2.26	-1.50	0.40	4	-0.29	-0.37	-0.15	0.10	4
	Массивные (Po и Cr)	-1.88	-2.26	-1.50	0.30	7	-0.30	-0.50	-0.03	0.16	7
	Вкрапленные и массивные	-1.90	-2.42	-1.40	0.33	11	-0.34	-0.68	-0.03	0.18	11
Норильск-1	Вкрапленные (C)	0.16	-0.33	0.56	0.41	5	-0.29	-0.40	-0.15	0.11	4
	Вкрапленные (MC)	0.56	0.51	0.60	0.06	2	-0.36	-0.51	-0.21	0.21	2
	Вкрапленные (C и MC)	0.27	-0.33	0.60	0.39	7	-0.31	-0.51	-0.15	0.13	6

Примечание. Mean – среднее, min – минимальное значение, max – максимальное значение, CO – стандартное отклонение, n – количество анализов. C – сульфидные ЭПГ-Cu-Ni, MC – малосульфидные платиноидные.

Note. Mean – average value, min – minimum value, max – maximum value, CO – standard deviation, n – number of analyses. C – sulfide PGE-Cu-Ni, MS – low sulfide PGE.

Таблица 4. Изотопные составы меди ($\delta^{65}\text{Cu}$, ‰) и цинка ($\delta^{66}\text{Zn}$, ‰) для вкрапленных сульфидных ЭПГ-Cu-Ni руд рудоносных Зуб-Маркшейдерского и Вологодчанского интрузивов и Cu-Ni рудопроявлений слабуродоносных Нижнеталнахского и Нижненорильского интрузивов

Table 4. Copper ($\delta^{65}\text{Cu}$, ‰) and zinc ($\delta^{66}\text{Zn}$, ‰) isotopic compositions of disseminated sulfide Ni-Cu-PGE ores from the subeconomic Zub-Marksheider and Vologochan intrusions and sulfide Cu-Ni occurrences from the non-economic Nizhny Talnakh and Nizhny Noril'sk intrusions

Интрузив, скважина	№ обр.	Глубина, м	Порода	Минеральная ассоциация	$\delta^{65}\text{Cu}$, ‰	$\delta^{66}\text{Zn}$, ‰
Зуб-Маркшейдерский, скв. МП-27	27-1	11.0	Кварцевый норит	$Py + Ccp$	0.06	-0.54
	27-3	22.9	То же	$Py + Ccp$	0.04	-0.55
	27-4	27.9	Диорит	$Py + Mrc + Ccp$	0.09	-0.25
Вологодчанский, скв. ОВ-29	29-9	843.3	Габбро-троктолит	$Po + Pn + Ccp + Sp + Gn$	-0.17	-0.31
	29-16	862.6	Троктолит	$Po + Pn + Ccp$	-1.03	-0.05
	29-17	864.2	Габбро-троктолит	$Ccp + Po + Pn + Sp + Gn$	-0.55	-0.05
Нижнеталнахский, скв. ТГ-31	31-3	795.8	Меланотроктолит	$Tr + Pn + Ccp$	-0.72	-0.39
	31-9	819.4	Плагииверлит	$Tr + Pn + Cbn + Ccp$	-0.76	-0.49
	31-10	824.2	То же	$Tr + Pn + Ccp + Cbn$	-1.22	-0.65
	31-11	826.7	Меланотроктолит	$Tr + Pn + Ccp + Cbn$	-1.33	-0.21
	31-13	843.2	Плагииверлит	$Tr + Pn + Cp + Cbn$	-1.12	-0.49
	31-16	874.6	Меланотроктолит	$Tr + Pn + Ccp$	-1.14	-0.43
Нижненорильский, скв. НП-37	37-9а	1609.4	Лейкогаббро	$Po_m + Pn + Ccp + Sp$ $Po_h + P$	-0.43	-0.04
	37-9г	1614.0	Оливиновое габбро	$Po_h + Pn + Ccp + Sp$	-0.42	-0.54
	37-11а	1617.9	Габбро-троктолит	$Po_h + Pn + Ccp + Sp$	-0.58	-0.62
	37-12б	1621.5	Оливиновое габбро	$Po_h + Pn + Ccp$	-0.62	-0.14
	37-12в	1622.0	Безоливиновое габбро	$Po_m + Pn^{Ni} + Ccp$	-0.84	0.16
	37-13	1624.4	То же	$Po_h + Po_m + Pn^{Ni} + Ccp$	-1.28	-0.23

Примечание. Py – пирит, Ccp – халькопирит, Mrc – марказит, Tr – троилит, Po – пирротин, Pn – пентландит, Sp – сфалерит, Cbn – кубанит, Po_m – пирротин моноклинный, Po_h – пирротин гексагональный, Pn^{Ni} – никелевый пентландит.

Note. Py – pyrite, Ccp – chalcopyrite, Mrc – marcasite, Tr – troilite, Po – pyrrhotite, Pn – pentlandite, Sp – sphalerite, Cbn – cubanite, Po_m – monoclinic pyrrhotite, Po_h – hexagonal pyrrhotite, Pn^{Ni} – nickel-bearing pentlandite.

Таблица 5. Сравнительная характеристика изотопного состава меди и цинка для вкрапленных сульфидных ЭПГ-Cu-Ni руд рудоносных Зуб-Маркшейдерского и Вологодчанского интрузивов и Cu-Ni рудопроявлений слабуродоносных Нижнеталнахского и Нижненорильского интрузивов

Table 5. Average copper and zinc isotopic characteristics of disseminated sulfide Ni-Cu-PGE ores from the subeconomic Zub-Marksheider and Vologochan intrusions and sulfide Cu-Ni occurrences from the non-economic Nizhny Talnakh and Nizhny Noril'sk intrusions

Интрузив	$\delta^{65}\text{Cu}$, ‰					$\delta^{66}\text{Zn}$, ‰				
	Mean	Min	Max	CO	n	Mean	Min	Max	CO	n
Зуб-Маркшейдерский	0.07	0.04	0.09	0.03	3	-0.45	-0.55	-0.25	0.17	3
Вологодчанский	-0.58	-1.03	-0.17	0.43	3	-0.14	-0.31	-0.05	0.15	3
Нижнеталнахский	-1.05	-1.33	-0.72	0.25	6	-0.44	-0.65	-0.21	0.14	6
Нижненорильский	-0.69	-1.28	-0.42	0.33	6	-0.24	-0.62	0.16	0.30	6

Примечание. Условные обозначения – см. табл. 3.

Note. Symbols – see Table 3.

ний $\delta^{65}\text{Cu}$ – от 0.04 до 0.09‰ (см. рис. 7). Отметим также, что только сульфидные платиноидно-медно-никелевые руды двух промышленно-рудоносных интрузивов (Хараслахского и Норильск-1) демонстрируют отличные от других интрузивов дискретные диапазоны и при этом значительные вариации значений $\delta^{65}\text{Cu}$ – от -2.42 до -1.40 и от -0.33 до 0.6‰ соответственно (см. рис. 5).

Зн-изотопные характеристики сульфидных руд

Изотопные составы цинка в образцах сульфидных ЭПГ-Cu-Ni и малосульфидных платиноидных руд, ассоциирующих с различно рудоносными интрузивами Норильской провинции, приведены в табл. 2, 3 и на рис. 8. За исключением одного из 36 анализов, минеральные ассоциации сульфидов

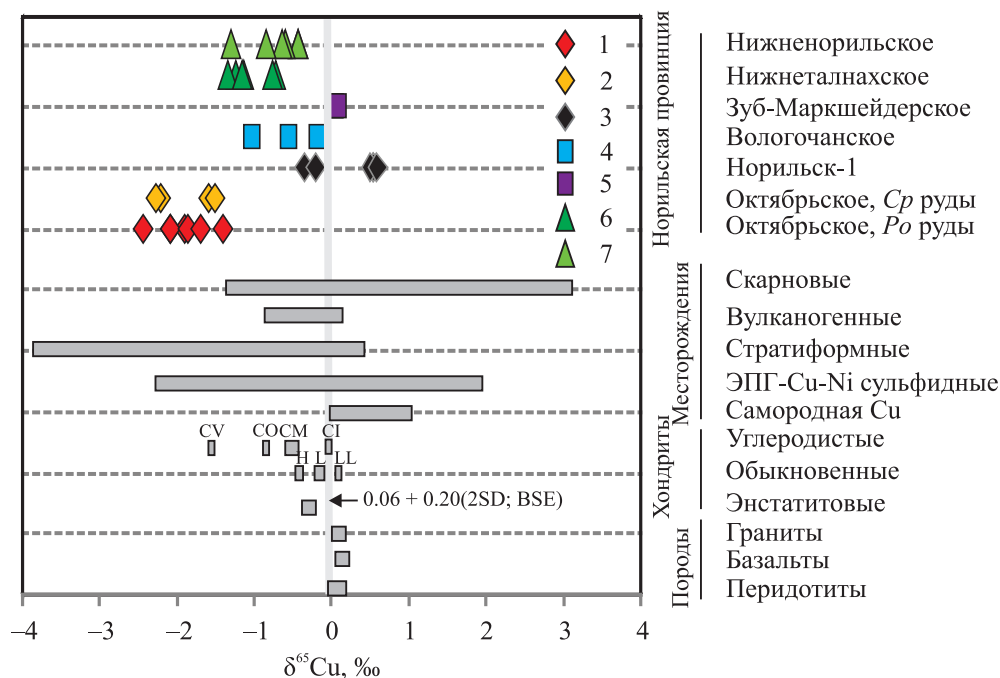


Рис. 7. Вариации изотопного состава $\delta^{65}\text{Cu}$ (‰), нормированного относительно стандарта NIST SRM 976, для различных пород, хондритовых метеоритов, рудных месторождений и сульфидных руд и рудопоявлений Норильской провинции.

1 и 2 – соответственно пирротиновые и халькопиритовые руды Октябрьского месторождения; 3 – сульфидные ЭПГ-Cu-Ni и малосульфидные ЭПГ руды месторождения Норильск-1; 4 и 5 – сульфидные руды соответственно Вологодчанского и Зуб-Маркшейдерского месторождений; 6 и 7 – сульфидная Cu-Ni минерализация соответственно Нижнеталнахского и Нижненорильского интрузивов. Вертикальная линия серого цвета соответствует Cu-изотопному составу валовой силикатной Земли ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.06 \pm 0.20\%$ (Liu et al., 2015)).

Fig. 7. Variations in the $\delta^{65}\text{Cu}$ (‰) values, normalized relative to the NIST SRM 976 standard, for various rocks, chondritic meteorites, ore deposits and sulfide ores and ore occurrences of the Noril'sk Province.

1 and 2 – pyrrhotite and chalcopyrite ores of the Oktyabrsky deposit, respectively; 3 – sulfide Ni-Cu-PGE and low-sulfide PGE ores of the Norilsk-1 deposit; 4 and 5 – sulfide ores of the Vologochan and Zub-Marksheyder deposits, respectively; 6 and 7 – sulfide Cu-Ni mineralization of the Nizhny Talnakh and Nizhny Noril'sk intrusions. Gray vertical line corresponds to the Cu-isotopic composition of Bulk Silicate Earth ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.06 \pm 0.20\%$ (Liu et al., 2015)).

характеризуются значениями $\delta^{66}\text{Zn}$ в диапазоне от -0.68 до $+0.16\%$.

Промышленно-рудноносные интрузивы. В массивных рудах Октябрьского месторождения Харалахского интрузива $\delta^{66}\text{Zn} = -0.50 \dots -0.03\%$, среднее значение -0.37% и CO 0.16% ($n = 7$); данные показатели близки таковым вкрапленных руд ($\delta^{66}\text{Zn} = -0.68 \dots -0.18\%$, среднее значение -0.42% и CO $= 0.21\%$ ($n = 4$); см. табл. 2 и 3, рис. 8). Необходимо отметить сходство изотопного состава цинка для образцов массивных сульфидных ЭПГ-Cu-Ni руд Октябрьского месторождения, образованных разными минеральными ассоциациями сульфидов (см. табл. 2 и 3). Действительно, среднее значение $\delta^{66}\text{Zn}$ для ассоциации сульфидов, представленных халькопиритом, пирротинном и пентландитом ($-0.31 \pm 0.25\%$; скв. КЗ-844: обр. 844-18, 844-19, 844-20), идентично таковому, характеризующему ассоциацию халькопирита, кубанита, галенита

и пентландита ($-0.29 \pm 0.10\%$; шахта № 1 рудника Октябрьский: обр. 1-1, 1-2, 1-3, 1-4). Сульфидные и малосульфидные руды месторождения Норильск-1, за исключением обр. Н1-7 ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.73 \pm 0.14\%$), имеют диапазон значений $\delta^{66}\text{Zn}$ от -0.51 до -0.15% и среднее значение $\delta^{66}\text{Zn} -0.31\%$, CO $= 0.13\%$; данные показатели лишь незначительно отличаются от таковых руд Октябрьского месторождения ($\delta^{66}\text{Zn} = -0.42\%$ и CO $= 0.21\%$; см. табл. 3).

Рудноносные интрузивы. Вкрапленные сульфиды рудноносных Вологодчанского и Зуб-Маркшейдерского интрузивов имеют незначительные вариации изотопного состава цинка ($\delta^{66}\text{Zn}$): от -0.31 до -0.05 и от -0.55 до -0.25 соответственно (см. табл. 4, рис. 8). Средние значения $\delta^{66}\text{Zn}$ для сульфидного вещества для названных интрузивов также различны (-0.14 ± 0.15 и $-0.45 \pm 0.17\%$ соответственно; см. табл. 5).

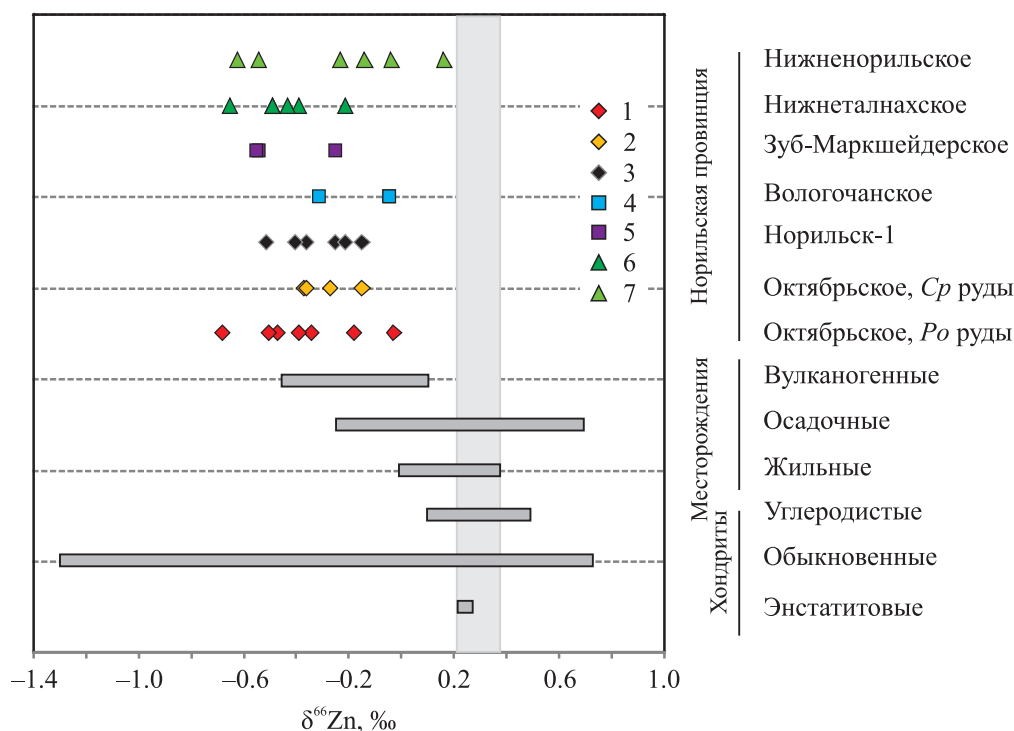


Рис. 8. Вариации изотопного состава $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰), нормированного относительно стандарта JMC-Lyon, для хондритовых метеоритов, различных рудных месторождений, сульфидных руд и рудопроявлений Норильской провинции.

Условные обозначения – см. рис. 7. Вертикальная полоса серого цвета соответствует вариациям изотопного состава цинка для валовой силикатной Земли ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.28 \pm 0.25\text{‰}$ (Chen et al., 2013)).

Fig. 8. Variations in the $\delta^{66}\text{Zn}$ (‰) values, normalized relative to the JMC-Lyon standard, for chondritic meteorites, various ore deposits, sulfide ores and ore occurrences of the Noril'sk Province.

The symbols – see Fig. 7. Vertical gray area corresponds to variations in the Zn-isotopic composition of Bulk Silicate Earth ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.28 \pm 0.25\text{‰}$ (Chen et al., 2013)).

Слаборудоносные интрузивы. Для вкрапленной сульфидной минерализации Нижнеталнахского интрузива выявлены значения $\delta^{66}\text{Zn}$ от -0.65 до -0.21‰ со средним значением -0.44‰ , $\text{CO} = 0.14\text{‰}$ ($n = 6$) (см. табл. 4 и 5, рис. 8), что близко к аналогичным значениям $\delta^{66}\text{Zn}$ для сульфидной минерализации Нижненорильского интрузива ($\delta^{66}\text{Zn} = -0.62 \dots +0.16\text{‰}$, среднее значение $-0.24 \pm 0.30\text{‰}$ ($n = 6$); см. табл. 4 и 5, рис. 8).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Медь и цинк являются примерами стабильных изотопов переходных металлов (Luck et al., 2003, 2005; Albarède, 2004). Медь имеет два стабильных изотопа: ^{63}Cu и ^{65}Cu , которые встречаются в природе в пропорции 69.17 к 30.83% (Shields et al., 1965). Цинк имеет пять изотопов: ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{67}Zn , ^{68}Zn и ^{70}Zn , встречающихся в природе в следующих пропорциях: 48.63, 27.92, 4.10, 18.75 и 0.62% соответственно (Rosman, 1972). Именно с появлением многоколлекторной масс-спектрометрии с индуктивно

связанной плазмой (MC-ICP-MS) (Maréchal et al., 1999) стало возможным изучать изотопную геохимию переходных металлов в природных системах.

Генетические ограничения на происхождение сульфидных руд по Cu-изотопным данным

Являясь переходным металлом, медь умеренно сидерофильна и сильнохалькофильна; Cu присутствует в земной среде в трех степенях окисления: самородная Cu^0 , Cu^+ и Cu^{2+} . Так как медь чувствительна к окислительно-восстановительному воздействию, изотопные вариации Cu полезны для получения генетической информации об источниках веществ и процессах образования рудных месторождений. В целях выявления источников рудного вещества Cu-изотопный анализ сульфидов апробирован для широкого спектра геологических объектов, включая сульфидные платиноидно-медно-никелевые месторождения (Zhu et al., 2000; Larson et al., 2003; Malitch et al., 2014; Ripley et al., 2015; Zhao et al., 2017, 2019; Tang et al., 2020; и др.), пор-

фировые месторождения (Larson et al., 2003; Graham et al., 2004; Mathur et al., 2005, 2009, 2012; Asael et al., 2007; Wu et al., 2017), скарновые месторождения (Larson et al., 2003; Graham et al., 2004; Maher, Larson, 2007), вулканогенные массивные сульфидные отложения и современные черные курильщики (Zhu et al., 2000; Rouxel et al., 2004; Mason et al., 2005), другие гидротермальные отложения (месторождения самородной меди Мичигана (Larson et al., 2003)), осадочные Cu месторождения (Asael et al., 2007)) и др. Следуя работам (Larson et al., 2003; Mathur et al., 2009, 2012; см. также ссылки в них), можно отметить следующие особенности вариаций изотопного состава меди, характерные для различных рудообразующих систем: 1) Cu-содержащие минералы имеют близкие к нулю значения $\delta^{65}\text{Cu}$; 2) диапазон вариаций $\delta^{65}\text{Cu}$ в большинстве геологических образований превышает 1‰; 3) минералы, испытавшие низкотемпературные окислительно-восстановительные процессы, имеют значительно более переменные значения $\delta^{65}\text{Cu}$, чем минералы, образовавшиеся при высоких температурах.

Изотопный состав меди ($\delta^{65}\text{Cu}$) для валовой силикатной Земли (Bulk Silicate Earth (BSE); т. е. мантии и коры), составляющий $0.06 \pm 0.20\text{‰}$ (Liu et al., 2015) (см. рис. 7), базируется на представительной выборке мантийных перидотитов, коматитов, базальтах срединно-океанических хребтов (mid-ocean ridge basalts, MORB), базальтах океанических островов (ocean island basalts, OIB). Аналогичные или даже более узкие диапазоны значения $\delta^{65}\text{Cu}$ (см. рис. 7) зарегистрированы в мантийных перидотитах (от 0.0 до 0.18‰; (Ben Othman et al., 2006)), базальтах (от -0.10 до -0.03‰; (Luck et al., 2003)) и гранитах (-0.46 до 1.51‰, с основным кластером значений в пределах от -0.14 до $\leq 0.25\text{‰}$ и средним $\delta^{65}\text{Cu}$ $0.01 \pm 0.30\text{‰}$; $n = 30$, при исключении двух образцов, выходящих за пределы кластера основных данных (Li et al., 2009)). Эти результаты показывают, что фракционирование изотопов Cu в процессах земной дифференциации является незначительным. Тем не менее хондритовые метеориты демонстрируют значительную изменчивость Cu-изотопного состава (см. рис. 7). Углистые хондриты (Carbonaceous Chondrites) обладают значениями $\delta^{65}\text{Cu}$ в диапазоне от -1.5 до 0.0‰ (Luck et al., 2003): при этом каждая группа от CV ($-1.45 \pm 0.04\text{‰}$) до CI ($0.02 \pm 0.12\text{‰}$) имеет разные средние значения $\delta^{65}\text{Cu}$ (см. рис. 7). Для обыкновенных хондритов (Ordinary Chondrites) характерен меньший диапазон вариаций (см. рис. 7), при этом группы H, L и LL также имеют разные средние значения $\delta^{65}\text{Cu}$, характеризующаясь более “изотопно-тяжелыми” составами с уменьшением содержания Fe. Группам энстатитовых хондритов (EH и EL) свойствен близкий изотопный состав Cu, который не выходит за пределы диапазона составов обыкновенных хондритов ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.25 \pm 0.09$; см. рис. 7). Эти данные

свидетельствуют о фракционировании изотопных составов меди (Luck et al., 2003, 2005).

Значимые $\delta^{65}\text{Cu}$ вариации, достигающие около 3‰ (от -2.42 до +0.6‰), выявленные в сульфидных рудах ЭПГ-Cu-Ni месторождений Октябрьское и Норильск-1 (см. рис. 7), сопоставимы с таковыми в высокотемпературных сульфидах, образованных мантийными магмами (от -2.30 до 1.84‰ (Malitch et al., 2014; Ripley et al., 2015; Zhao et al., 2017; 2019; Малич и др., 2018; Tang et al., 2020)), а также в халькопиритах стратиформных осадочных (от -3.81 до 0.45‰ (Asael et al., 2007, 2009, 2012)) и скарновых (от -1.5 до 3.0‰ (Maher, Larson, 2007; Wang et al., 2017)) месторождений. При этом вариации изотопного состава меди в массивных и вкрапленных сульфидных рудах Хараелахского интрузива характеризуются сходными значениями “изотопно-легкими” характеристиками ($\delta^{65}\text{Cu}$ от -2.3 до -0.9‰ (Malitch et al., 2014)) и $\delta^{65}\text{Cu}$ от -2.42 до -1.40‰ (настоящая статья)). Для большинства сульфидных вкрапленных и массивных руд Талнахского интрузива наблюдается незначительное “облегчение” изотопного состава меди ($\delta^{65}\text{Cu}$ варьируется от -1.1 до 0.0‰ (Malitch et al., 2014)). “Изотопно-тяжелая” медь установлена во вкрапленных ЭПГ-Cu-Ni сульфидных рудах интрузива Норильск-1 ($\delta^{65}\text{Cu}$ от -0.1 до +0.6‰ (Malitch et al., 2014) и от -0.33 до +0.6‰ (настоящая статья)), с максимальным фактором утяжеления в горизонте малосульфидных платиноидных руд ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.56 \pm 0.06\text{‰}$). По данным Cu-изотопной систематики, вкрапленные сульфидные руды других ультрамафит-мафитовых интрузивов Норильской провинции (см. рис. 7) попадают в относительно узкий кластер значений $\delta^{65}\text{Cu}$ (от -1.1 до 0‰), типичный для массивных и вкрапленных руд промышленно-рудноносного Талнахского месторождения (среднее $\delta^{65}\text{Cu} = -0.24 \pm 0.25$ и $-0.7 \pm 0.4\text{‰}$ соответственно (Malitch et al., 2014)) и хондритовых метеоритов (Luck et al., 2003, 2005).

Различные процессы могут вызывать наблюдаемые изменения в Cu-изотопном составе сульфидных ассоциаций, включая 1) наличие магм (сульфидных жидкостей) с различным изотопным составом, 2) магматическое и (или) 3) немагматическое фракционирование изотопов меди. Показано, что окислительно-восстановительные реакции играют важную роль во фракционировании изотопов Cu при низких температурах (Zhu et al., 2002; Graham et al., 2004; Rouxel et al., 2004; Asael et al., 2006; Markl et al., 2006). В общем случае вариации изотопного состава меди в первичных и вторичных Cu-содержащих минералах могут быть обусловлены фракционированием между различными сложными соединениями в растворе (Maréchal, Albarède, 2002) или связаны с влиянием изотопно-различных флюидов при гидротермальных процессах (Graham et al., 2004). Также показано, что окислительно-восстановительные реакции продуцируют бога-

тые Cu минералы в различных валентных состояниях, т. е. Cu^+ и Cu^{2+} , и могут дополнительно варьироваться в зависимости от насыщенности раствора (Mason et al., 2005). В порфировых медных рудах значения $\delta^{65}\text{Cu}$ составляют значительный диапазон – от -16.96 до $+9.98\text{‰}$ (Mathur et al., 2009; см. также ссылки в этой работе): халькопирит из первичной высокотемпературной минерализации имеет относительно ограниченный кластер значений $\delta^{65}\text{Cu}$ – от $+1$ до -1‰ , тогда как вторичные минералы, образованные при низкотемпературных процессах, имеют значения $\delta^{65}\text{Cu}$ от -16.96 до $+9.98\text{‰}$ (Mathur et al., 2009). Вторичный халькозин обладает относительно тяжелым изотопным составом меди, при этом $\delta^{65}\text{Cu}$ изменяется от -0.3 до 6.5‰ , тогда как минералы выщелачивания, в которых доминируют Fe-оксиды (ярозит, гематит и гетит), характеризуются относительно легким составом меди ($\delta^{65}\text{Cu}$ от -9.9 до 0.14‰ (Mathur et al., 2009)), что свидетельствует о вторичной природе изотопных вариаций. Окислительно-восстановительные процессы считаются ответственными за “изотопно-легкую” медь халькопирита в стратиформных осадочных месторождениях меди, где Cu-сульфиды образуются при взаимодействии Cu-содержащих растворов с H_2S при бактериальном восстановлении внутриводной воды, содержащей сульфаты (Asael et al., 2007).

Принято считать, что значительное изменение изотопных составов меди является результатом вторичных процессов. В данном контексте сдвиг значений $\delta^{65}\text{Cu}$ для сульфидных руд Октябрьского месторождения (от -2.42 до -1.40‰) может быть связан с ассимиляцией внешнего источника меди. Таким внешним источником меди могла быть самородная медь Арылахского месторождения Норильской провинции, для которой характерен “изотопно-легкий” состав меди ($\delta^{65}\text{Cu} = -1.9 \pm 0.15\text{‰}$ (Малич и др., 2018)). Другим внешним источником меди для сульфидных ЭПГ-Cu-Ni месторождений Норильской провинции могли являться стратиформные месторождения меди, подобные установленным в протерозойских осадочных образованиях в Игарском поднятии (Ржевский и др., 1980, 1988). Кроме того, сдвиг значений $\delta^{65}\text{Cu}$ для сульфидных руд Хараелахского месторождения (от -2.4 до -1.4‰) может быть связан с магматическим фракционированием изотопов меди (Malitch et al., 2014), однако возможность подобного фракционирования необходимо подтвердить экспериментально.

Таким образом, особенности изотопного состава меди в сульфидных рудах, сформировавших Талнахское месторождение ($\delta^{65}\text{Cu} = -0.55 \pm 0.41\text{‰}$ (Malitch et al., 2014)) и месторождение Норильск-1 ($\delta^{65}\text{Cu} = 0.27 \pm 0.39\text{‰}$), отражают их первичную характеристику. Для Октябрьского месторождения, характеризующегося наиболее “изотопно-легким” составом меди ($\delta^{65}\text{Cu} = -1.90 \pm 0.33\text{‰}$), весьма ве-

роятно участие внешнего источника меди при формировании сульфидных ЭПГ-Cu-Ni руд.

Генетические ограничения на происхождение сульфидных руд по Zn-изотопным данным

Начиная с исследования (Maréchal et al., 1999), открывшего эру высокоточных измерений изотопного состава цинка, Zn-изотопные исследования коснулись главным образом области космохимии, океанографии, окружающей среды и медицины.

Например, изотопы цинка использованы для выявления причины различий в содержании летучих элементов в хондритах (Luck et al., 2005; Albarède, 2009). Отрицательная корреляция между $\delta^{66}\text{Zn}$ и $1/\text{Zn}$ послужила убедительным доказательством того, что испарение является причиной изменчивости содержания Zn в разных группах хондритов (см. рис. 8); это позволило сделать вывод, что вариации содержаний летучих элементов в родительских телах хондритов вызваны космическими (небулярными) процессами (Luck et al., 2005). Незначительные вариации изотопного состава цинка ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.08\text{--}0.36\text{‰}$), установленные в образцах горных пород и минералов (Wilkinson, 2023), обусловлены тем, что цинк обладает единственной степенью окисления, в отличие от других переходных металлов, в частности меди, для которой окислительно-восстановительные изменения могут вызывать значительное изотопное фракционирование. Предполагается, что изменения изотопного состава цинка контролируются тремя основными факторами: температурным градиентом (Mason et al., 2005), кинетическим фракционированием Рэлея (Wilkinson et al., 2005; John et al., 2008; Kelley et al., 2009; Gagnevin et al., 2012) и смешиванием нескольких источников цинка (Wilkinson et al., 2005).

Изотопный состав цинка ($\delta^{66}\text{Zn}$) магматических пород Земли характеризуется диапазоном в пределах $0.2\text{--}0.4\text{‰}$ (см. рис. 8) со средним оценочным значением $\delta^{66}\text{Zn}$ для валовой силикатной Земли (BSE), равным $0.28 \pm 0.25\text{‰}$ (Chen et al., 2013). Исследования изотопного состава цинка для рудных месторождений немногочисленны (см. рис. 8). Результаты по изотопному составу цинка для ЭПГ-Cu-Ni сульфидных руд уникальных месторождений Октябрьское и Норильск-1 в нашем исследовании в пределах соответствующих погрешностей оказались неотличимыми друг от друга (среднее $\delta^{66}\text{Zn} -0.34 \pm 0.18\text{‰}$ и $-0.31 \pm 0.13\text{‰}$ соответственно; см. табл. 3). Средние значения $\delta^{66}\text{Zn}$ для ЭПГ-Cu-Ni сульфидных руд уникальных месторождений также близки таковым для руд крупных месторождений Вологодчанское и Зуб-Маркшейдерское (среднее $\delta^{66}\text{Zn} -0.14 \pm 0.15$ и $-0.45 \pm 0.17\text{‰}$ соответственно; см. табл. 5) и сульфидной Cu-Ni минерализации слабрудноносных Нижнеталнахского и Нижненорильского мафит-ультрамафитовых

интрузивов (среднее $\delta^{66}\text{Zn}$ -0.44 ± 0.14 и $-0.24 \pm 0.30\text{‰}$ соответственно; см. табл. 5). Полученные результаты в целом сопоставимы с Zn-изотопными данными ($\delta^{66}\text{Zn}$) для вулканогенных массивных сульфидных месторождений (Volcanogenic Massive Sulfide (VMS) deposits; от -0.43 до 0.08‰ (Mason et al., 2005)) и несколько отличны от осадочных Zn-Pb стратиформных (от -0.26 до 0.71‰ (Wilkinson et al., 2005; Kelley et al., 2009; Zhou et al., 2014)) и Zn-Pb жильных (от -0.03 до 0.38‰ (Wang et al., 2017)) месторождений (см. рис. 8).

Природа положительной Zn-изотопной аномалии для сульфидной ассоциации из плагиоверлитов интрузива Норильск-1 ($\delta^{66}\text{Zn} = 0.73 \pm 0.14\text{‰}$, SE) пока не имеет объяснения и требует дальнейшего исследования. При исключении данного значения из проанализированной выборки образцов ($n = 36$) среднее значение $\delta^{66}\text{Zn}$ для Норильской провинции составляет $0.33 \pm 0.20\text{‰}$. Мы полагаем, что особенности изотопного состава цинка в сульфидных ЭПГ-Cu-Ni рудах и рудопроявлениях Норильской

провинции отражают их первичную характеристику и не являются результатом смешения источников рудного вещества или магматического фракционирования.

Изотопно-геохимические индикаторы прогноза богатых сульфидных руд

На протяжении всей истории открытия и изучения Норильской провинции велся непрерывный поиск надежных критериев прогноза месторождений цветных и благородных металлов, связанных с ультрамафит-мафитовыми интрузивами. Главными из них являются глубинные, структурные, магматические и литолого-стратиграфические критерии. Важны также петрохимические, минералогические, метаморфические, литогеохимические, гидрогеохимические и другие признаки (см., например, (Ляхницкая, Туганова, 1977; Поисковые критерии..., 1978; Металлогеническая карта..., 1987; Туганова, 2000; Добрецов и др., 2010; Малич и

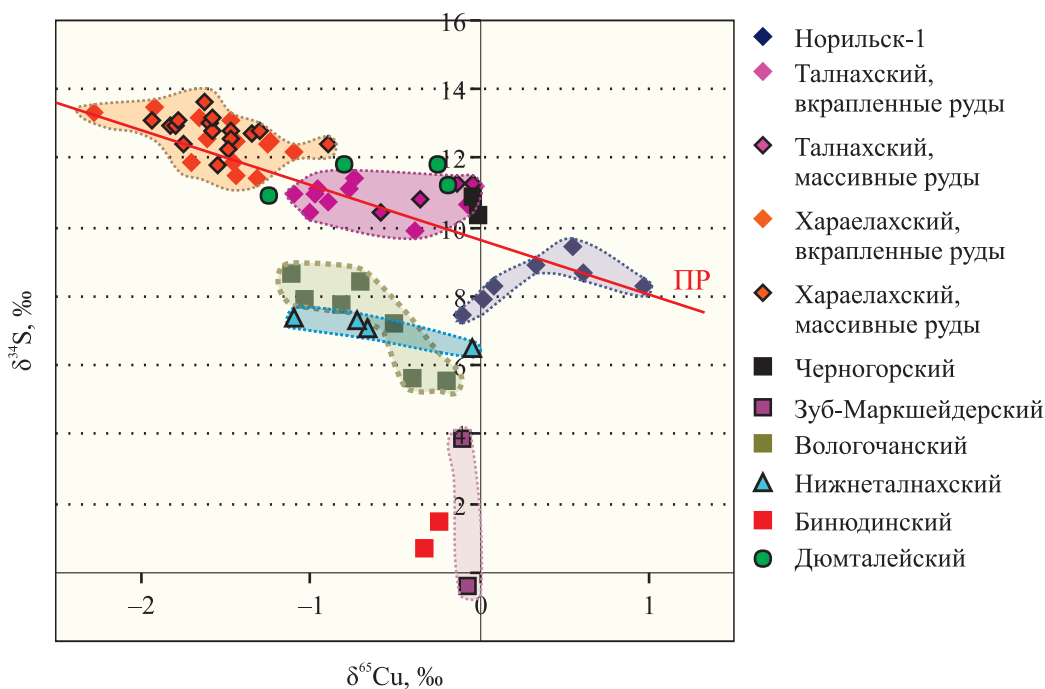


Рис. 9. Вариации изотопного состава серы и меди в координатах $\delta^{34}\text{S}$ – $\delta^{65}\text{Cu}$ для сульфидных ЭПГ-Cu-Ni руд промышленно-рудноносных (Норильск-1, Талнахском, Хараелахском), рудоносных (Черногорском, Зуб-Маркшейдерском, Вологочанском) интрузивов и сульфидной минерализации потенциально рудоносных (Бинюдинском, Дюмталейском) и слаборудоносных (Нижнеталнахском) интрузивов Полярной Сибири, по (Malitch, 2021).

ПР – тренд S-Cu изотопных составов промышленно-рудноносных интрузивов.

Fig. 9. Sulfur and copper isotopic variations in coordinates $\delta^{34}\text{S}$ – $\delta^{65}\text{Cu}$ for sulfide Ni-Cu-PGE ores and accumulations from economic (Noril'sk-1, Talnakh, Kharaulakh), subeconomic (Chernogorsk, Zub-Marksheider, Vologochan), prospective (Binyuda, Dyumtaley) and non-economic (Nizhny Talnakh) intrusions of Polar Siberia (after (Malitch, 2021)).

ПР denotes the trend of S-Cu isotope compositions for economic intrusions.

др., 2018; Лихачёв, 2020)). Использование оригинальных подходов позволило предложить новые изотопно-геохимические индикаторы прогноза месторождений стратегических видов минерального сырья (Малич и др., 2018; Malitch et al., 2018; Isotope Geology..., 2019; Malitch, 2021). На основе сочетания изотопных составов осмия, серы и меди выявлены интрузивные тела с вкрапленными сульфидными рудами, обладающими параметрами рудного вещества, за счет которых были сформированы промышленные платиноидно-медно-никелевые месторождения.

В частности, установленная дискретность изотопного состава меди и серы в сульфидных ЭПГ-Cu-Ni рудах *промышленно-рудноносных* интрузивов позволила оценить перспективы выявления богатых сульфидных ЭПГ-Cu-Ni руд в слабоизученных рудоносных и потенциально рудоносных интрузивах Полярной Сибири (рис. 9). *Промышленно-рудноносные* интрузивы в координатах $\delta^{34}\text{S}$ - $\delta^{65}\text{Cu}$ образуют специфический тренд составов (тренд ПР на рис. 9), от “изотопно-легкой” меди и “изотопно-тяжелой” серы Хараелахского интрузива до “изотопно-тяжелой” меди и менее “изотопно-тяжелой” серы интрузива Норильск-1. К этому тренду составов близки (см. рис. 9) вкрап-

ленные ЭПГ-Cu-Ni руды Черногорского (перекрываются с полем изотопных составов сульфидов Талнахского интрузива), а также Дюмталейского (частично перекрываются с полем талнахских сульфидов) интрузивов, наиболее перспективных на обнаружение богатых ЭПГ-Cu-Ni руд. В данном контексте сопряженный характер изотопных параметров меди и цинка (рис. 10) является слабоинформативным прогнозным индикатором для обнаружения богатых сульфидных руд прежде всего из-за сходства изотопного состава цинка в рудном веществе из различно рудоносных интрузивов Норильской провинции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые охарактеризованы изотопные вариации цинка и меди для уникальных и крупных сульфидных ЭПГ-Cu-Ni месторождений Октябрьское и Норильск-1, средних и мелких ЭПГ-Cu-Ni месторождений Вологодчанское и Зуб-Маркшейдерское и сульфидной Cu-Ni минерализации Нижнеталнахского и Нижненорильского мафит-ультрамафитовых интрузивов Норильской провинции.

2. Проанализированные образцы сложены минеральными ассоциациями сульфидов, которые пред-

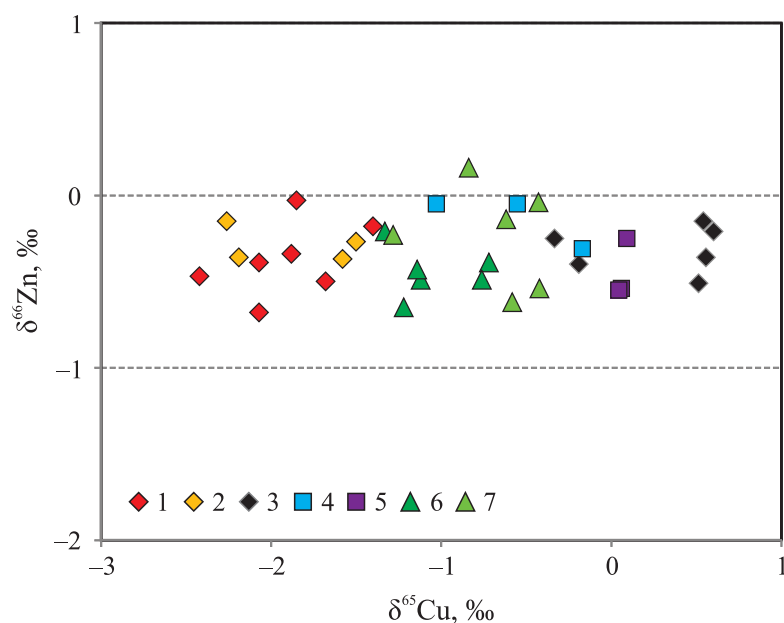


Рис. 10. Вариации изотопного состава цинка и меди в координатах $\delta^{66}\text{Zn}$ - $\delta^{65}\text{Cu}$ для пирротитовых (1) и халькопиритовых (2) руд Октябрьского месторождения, сульфидных ЭПГ-Cu-Ni и малосульфидных ЭПГ руд месторождения Норильск-1 (3), сульфидных ЭПГ-Cu-Ni руд Вологодчанского (4) и Зуб-Маркшейдерского (5) месторождений, сульфидной Cu-Ni минерализации Нижнеталнахского (6) и Нижненорильского (7) интрузивов Норильской провинции.

Fig. 10. Zinc and copper isotopic variations in coordinates $\delta^{66}\text{Zn}$ - $\delta^{65}\text{Cu}$ for pyrrhotite (1) and chalcopyrite (2) ores of the Oktyabr'sk deposit, sulfide PGE-Cu-Ni and low-sulfide PGE ores of the Noril'sk-1 deposit (3), sulfide Ni-Cu-PGE ores of the Vologochan (4) and Zub-Marksheider (5) deposits, and sulfide Cu-Ni mineralization of the Nizhny Talnakh (6) and Nizhny Noril'sk (7) intrusions of the Noril'sk Province.

ставлены пирротиновыми и халькопиритовыми рудами Октябрьского месторождения, ассоциирующими с Хараелахским интрузивом, сульфидными ЭПГ-Cu-Ni и малосульфидными ЭПГ рудами месторождения Норильск-1, сульфидными ЭПГ-Cu-Ni рудами Вологочанского и Зуб-Маркшейдерского месторождений, связанных с одноименными интрузивами, а также сульфидной Cu-Ni минерализацией Нижнеталнахского и Нижненорильского мафит-ультрамафитовых интрузивов Норильской провинции.

3. Сульфидные ЭПГ-Cu-Ni руды месторождений Октябрьское и Норильск-1 демонстрируют отличные от других месторождений и рудопроявлений дискретные диапазоны значений $\delta^{65}\text{Cu}$ от -2.42 до -1.40 и от -0.33 до 0.60‰ соответственно. При этом изотопный состав меди для сульфидных минералов массивных и вкрапленных руд месторождения Октябрьское обладает сходными “изотопно-легкими” характеристиками. Наиболее выраженный сдвиг в сторону “изотопно-тяжелой” меди установлен в горизонте малосульфидных руд месторождения Норильск-1 ($\delta^{65}\text{Cu}$ от 0.51 до 0.60‰).

4. Изотопный состав цинка ($\delta^{66}\text{Zn}$) для изученных образцов сульфидов, ассоциирующих с промышленно-рудноносными, рудоносными и слабодуктоносными интрузивами, за исключением одного образца ($0.73 \pm 0.14\%$), характеризуется сходными “изотопно-легкими” значениями (в диапазоне от -0.65 до +0.16‰) со средним значением $\delta^{66}\text{Zn}$ $0.33 \pm 0.20\%$ ($n = 35$).

5. Выявленные вариации изотопного состава меди и цинка в изученных сульфидных ассоциациях из всех типов руд отражают их первичную характеристику; тем не менее для Хараелахского интрузива, имеющего наиболее “изотопно-легкий” состав меди ($\delta^{65}\text{Cu} = -1.9 \pm 0.34\%$), нельзя исключить возможность ассимиляции внешнего источника меди при формировании сульфидных ЭПГ-Cu-Ni руд.

6. Сопряженный характер изотопных параметров меди и цинка оказался слабоинформативным прогностным индикатором для обнаружения богатых сульфидных руд главным образом из-за сходства изотопного состава цинка в рудном веществе из различно рудоносных интрузивов Норильской провинции.

Благодарности

Авторы признательны Н.С. Чебыкину и Т.Г. Окуновой за помощь при проведении минералого-геохимических исследований и анонимным рецензентам за конструктивные замечания, которые способствовали улучшению рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Богатиков О.А., Коваленко В.И., Шарков Е.В. (2010) Магматизм, тектоника, геодинамика Земли: связь во времени и в пространстве. М.: Наука, 605 с.

Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д., Филимонова А.А., Евстигнеева Т.Л., Коваленкер В.А., Лапутина И.П., Смирнов А.В., Гроховская Т.Л. (1981) Сульфидные медно-никелевые руды норильских месторождений. М.: Наука, 234 с.

Годлевский М.Н. (1959) Траппы и рудоносные интрузии Норильского района. М.: Гостехметиздат, 68 с.

Гриненко Л.Н. (1990) Источники вещества и условия формирования сульфидных медно-никелевых руд по изотопно-геохимическим данным. *Геология медно-никелевых месторождений СССР*. Л.: Наука, 57-66.

Дистлер В.В., Гроховская Т.Л., Евстигнеева Т.Л., Служеникин С.Ф., Филимонова А.А., Дюжиков О.А., Лапутина И.П. (1988) Петрология сульфидного магматического рудообразования. М.: Наука, 232 с.

Добрецов Н.Л. (1997) Пермо-триасовый магматизм и осадконакопление в Евразии как отражение суперплюма. *Докл. РАН*, **354**(2), 220-223.

Добрецов Н.Л., Борисенко А.С., Изох А.Э., Жмодик С.М. (2010) Термохимическая модель пермо-триасовых мантийных плюмов Евразии как основа для выявления закономерностей формирования и прогноза медно-никелевых, благородно- и редкометалльных месторождений. *Геология и геофизика*, **51**(9), 1159-1187.

Додин Д.А. (2002) Металлогения Таймыро-Норильского района. СПб.: Наука, 822 с.

Дюжиков О.А., Дистлер В.В., Струнин Б.М., Мкртычян А.К., Шерман М.Л., Служеникин С.Ф., Лурье А.М. (1988) Геология и рудоносность Норильского района. М.: Наука, 279 с.

Зенько Т.Е. (1983) Механизм формирования норильских расслоенных рудоносных интрузивов. *Изв. АН СССР. Сер. геол.*, (11), 21-39.

Золотухин В.В., Рябов В.В., Васильев Ю.Р., Шатков В.А. (1975) Петрология Талнахской рудоносной дифференцированной трапповой интрузии. Новосибирск: Наука, 432 с.

Зотов И.А. (1979) Генезис трапповых интрузивов и метаморфических образований Талнаха. М.: Наука, 155 с.

Лихачев А.П. (2006) Платино-медно-никелевые и платиновые месторождения. М.: Эслан, 496 с.

Лихачев А.П. (2020) Опоискованность Норильского района и возможности открытия в нем новых Pt-Cu-Ni месторождений. *Отч. геология*, (2), 3-16.

Люлько В.А., Федоренко В.А., Дистлер В.В., Служеникин С.Ф., Кунилов В.Е., Стехин А.И., Рябикин В.А., Симонов О.Н., Зенько Т.Е. (1994) Геология и рудные месторождения Норильского района. Путеводитель VII Международного платинового симпозиума. (Ред. В.В. Дистлер, В.Е. Кунилов). М.: Московский контакт, 43 с.

Ляхницкая И.В., Туганова Е.В. (1977) Региональные и локальные закономерности размещения медно-никелевых сульфидных месторождений. Л.: Недра, 77 с.

Малич К.Н., Баданина И.Ю., Туганова Е.В. (2010) Магматическая эволюция ультрамафит-мафитовых интрузивов Норильской провинции (Россия): вещественные и геохронологические данные. *Литосфера*, (5), 37-63.

Малич К.Н., Баданина И.Ю., Туганова Е.В. (2018) Рудоносные ультрамафит-мафитовые интрузивы Полярной Сибири: возраст, условия образования, критерии

- прогноза. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 287 с.
- Металлогеническая карта северо-запада Сибирской платформы. М-б 1 : 500 000. (1987) (Гл. ред. Н.С. Малич). Карта на 16 л. Объяснит. записка. Л.: Картограф. фабрика ВСЕГЕИ, 149 с.
- Поисковые критерии сульфидных руд норильского типа. (1978) (Ред. В.С. Соболев). Новосибирск: Наука, 167 с.
- Пушкарев Ю.Д. (1997) Два типа взаимодействия корового и мантийного вещества и новый подход к проблемам глубинного рудообразования. *Докл. АН*, **335**(4), 524-526.
- Радько В.А. (1991) Модель динамической дифференциации интрузивных траппов северо-запада Сибирской платформы. *Геология и геофизика*, **32**(11), 19-27.
- Радько В.А. (2016) Фации интрузивного и эффузивного магматизма Норильского района. СПб.: Картограф. фабрика ВСЕГЕИ, 226 с.
- Ржевский В.Ф., Габлина И.Ф., Васильовская Л.В., Лурье А.М. (1988) Генетические особенности Гравийского месторождения меди. *Литология и полез. ископаемые*, (2), 86-97.
- Ржевский В.Ф., Мирошников А.Е., Душаткин А.Б., Шклярник Г.К. (1980) Меденосность верхнедевонских отложений Игарского района. *Процессы осадочного и вулканогенно-осадочного накопления цветных металлов (Сибирь и Дальний Восток)*. (Ред. Ю.П. Казанский, Л.Ф. Наркелюн). Новосибирск: Наука, 81-84.
- Рябов В.В., Шевко А.Я., Гора М.П. (2000) Магматические образования Норильского района. Т. 1. Петрология траппов. Новосибирск: Нонапрель, 408 с.
- Служеникин С.Ф. (2000) Малосульфидное платиновое оруденение в дифференцированных базит-гипербазитовых интрузивах Норильского района. Автореф. дисс. ... канд. геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ РАН, 26 с.
- Служеникин С.Ф., Дистлер В.В., Дюжиков О.А., Кравцов В.Ф., Кунилов В.Е., Лапутина И.П., Туровцев Д.М. (1994) Малосульфидное платиновое оруденение в норильских дифференцированных интрузивах. *Геология рудн. месторождений*, **36**(3), 195-217.
- Служеникин С.Ф., Малич К.Н., Туровцев Д.М., Григорьева А.В., Баданина И.Ю. (2020) Зубовский тип дифференцированных базит-гипербазитовых интрузивов Норильского района: петрогеохимические характеристики и рудоносность. *Петрология*, **28**(5), 511-544.
- Служеникин С.Ф., Малич К.Н., Юдовская М.А., Туровцев Д.М., Анциферова Т.Н., Михалев С.К., Баданина И.Ю., Солошенко Н.Г. (2023) Нижнеталнахский тип интрузивов в Норильском рудном районе. *Петрология*, **31**(5), 482-509.
- Спиридонов Э.М. (2010) Рудно-магматические системы Норильского рудного поля. *Геология и геофизика*, **51**(9), 1356-1378.
- Туганова Е.В. (1991) Петролого-геодинамическая модель образования сульфидных Cu-Ni месторождений. *Геология и геофизика*, **32**(6), 3-11.
- Туганова Е.В. (2000) Формационные типы, генезис и закономерности размещения сульфидных платиноидно-медно-никелевых месторождений. СПб.: ВСЕГЕИ, 102 с.
- Albarède F. (2004) The stable isotope geochemistry of copper and zinc. *Rev. Mineral. Geochem.*, **55**, 409-427.
- Albarede F. (2009) Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature*, **461**, 1227-1233.
- Arndt N.T., Czamanske G.K., Walker R.J., Chauvel C., Fedorenko V.A. (2003) Geochemistry and origin of the intrusive hosts of the Noril'sk-Talnakh Cu-Ni-PGE sulfide deposits. *Econ. Geol.*, **98**, 495-515.
- Asael D., Matthews A., Bar-Matthews M., Halicz L. (2007) Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). *Chem. Geol.*, **243**, 238-254.
- Asael D., Matthews A., Bar-Matthews M., Harlavan Y., Segal I. (2012) Tracking redox controls and sources of sedimentary mineralization using copper and lead isotopes. *Chem. Geol.*, **310-311**, 23-35.
- Asael D., Matthews A., Butler I., Rickard A.D., Bar-Matthews M., Halicz L. (2006) $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ fractionation during copper sulphide formation from iron sulphides in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**(18S), A23.
- Asael D., Matthews A., Oszczepalski S., Bar-Matthews M., Halicz L. (2009) Fluid speciation controls of low temperature copper isotope fractionation applied to the Kupferschiefer and Timna ore deposits. *Chem. Geol.*, **262**, 147-158.
- Barnes S.J., Malitch K.N., Yudovskaya M.A. (2020) Introduction to a Special Issue on the Noril'sk-Talnakh Ni-Cu-platinum group element deposits. *Econ. Geol.*, **115**(6), 1157-1172.
- Ben Othman D., Luck J.M., Bodinier J.L., Arndt N.T., Albarède F. (2006) Cu-Zn isotopic variations in the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**(18S), A46.
- Chen H., Savage P., Teng F.Z., Helz R.T., Moynier F. (2013) Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **369-370**, 34-42.
- Czamanske G.K., Zen'ko T.E., Fedorenko V.A., Calk L.C., Budahn J.R., Bullock J.H. Jr., Fries T.L., King B.S., Siems D.F. (1995) Petrography and geochemical characterization of ore-bearing intrusions of the Noril'sk type, Siberia; with discussion of their origin. *Res. Geol., Spec. Iss.*, **18**, 1-48.
- Gagnevin D., Boyce A.J., Barrie C.D., Menuge J.F., Blakeman R.J. (2012) Zn, Fe and S isotope fractionation in a large hydrothermal system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **88**, 183-198.
- Graham S., Pearson N., Jackson S., Griffin W., O'Reilly S.Y. (2004) Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit. *Chem. Geol.*, **207**, 147-169.
- Grinenko L.N. (1985) Sources of sulfur of the nickeliferous and barren gabbro-dolerite intrusions of the northwest Siberian platform. *Int. Geol. Rev.*, **28**, 695-708.
- Isotope Geology of the Noril'sk deposits. (2019) (Ed. O. Petrov). Cham, Springer Nature, 306 p.
- John S.G., Rouxel O.J., Craddock P.R., Engwall A.M., Boyle E.A. (2008) Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **269**, 17-28.
- Kelley K.D., Wilkinson J.J., Chapman J.B., Crowther H.L., Weiss D.J. (2009) Zinc isotopes in sphalerite from base

- metal deposits in the Red Dog district, northern Alaska. *Econ. Geol.*, **104**, 767-773.
- Krivolutskaya N.A. (2016) Siberian traps and Pt-Cu-Ni deposits in the Noril'sk Area. Cham, Springer International Publishing Switzerland, 364 p.
- Larson P.B., Maher K., Ramos F.C., Chang Z.S., Gaspar M., Meinert L.D. (2003) Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. *Chem. Geol.*, **201**(3-4), 337-350.
- Li C., Ripley E.M., Naldrett A.J. (2003) Compositional variations of olivine and sulfur isotopes in the Noril'sk and Talnakh intrusions, Siberia: implications for ore-forming processes in dynamic magma conduits. *Econ. Geol.*, **98**, 69-86.
- Li W.-Q., Jackson S.E., Pearson N.J., Alard O., Chappell B.W. (2009) The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia. *Chem. Geol.*, **258**, 38-49.
- Liu S.-A., Huang J., Liu J., Wörner G., Yang W., Tang Y.-J., Chen Y., Tang L., Zheng J., Li S. (2015) Copper isotopic composition of the silicate Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **427**, 95-103.
- Luck J.-M., Ben Othman D., Albarède F. (2005) Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: early solar nebula reservoirs and parent-body processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 5351-5363.
- Luck J.-M., Ben Othman D., Barrat J.A., Albarède F. (2003) Coupled ^{63}Cu and ^{16}O excesses in chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 143-151.
- Maher K.C., Larson P.B. (2007) Variation in copper isotope ratios and controls on fractionation in hypogene skarn mineralization at Corocochuayco and Tintaya, Peru. *Econ. Geol.*, **102**, 225-237.
- Malitch K.N. (2021) Forecasting criteria for sulphide PGE-copper-nickel deposits of the Noril'sk province. *Lithosphere (Russia)*, **21**(5), 660-682.
- Malitch K.N., Belousova E.A., Griffin W.L., Badanina I.Yu. (2013) Hafnium-neodymium constraints on source heterogeneity of the economic ultramafic-mafic Noril'sk-1 intrusion (Russia). *Lithos*, **164-167**, 36-46.
- Malitch K.N., Belousova E.A., Griffin W.L., Badanina I.Yu., Latypov R.M., Sluzhenikin S.F. (2018) New insights on the origin of ultramafic-mafic intrusions and associated Ni-Cu-PGE sulphide deposits of the Noril'sk and Taimyr provinces, Russia: Evidence from radiogenic- and stable-isotope data. *Processes and ore deposits of ultramafic-mafic magmas through space and time*. (Eds S. Mondal, W.L. Griffin). 1st ed. Amsterdam, Elsevier, 197-238.
- Malitch K.N., Belousova E.A., Griffin W.L., Badanina I.Yu., Pearson N.J., Presnyakov S.L., Tuganova E.V. (2010) Magmatic evolution of the ultramafic-mafic Kharaelakh intrusion (Siberian craton, Russia): Insights from trace-element, U-Pb and Hf-isotope data on zircon. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **159**, 753-768.
- Malitch K.N., Latypov R.M. (2011) Re-Os and S-isotope constraints on age and source heterogeneity of Ni-Cu-PGE sulfide ores: a case study at the Talnakh ore junction (Russia). *Canad. Miner.*, **49**(6), 1653-1677.
- Malitch K.N., Latypov R.M., Badanina I.Yu., Sluzhenikin S.F. (2014) Insights into ore genesis of Ni-Cu-PGE sulfide deposits of the Noril'sk province (Russia): Evidence from copper and sulfur isotopes. *Lithos*, **204**, 172-187.
- Maréchal C., Albarède F. (2002) Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 1499-1509.
- Maréchal C.N., Télouk P., Albarède F. (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem. Geol.*, **156**, 251-273.
- Markl G., Lahaye Y., Schwinn G. (2006) Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 4215-4228.
- Mason T.F.D., Weiss D.J., Chapman J.B., Wilkinson A.J., Tessalina V.G., Spiro A., Horstwood A.S.A., Spratt O., Coles A.J. (2005) Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chem. Geol.*, **221**, 170-187.
- Mathur R., Ruiz J., Casselman M.J., Megaw P., van Egmond R. (2012) Use of Cu isotopes to distinguish primary and secondary Cu mineralization in the Canariaco Norte porphyry copper deposit, Northern Peru. *Mineral. Depos.*, **47**, 755-762.
- Mathur R., Ruiz J., Titley S., Liermann L., Buss H., Brantley S. (2005) Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**(22), 5233-5246.
- Mathur R., Titley S., Barra F., Brantley S., Wilson M., Phillips A., Munizaga F., Makshev V., Vervoort J., Hart G. (2009) Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. *J. Geochem. Explor.*, **102**, 1-6.
- Naldrett A.J. (2004) Magmatic sulfide deposits: Geology, geochemistry and exploration. Heidelberg, Berlin: Springer Verlag, 728 p.
- Naldrett A.J., Fedorenko V.A., Lightfoot P.C., Kunilov V.I., Gorbachev N.S., Doherty W., Johan Z. (1995) Ni-Cu-PGE deposits of Noril'sk region, Siberia: Their formation in conduits for flood basalt volcanism. *Trans. Inst. Min. Metall.*, **104**, B18-B36.
- Okuneva T.G., Karpova S.V., Streletskaia M.V., Soloshenko N.G., Kiseleva D.V. (2022) The method for Cu and Zn isotope ratio determination by MC-ICP-MS using the AG-MP-1 resin. *Geodynam. Tectonophys.*, **13**(2s), 0615. <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2s-0615>
- Pirajno F. (2007) Mantle plumes, associated intraplate tectono-magmatic processes and ore systems. *Episodes*, **30**(1), 6-19.
- Pushkarev Yu.D. (1999) The nature of super large ore deposits: a concept of crust-mantle interaction within the mantle. *Mineral Deposits: Processes to Processing*. Balkema, Rotterdam, 1291-1294.
- Ripley E.M., Dong S., Li C., Wasylenski L.E. (2015) Cu isotope variations between conduit and sheet-style Ni-Cu-PGE sulfide mineralization in the Midcontinent Rift System, North America. *Chem. Geol.*, **414**, 59-68.
- Ripley E.M., Li C. (2013) Sulfide saturation in mafic magmas: is external sulfur required for magmatic Ni-Cu-(PGE) ore genesis? *Econ. Geol.*, **108**, 45-58.
- Ripley E.M., Li C. (2003) Sulfur isotope exchange and metal enrichment in the formation of magmatic Cu-Ni-(PGE) deposits. *Econ. Geol.*, **98**, 635-641.
- Ripley E.M., Li C., Moore C.H., Schmitt A.K. (2010) Micro-scale S isotope studies of the Kharaelakh intrusion, Noril'sk region, Siberia: Constraints on the genesis of coexisting anhydrite and sulfide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 634-644.
- Ripley E.M., Lightfoot P.C., Li C., Elswick E.R. (2003) Sulfur isotopic studies of continental flood basalts in the

- Noril'sk region: Implications for the association between lavas and ore-bearing intrusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 2805-2817.
- Rosman K.J.R. (1972) A survey of the isotopic and elemental abundance of zinc. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**(7), 801-819.
- Rouxel O., Fouquet Y., Ludden J.N. (2004) Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev seafloor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge. *Econ. Geol.*, **99**, 585-600.
- Shields W.R., Goldich S.S., Garner E.L., Murphy T.J. (1965) Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper. *J. Geophys. Res.*, **70**, 479-491.
- Sluzhenikin S.F., Krivolutsкая N.A., Rad'ko V.A., Malitch K.N., Distler V.V., Fedorenko V.A. (2014) Ultramafic-mafic intrusions, volcanic rocks and PGE-Cu-Ni sulfide deposits of the Noril'sk province, Polar Siberia. Field trip guidebook. 12th International Platinum Symposium. Ekaterinburg, Russia: Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (IGG UB RAS), 80 p.
- Tang D., Qin K., Su B., Mao Y., Evans N.J., Niu Y., Kang Z. (2020) Sulfur and copper isotopic signatures of chalcopyrite at Kalatongke and Baishiquan: Insights into the origin of magmatic Ni-Cu sulfide deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **275**, 209-228.
- Walker R.J., Morgan J.W., Horan M.F., Czamanske G.K., Krogstad E.J., Fedorenko V.A., Kunilov V.E. (1994) Re-Os isotopic evidence for an enriched-mantle source for the Noril'sk-type, ore-bearing intrusion, Siberia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4179-4197.
- Wang D., Sun X., Zheng Y., Wu S., Xia S., Chang H., Yu M. (2017) Two pulses of mineralization and genesis of the Zhaxikang Sb-Pb-Zn-Ag deposit in southern Tibet: constraints from Fe-Zn isotopes. *Ore Geol. Rev.*, **84**, 347-363.
- Wilkinson J.J. (2023) The potential of Zn isotopes in the science and exploration of ore deposits. (Eds D. Huston, J. Gutzmer) *Isotopes in Economic Geology, Metallogenes and Exploration*. Cham: Springer, 451-463.
- Wilkinson J.J., Weiss D.J., Mason T.F.D., Coles B.J. (2005) Zinc isotope variation in hydrothermal systems: preliminary evidence from the Irish Midlands ore field. *Econ. Geol.*, **100**, 583-590.
- Wooden J.L., Czamanske G.K., Bouse R.M., Likhachev A.P., Kunilov V.E., Lyul'ko V. (1992) Pb isotope data indicate a complex mantle origin for the Noril'sk-Talnakh ores, Siberia. *Econ. Geol.*, **87**, 1153-1165.
- Wu L.-Y., Hu R.-Z., Li X.-F., Liu S.-A., Tang Y.-W., Yong-Yong Tang Y.-Y. (2017) Copper isotopic compositions of the Zijinshan high-sulfidation epithermal Cu-Au deposit, South China: Implications for deposit origin. *Ore Geol. Rev.*, **83**, 191-199.
- Zhao Y., Xue C.J., Liu S.A., Mathur R., Zhao X.B., Yang Y.Q., Dai J.F., Man R.H., Liu X.M. (2019) Redox reactions control Cu and Fe isotope fractionation in a magmatic Ni-Cu mineralization system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **249**, 42-58.
- Zhao Y., Xue C., Liu S.-A., Symons D.T.A., Zhao X., Yang Y., Ke J. (2017) Copper isotope fractionation during sulfide-magma differentiation in the Tulaergen magmatic Ni-Cu deposit, NW China. *Lithos*, **286-287**, 206-215.
- Zhou J.-X., Huang Z.-L., Zhou M.-F., Zhu X.-K., Muchez P. (2014) Zinc, sulfur and lead isotopic variations in carbonate-hosted Pb-Zn sulfide deposits, southwest China. *Ore Geol. Rev.*, **58**, 41-54.
- Zhu X.K., Guo Y., Williams R.J.P., O'Nions R.K., Matthews A., Burgess B.K., Salvato B. (2002) Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **200**, 47-62.
- Zhu X.K., O'Nions R.K., Guo Y., Belshaw N.S., Rickard D. (2000) Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. *Chem. Geol.*, **163**, 139-149.

REFERENCES

- Albarède F. (2004) The stable isotope geochemistry of copper and zinc. *Rev. Mineral. Geochem.*, **55**, 409-427.
- Albarède F. (2009) Volatile accretion history of the terrestrial planets and dynamic implications. *Nature*, **461**, 1227-1233.
- Arndt N.T., Czamanske G.K., Walker R.J., Chauvel C., Fedorenko V.A. (2003) Geochemistry and origin of the intrusive hosts of the Noril'sk-Talnakh Cu-Ni-PGE sulfide deposits. *Econ. Geol.*, **98**, 495-515.
- Asael D., Matthews A., Bar-Matthews M., Halicz L. (2007) Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel). *Chem. Geol.*, **243**, 238-254.
- Asael D., Matthews A., Bar-Matthews M., Harlavan Y., Segal I. (2012) Tracking redox controls and sources of sedimentary mineralization using copper and lead isotopes. *Chem. Geol.*, **310-311**, 23-35.
- Asael D., Matthews A., Butler I., Rickard A.D., Bar-Matthews M., Halicz L. (2006) $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$ fractionation during copper sulphide formation from iron sulphides in aqueous solution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**(18S), A23.
- Asael D., Matthews A., Oszczepalski S., Bar-Matthews M., Halicz L. (2009) Fluid speciation controls of low temperature copper isotope fractionation applied to the Kupferschiefer and Timna ore deposits. *Chem. Geol.*, **262**, 147-158.
- Barnes S.J., Malitch K.N., Yudovskaya M.A. (2020) Introduction to a Special Issue on the Noril'sk-Talnakh Ni-Cu-platinum group element deposits. *Econ. Geol.*, **115**(6), 1157-1172.
- Ben Othman D., Luck J.M., Bodinier J.L., Arndt N.T., Albarède F. (2006) Cu-Zn isotopic variations in the Earth's mantle. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**(18S), A46.
- Bogatikov O.A., Kovalenko V.I., Sharkov E.V. (2010) Magmatism, tectonics, geodynamics of the Earth: connections in time and space. Moscow, Nauka Publ., 605 p. (In Russ.)
- Chen H., Savage P., Teng F.Z., Helz R.T., Moynier F. (2013) Zinc isotope fractionation during magmatic differentiation and the isotopic composition of the bulk Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **369-370**, 34-42.
- Czamanske G.K., Zen'ko T.E., Fedorenko V.A., Calk L.C., Budahn J.R., Bullock J.H. Jr., Fries T.L., King B.S., Siems D.F. (1995) Petrography and geochemical characterization of ore-bearing intrusions of the Noril'sk type, Siberia; with discussion of their origin. *Res. Geol., Spec. Iss.*, **18**, 1-48.
- Distler V.V., Grokhovskaya T.L., Evstigneeva T.L., Sluzhenikin S.F., Filimonova A.A., Dyuzhikov O.A., Laputi-

- na I.P. (1988) Petrology of magmatic sulphide ore formation. Moscow, Nauka Publ., 232 p. (In Russ.)
- Dobretsov N.L. (1997) Permo-Triassic magmatism and sedimentation in Eurasia as expression of a mantle superplume. *Dokl. Earth Sci.*, **354**(4), 497-500 (translated from *Doklady RAN*, **354**(2), 220-223).
- Dobretsov N.L., Borisenko A.S., Izokh A.E., Zhmodik S.M. (2010) Thermochemical model of Permo-Triassic mantle plumes of Eurasia as a basis for identifying patterns of formation and forecasting copper-nickel, noble and rare metal deposits. *Geol. Geophys.*, **51**(9), 1159-1187. (In Russ.)
- Dodin D.A. (2002) Metallogeny of the Taimyr-Noril'sk region. St.Petersburg, Nauka Publ., 822 p. (In Russ.)
- Dyuzhikov O.A., Distler V.V., Strunin B.M., Mkrtchyan A.K., Sherman M.L., Sluzhenikin S.F., Lur'e A.M. (1988) Geology and ore content of the Noril'sk region. Moscow, Nauka Publ., 279 p. (In Russ.)
- Exploration criteria for Noril'sk-type sulphide ores. (1978) (Ed. V.S. Sobolev). Novosibirsk, Nauka Publ., 167 p. (In Russ.)
- Gagnevin D., Boyee A.J., Barrie C.D., Menuge J.F., Blake-man R.J. (2012) Zn, Fe and S isotope fractionation in a large hydrothermal system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **88**, 183-198.
- Genkin A.D., Distler V.V., Gladyshev G.D., Filimonova A.A., Evstigneeva T.L., Kovalenker V.A., Laputina I.P., Smirnov A.V., Grokhovskaya T.L. (1981) Sulphide copper-nickel ores of the Noril'sk deposits. Moscow, Nauka Publ., 234 p. (In Russ.)
- Godlevskii M.N. (1959) Traps and ore-bearing intrusions of the Noril'sk region. Moscow, Gostekhmetizdat Publ., 68 p. (In Russ.)
- Graham S., Pearson N., Jackson S., Griffin W., O'Reilly S.Y. (2004) Tracing Cu and Fe from source to porphyry: in situ determination of Cu and Fe isotope ratios in sulfides from the Grasberg Cu-Au deposit. *Chem. Geol.*, **207**, 147-169.
- Grinenko L.N. (1985) Sources of sulfur of the nickeliferous and barren gabbro-dolerite intrusions of the northwest Siberian platform. *Int. Geol. Rev.*, **28**, 695-708.
- Grinenko L.N. (1990) Substance sources and conditions of formation of sulphide copper-nickel ores deduced from isotope-geochemical data. *Geology of copper-nickel deposits of the USSR*. Leningrad, Nauka Publ., 57-66. (In Russ.)
- Isotope Geology of the Noril'sk deposits. (2019) (Ed. O. Petrov). Cham, Springer Nature, 306 p.
- John S.G., Rouxel O.J., Craddock P.R., Engwall A.M., Boyle E.A. (2008) Zinc stable isotopes in seafloor hydrothermal vent fluids and chimneys. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **269**, 17-28.
- Kelley K.D., Wilkinson J.J., Chapman J.B., Crowther H.L., Weiss D.J. (2009) Zinc isotopes in sphalerite from base metal deposits in the Red Dog district, northern Alaska. *Econ. Geol.*, **104**, 767-773.
- Krivolutskaya N.A. (2016) Siberian traps and Pt-Cu-Ni deposits in the Noril'sk Area. Cham, Springer International Publishing Switzerland, 364 p.
- Larson P.B., Maher K., Ramos F.C., Chang Z.S., Gaspar M., Meinert L.D. (2003) Copper isotope ratios in magmatic and hydrothermal ore-forming environments. *Chem. Geol.*, **201**(3-4), 337-350.
- Li C., Ripley E.M., Naldrett A.J. (2003) Compositional variations of olivine and sulfur isotopes in the Noril'sk and Talnakh intrusions, Siberia: implications for ore-forming processes in dynamic magma conduits. *Econ. Geol.*, **98**, 69-86.
- Li W.-Q., Jackson S.E., Pearson N.J., Alard O., Chappell B.W. (2009) The Cu isotopic signature of granites from the Lachlan Fold Belt, SE Australia. *Chem. Geol.*, **258**, 38-49.
- Likhachev A.P. (2006) Ni-Cu-PGE and PGE deposits. Moscow, Eslan Publ., 496 p. (In Russ.)
- Likhachev A.P. (2020) Search coverage of the Noril'sk region and the possibility of discovering new Pt-Cu-Ni deposits. *Otechestvennaya Geologiya*, (2), 3-16. (In Russ.)
- Liu S.-A., Huang J., Liu J., Wörner G., Yang W., Tang Y.-J., Chen Y., Tang L., Zheng J., Li S. (2015) Copper isotopic composition of the silicate Earth. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **427**, 95-103.
- Luck J.-M., Ben Othman D., Albarède F. (2005) Zn and Cu isotopic variations in chondrites and iron meteorites: early solar nebula reservoirs and parent-body processes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 5351-5363.
- Luck J.-M., Ben Othman D., Barrat J.A., Albarède F. (2003) Coupled ^{63}Cu and ^{16}O excesses in chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 143-151.
- Lyakhnitskaya I.V., Tuganova E.V. (1977) Regional and local regularities of distribution of Cu-Ni sulphide deposits. Leningrad, Nedra Publ., 77 p. (In Russ.)
- Lyul'ko V.A., Fedorenko V.A., Distler V.V., Sluzhenikin S.F., Kunilov V.E., Stekhin A.I., Ryabikin V.A., Simonov O.N., Zen'ko T.E. (1994) Geology and ore deposits of the Noril'sk region: Guidebook of the VII International Platinum Symposium. Moscow-Noril'sk. Moscow, Moskovskii Kontakt Publ., 43 p. (In Russ.)
- Maher K.C., Larson P.B. (2007) Variation in copper isotope ratios and controls on fractionation in hypogene skarn mineralization at Corocochaucayco and Tintaya, Peru. *Econ. Geol.*, **102**, 225-237.
- Malitch K.N. (2021) Forecasting criteria for sulphide PGE-copper-nickel deposits of the Noril'sk province. *Lithosphere (Russia)*, **21**(5), 660-682.
- Malitch K.N., Badanina I.Yu., Tuganova E.V. (2010) Magmatic evolution of ultramafic-mafic intrusions of the Noril'sk province (Russia): compositional and geochronological data. *Lithosphere (Russia)*, (5), 37-63. (In Russ.)
- Malitch K.N., Badanina I.Yu., Tuganova E.V. (2018) Ore-bearing ultramafic-mafic intrusions of Polar Siberia: age, origin and prediction criteria. Ekaterinburg, IGG UB RAS, 287 p. (In Russ.)
- Malitch K.N., Belousova E.A., Griffin W.L., Badanina I.Yu. (2013) Hafnium-neodymium constraints on source heterogeneity of the economic ultramafic-mafic Noril'sk-1 intrusion (Russia). *Lithos*, **164-167**, 36-46.
- Malitch K.N., Belousova E.A., Griffin W.L., Badanina I.Yu., Latypov R.M., Sluzhenikin S.F. (2018) New insights on the origin of ultramafic-mafic intrusions and associated Ni-Cu-PGE sulphide deposits of the Noril'sk and Taimyr provinces, Russia: Evidence from radiogenic- and stable-isotope data. *Processes and ore deposits of ultramafic-mafic magmas through space and time*. (Eds S. Mondal, W.L. Griffin). 1st ed. Amsterdam, Elsevier, 197-238.
- Malitch K.N., Belousova E.A., Griffin W.L., Badanina I.Yu., Pearson N.J., Presnyakov S.L., Tuganova E.V. (2010) Magmatic evolution of the ultramafic-mafic Kharaelakh

- intrusion (Siberian craton, Russia): Insights from trace-element, U-Pb and Hf-isotope data on zircon. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **159**, 753-768.
- Malitch K.N., Latypov R.M. (2011) Re-Os and S-isotope constraints on age and source heterogeneity of Ni-Cu-PGE sulfide ores: a case study at the Talnakh ore junction (Russia). *Canad. Miner.*, **49**(6), 1653-1677.
- Malitch K.N., Latypov R.M., Badanina I.Yu., Sluzhenikin S.F. (2014) Insights into ore genesis of Ni-Cu-PGE sulfide deposits of the Noril'sk province (Russia): Evidence from copper and sulfur isotopes. *Lithos*, **204**, 172-187.
- Maréchal C., Albarède F. (2002) Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **66**, 1499-1509.
- Maréchal C.N., Télouk P., Albarède F. (1999) Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry. *Chem. Geol.*, **156**, 251-273.
- Markl G., Lahaye Y., Schwinn G. (2006) Copper isotopes as monitors of redox processes in hydrothermal mineralization. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **70**, 4215-4228.
- Mason T.F.D., Weiss D.J., Chapman J.B., Wilkinson A.J., Tessalina V.G., Spiro A., Horstwood A.S.A., Spratt O., Coles A.J. (2005) Zn and Cu isotopic variability in the Alexandrinka volcanic-hosted massive sulphide (VHMS) ore deposit, Urals, Russia. *Chem. Geol.*, **221**, 170-187.
- Mathur R., Ruiz J., Casselman M.J., Megaw P., van Egmund R. (2012) Use of Cu isotopes to distinguish primary and secondary Cu mineralization in the Canariaco Norte porphyry copper deposit, Northern Peru. *Mineral. Depos.*, **47**, 755-762.
- Mathur R., Ruiz J., Titley S., Liermann L., Buss H., Brantley S. (2005) Cu isotopic fractionation in the supergene environment with and without bacteria. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**(22), 5233-5246.
- Mathur R., Titley S., Barra F., Brantley S., Wilson M., Phillips A., Munizaga F., Maksaev V., Vervoort J., Hart G. (2009) Exploration potential of Cu isotope fractionation in porphyry copper deposits. *J. Geochem. Explor.*, **102**, 1-6.
- Metallogenic map of the north-western Siberian Platform. Scale 1 : 500 000. (1987) (Ed. N.S. Malitch). 16 sheets. Explanatory note. Leningrad, Cartographic Factory VSEGEI Publ., 149 p. (In Russ.)
- Naldrett A.J. (2004) Magmatic sulfide deposits: Geology, geochemistry and exploration. Heidelberg, Berlin, Springer Verlag, 728 p.
- Naldrett A.J., Fedorenko V.A., Lightfoot P.C., Kunilov V.I., Gorbachev N.S., Doherty W., Johan Z. (1995) Ni-Cu-PGE deposits of Noril'sk region, Siberia: Their formation in conduits for flood basalt volcanism. *Trans. Inst. Min. Metall.*, **104**, B18-B36.
- Okuneva T.G., Karpova S.V., Streletskaia M.V., Soloshenko N.G., Kiseleva D.V. (2022) The method for Cu and Zn isotope ratio determination by MC-ICP-MS using the AG-MP-1 resin. *Geodynam. Tectonophys.*, **13**(2s), 0615. <https://doi.org/10.5800/GT-2022-13-2s-0615>
- Pirajno F. (2007) Mantle plumes, associated intraplate tectono-magmatic processes and ore systems. *Episodes*, **30**(1), 6-19.
- Pushkarev Yu.D. (1999) The nature of super large ore deposits: a concept of crust-mantle interaction within the mantle. *Mineral Deposits: Processes to Processing*. Balkema, Rotterdam, 1291-1294.
- Pushkarev Yu.D. (1997) Two types of interaction of crustal and mantle materials and new approach to problems of deep-seated ore formation. *Dokl. RAN*, **355**(4), 524-526. (In Russ.)
- Rad'ko V.A. (2016) Facies of intrusive and effusive magmatism of the Noril'sk region. St.Petersburg, St.Petersburg Cartographic Factory VSEGEI Publ., 226 p. (In Russ.)
- Rad'ko V.A. (1991) Model of dynamic differentiation of intrusive traps in the northwestern Siberian platform. *Sov. Geol. Geophys.*, **32**, 15-20. (In Russ.)
- Ripley E.M., Dong S., Li C., Wasylenki L.E. (2015) Cu isotope variations between conduit and sheet-style Ni-Cu-PGE sulfide mineralization in the Midcontinent Rift System, North America. *Chem. Geol.*, **414**, 59-68.
- Ripley E.M., Li C. (2013) Sulfide saturation in mafic magmas: is external sulfur required for magmatic Ni-Cu-(PGE) ore genesis? *Econ. Geol.*, **108**, 45-58.
- Ripley E.M., Li C. (2003) Sulfur isotope exchange and metal enrichment in the formation of magmatic Cu-Ni-(PGE) deposits. *Econ. Geol.*, **98**, 635-641.
- Ripley E.M., Li C., Moore C.H., Schmitt A.K. (2010) Micro-scale S isotope studies of the Kharaelakh intrusion, Noril'sk region, Siberia: Constraints on the genesis of coexisting anhydrite and sulfide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **74**, 634-644.
- Ripley E.M., Lightfoot P.C., Li C., Elswick E.R. (2003) Sulfur isotopic studies of continental flood basalts in the Noril'sk region: Implications for the association between lavas and ore-bearing intrusions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 2805-2817.
- Rosman K.J.R. (1972) A survey of the isotopic and elemental abundance of zinc. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **36**(7), 801-819.
- Rouxel O., Fouquet Y., Ludden J.N. (2004) Copper isotope systematics of the Lucky Strike, Rainbow, and Logatchev seafloor hydrothermal fields on the Mid-Atlantic Ridge. *Econ. Geol.*, **99**, 585-600.
- Ryabov V.V., Shevko A.Yu., Gora M.P. (2000) Igneous formations of the Noril'sk region. V. 1. Petrology of traps. Novosibirsk, Nonaprel' Publ., 408 p. (In Russ.)
- Rzhevskii V.F., Gablina I.F., Vasilovskaya L.V., Lur'e A.M. (1988) Genetic features of the Gravel copper deposit. *Litol. Polez. Iskop.*, (2), 86-97. (In Russ.)
- Rzhevsky V.F., Miroshnikov A.E., Dushatkin A.B., Shklyarik G.K. (1980) Copper mineralization in the Upper Precambrian of the Igarka Area. *Processes governing the accumulation of sedimentary and volcanogenic-sedimentary deposits of nonferrous metals (Siberia and the Far East)*. Novosibirsk, Nauka Publ., 81-84. (In Russ.)
- Shields W.R., Goldich S.S., Garner E.L., Murphy T.J. (1965) Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper. *J. Geophys. Res.*, **70**, 479-491.
- Sluzhenikin S.F. (2000) Low-sulfide platinum mineralization in differentiated basic-ultrabasic intrusions of the Noril'sk region. Author's abstract diss. ... cand. geol.-min. sciences. Moscow, IGM RAN, 26 p. (In Russ.)
- Sluzhenikin S.F., Distler V.V., Dyuzhikov O.A., Kravtsov V.F., Kunilov V.E., Laputina I.P., Turovtsev D.M. (1994) Low-sulphide platinum mineralization of the Noril'sk differentiated intrusions. *Geol. Rud. Mestorozhd.*, **36**(3), 195-217. (In Russ.)
- Sluzhenikin S.F., Krivolutskaia N.A., Rad'ko V.A., Malitch K.N., Distler V.V., Fedorenko V.A. (2014) Ultramafic-mafic intrusions, volcanic rocks and PGE-Cu-Ni

- sulfide deposits of the Noril'sk province, Polar Siberia. Field trip guidebook. 12th International Platinum Symposium. Ekaterinburg, IGG UB RAS, 80 p.
- Sluzhenikin S.F., Malitch K.N., Turovtsev D.M., Grigor'eva A.V., Badanina I.Yu. (2020) Differentiated mafic-ultramafic intrusions of the Zubovsky type in the Noril'sk area: petrochemistry, geochemistry, and ore potential. *Petrology*, **28**(5), 458-489 (translated from *Petrologiya*, **28**(5), 511-544).
- Sluzhenikin S.F., Malitch K.N., Yudovskaya M.A., Turovtsev D.M., Antsiferova T.N., Mikhalev S.K., Badanina I.Yu., Soloshenko N.G. (2023) Low Talnakh type intrusions of the Noril'sk ore region. *Petrology*, **31**(5), 492-518. <https://doi.org/10.1134/S0869591123050065> (translated from *Petrologiya*, **31**(5), 482-509).
- Spiridonov E.M. (2010) Ore-magmatic systems of the Noril'sk ore field. *Geol. Geofiz.*, **51**(9), 1356-1378. (In Russ.)
- Tang D., Qin K., Su B., Mao Y., Evans N.J., Niu Y., Kang Z. (2020) Sulfur and copper isotopic signatures of chalcopyrite at Kalatongke and Baishiquan: Insights into the origin of magmatic Ni-Cu sulfide deposits. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **275**, 209-228.
- Tuganova E.V. (1991) Petrological geodynamical model of formation of sulfide copper-nickel deposits. *Geol. Geophys.*, **32**, 1-7 (translated from *Geol. Geofiz.*, **32**(6), 3-11).
- Tuganova E.V. (2000) Petrographic types, genesis and distribution patterns of sulphide Ni-Cu-PGE deposits. St.Petersburg, VSEGEI Publ., 102 p. (In Russ.)
- Walker R.J., Morgan J.W., Horan M.F., Czamanske G.K., Krogstad E.J., Fedorenko V.A., Kunilov V.E. (1994) Re-Os isotopic evidence for an enriched-mantle source for the Noril'sk-type, ore-bearing intrusion, Siberia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**, 4179-4197.
- Wang D., Sun X., Zheng Y., Wu S., Xia S., Chang H., Yu M. (2017) Two pulses of mineralization and genesis of the Zhaxikang Sb-Pb-Zn-Ag deposit in southern Tibet: constraints from Fe-Zn isotopes. *Ore Geol. Rev.*, **84**, 347-363.
- Wilkinson J.J. (2023) The potential of Zn isotopes in the science and exploration of ore deposits. (Eds D. Huston, J. Gutzmer). *Isotopes in Economic Geology, Metallogenesis and Exploration*. Cham, Springer, 451-463.
- Wilkinson J.J., Weiss D.J., Mason T.F.D., Coles B.J. (2005) Zinc isotope variation in hydrothermal systems: preliminary evidence from the Irish Midlands ore field. *Econ. Geol.*, **100**, 583-590.
- Wooden J.L., Czamanske G.K., Bouse R.M., Likhachev A.P., Kunilov V.E., Lyul'ko V. (1992) Pb isotope data indicate a complex mantle origin for the Norilsk-Talnakh ores, Siberia. *Econ. Geol.*, **87**, 1153-1165.
- Wu L.-Y., Hu R.-Z., Li X.-F., Liu S.-A., Tang Y.-W., Yong-Yong Tang Y.-Y. (2017) Copper isotopic compositions of the Zijinshan high-sulfidation epithermal Cu-Au deposit, South China: Implications for deposit origin. *Ore Geol. Rev.*, **83**, 191-199.
- Zen'ko T.E. (1983) Mechanism of formation of the Noril'sk ore-bearing intrusions. *Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Ser. Geol.*, (11), 21-39. (In Russ.)
- Zhao Y., Xue C.J., Liu S.A., Mathur R., Zhao X.B., Yang Y.Q., Dai J.F., Man R.H., Liu X.M. (2019) Redox reactions control Cu and Fe isotope fractionation in a magmatic Ni-Cu mineralization system. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **249**, 42-58.
- Zhao Y., Xue C., Liu S.-A., Symons D.T.A., Zhao X., Yang Y., Ke J. (2017) Copper isotope fractionation during sulfide-magma differentiation in the Tulaergen magmatic Ni-Cu deposit, NW China. *Lithos*, **286-287**, 206-215.
- Zhou J.-X., Huang Z.-L., Zhou M.-F., Zhu X.-K., Muchez P. (2014) Zinc, sulfur and lead isotopic variations in carbonate-hosted Pb-Zn sulfide deposits, southwest China. *Ore Geol. Rev.*, **58**, 41-54.
- Zolotukhin V.V., Ryabov Y.A., Vasil'ev Y.R., Shatkov V.A. (1975) Petrology of the Talnakh ore-bearing differentiated trap intrusion. Novosibirsk, Nauka Publ., 432 p. (In Russ.)
- Zotov I.A. (1979) Genesis of trap intrusions and metamorphic formations of Talnakh. Moscow, Nauka Publ., 155 p. (In Russ.)
- Zhu X.K., Guo Y., Williams R.J.P., O'Nions R.K., Matthews A., Burgess B.K., Salvato B. (2002) Mass fractionation processes of transition metal isotopes. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, **200**, 47-62.
- Zhu X.K., O'Nions R.K., Guo Y., Belshaw N.S., Rickard D. (2000) Determination of natural Cu-isotope variation by plasma-source mass spectrometry: implications for use as geochemical tracers. *Chem. Geol.*, **163**, 139-149.

Ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce) из щелочного массива Дара-й-Пиоз: к вопросу о высокотемпературном поведении боросиликатов

Е. В. Канева, О. Ю. Белозерова, Т. А. Радомская, Р. Ю. Шендрик

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А, e-mail: kev604@mail.ru

Поступила в редакцию 20.12.2023 г., принята к печати 22.03.2024 г.

Объект исследования. Ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce) из пород щелочного массива Дара-й-Пиоз в Таджикистане, расположенного на южном склоне Алайского хребта и характеризующегося присутствием редких минеральных видов – боросиликатов и литиевых минералов. **Цель исследования.** Изучение термического поведения ридмерджерита и стиллуэллита-(Ce) методом высокотемпературной рентгенографии, определение для них температур фазовых переходов и расширения/сжатия параметров элементарной ячейки кристаллической структуры, а также расчет коэффициентов термического расширения. Сопоставление результатов с ранее опубликованными данными. **Материалы и методы.** Химический анализ проведен с использованием микроскопа TESCAN MIRA 3 (режим EDS) и электронно-зондового микроанализатора JEOL JXA-8230 (режим WDS). Данные высокотемпературной порошковой рентгеновской дифракции получены на дифрактометре D8 ADVANCE Bruker с использованием нагревательной камеры НТК16 в пределах температур от 30 до 750°C на воздухе. **Результаты.** Найдены значения коэффициентов теплового расширения для ридмерджерита и стиллуэллита-(Ce). При нагревании ридмерджерита наблюдаются незначительные изменения параметров элементарной ячейки, при этом наименьшее расширение происходит вдоль оси *c*, а наибольшее – вдоль оси *a*. Объем элементарной ячейки при нагревании до 750°C увеличивается на 1.8%, а при охлаждении – возвращается к начальному значению. При нагревании стиллуэллита-(Ce) в интервале температур 400–450°C происходит фазовый переход, что подтверждают ранее зафиксированные значения температур. В результате эксперимента по нагреванию и последующему охлаждению обнаружено изменение объема и параметры элементарной ячейки не возвращаются к исходным значениям. **Выводы.** Изучены коэффициенты тензоров теплового расширения (α_{ij}) ридмерджерита и стиллуэллита-(Ce) в зависимости от температуры с использованием высокотемпературных *in situ* экспериментов. Фазы обладают относительно низкими значениями параметров теплового расширения в сравнении с общими данными по полевым шпатам и боросиликатам, имеющимися в литературе. Полученные данные могут внести вклад в понимание термоупругого поведения данной группы минералов и их потенциальное применение в различных областях.

Ключевые слова: ридмерджерит, стиллуэллит-(Ce), боросиликат, щелочной массив, месторождение Дара-й-Пиоз, высокотемпературная рентгенография, термическое поведение

Источник финансирования

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0005

Reedmergnerite and stillwellite-(Ce) from the Dara-i-Pioz alkaline massif: insights into high-temperature behavior of borosilicates

Ekaterina V. Kaneva, Olga Yu. Belozeroва, Tatiana A. Radomsкая, Roman Yu. Shendrik

A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, 1A Favorsky st., Irkutsk 664033, Russia, e-mail: kev604@mail.ru

Received 20.12.2023, accepted 22.03.2024

Research subject. Reedmergnerite and stillwellite-(Ce) were obtained from the rocks of the Dara-i-Pioz alkaline massif located on the southern slope of the Alai Range in Tajikistan, which is characterized by the presence of rare mineral species including borosilicates and lithium minerals. **Aim.** To investigate the thermal behavior of reedmergnerite and stillwellite-(Ce) using high-temperature X-ray diffraction, including the determination of phase transition temperatures and expansion/compression of the unit cell parameters, as well as the calculation of thermal expansion coefficients.

Для цитирования: Канева Е.В., Белозерова О.Ю., Радомская Т.А., Шендрик Р.Ю. (2024) Ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce) из щелочного массива Дара-й-Пиоз: к вопросу о высокотемпературном поведении боросиликатов. *Литосфера*, 24(2), 326–340. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-326-340>

For citation: Kaneva E.V., Belozeroва O.Yu., Radomsкая T.A., Shendrik R.Yu. (2024) Reedmergnerite and stillwellite-(Ce) from the Dara-i-Pioz alkaline massif: insights into high-temperature behavior of borosilicates. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 326–340. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-326-340>

Materials and methods. Chemical analysis was performed using a TESCAN MIRA 3 microscope (EDS mode) and a JEOL JXA-8230 electron probe microanalyzer (WDS mode). High-temperature powder X-ray diffraction data were collected using a D8 ADVANCE Bruker diffractometer with an HTK16 heating chamber, covering temperatures from 30°C to 750°C in ambient air. **Results.** The thermal expansion coefficients of reedmergnerite and stillwellite-(Ce) were determined. Heating reedmergnerite resulted in slight changes in the unit cell parameters, with the parameter *c* experiencing the smallest change and the parameter *a* showing the greatest increase. The unit cell volume increased by 1.8% when heated to 750°C and returned to its initial value upon cooling. When stillwellite-(Ce) is heated in the temperature range of 400–450°C, a phase transition occurs, which is confirmed by previously recorded temperature values. The conducted heating and subsequent cooling experiments revealed that the volume and unit cell parameters of stillwellite-(Ce) did not fully revert to their original values. **Conclusions.** The coefficients of thermal expansion tensor (α_{ij}) of reedmergnerite and stillwellite-(Ce) were investigated as a function of temperature using high-temperature in-situ experiments. The phases exhibited relatively low values of thermal expansion parameters compared to the general data for feldspars and borosilicates obtained from literature. These findings contribute to the understanding of the thermoelastic behavior of this group of minerals and their potential applications in various fields.

Keywords: reedmergnerite, stillwellite-(Ce), borosilicate, alkaline massif, Dara-i-Pioz deposit, high-temperature X-ray diffraction, thermal behavior

Funding information

The study was performed by the governmental assignment in terms of Project 0284-2021-0005

ВВЕДЕНИЕ

Боросиликаты имеют структурное сходство с алюмосиликатами. Процесс конденсации структурных единиц боросиликатов аналогичен конденсации силикатов. Некоторые позиций Si^{4+} в тетраэдрах замещаются трехвалентными центральными атомами. В алюмосиликатах такое замещение происходит атомами большего размера, тогда как в боросиликатах – атомами меньшего размера (по (Shannon, 1976): $R^{[4]}\text{Si}^{4+} = 0.26 \text{ \AA}$, $R^{[4]}\text{Al}^{3+} = 0.39 \text{ \AA}$, $R^{[4]}\text{B}^{3+} = 0.11 \text{ \AA}$). В большинстве структур тетраэдры кремния и бора связываются через свои вершины, образуя каркас. Атомы бора могут находиться в треугольной или тетраэдрической координации: при соотношении $\text{B} : \text{Si} \leq 1$ атомы бора и кремния имеют тетраэдрическую координацию; при соотношении $\text{B} : \text{Si} \geq 1$ в большинстве боросиликатов (за исключением турмалинов) выявляется преимущественно треугольная координация; однако, когда $\text{B} : \text{Si} > 1$, атомы бора могут находиться как в треугольном окружении, так и в тетраэдрическом (Кржижановская и др., 2014). Группы BO_3 , BO_4 и SiO_4 имеют заметную тенденцию к полимеризации в твердом состоянии (Hawthorne et al., 1996). Характер структурных единиц в боросиликатах ограничивается правилом суммы валентностей (Brown, 1981), поскольку связь между двумя различными типами оксоанионов может осуществляться или не осуществляться в зависимости от деталей локальной связи и валентности.

Минералы группы щелочных, щелочноземельных и редкоземельных боросиликатов, образовавшиеся в щелочных породах, обладают рядом кристаллохимических особенностей, а также отличаются высокой термической и химической устой-

чивостью, что делает их ценными материалами для различных промышленных отраслей. В работе рассмотрены два редких минеральных вида – ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce), найденные в щелочных породах месторождения Дара-й-Пиоз, Таджикистан (рис. 1). Изучение состава и свойств этих минералов имеет важное научное и практическое значение.

Ридмерджерит (NaBSi_3O_8) – редкий каркасный боросиликат, относящийся к группе полевых шпатов. Минерал впервые найден в округе Дюшен, штат Юта, США, и назван в честь Фрэнка С. Рида и Джона Л. Мерджерера, специалистов Геологической службы США (USGS) (Milton et al., 1955). В работах J.R. Clark и D.E. Appleman (1960), С. Milton с соавторами (1955, 1960) дано описание кристаллической структуры, физических и химических особенностей ридмерджерита. В 1967 г. сообщено о находке ридмерджерита на массиве Дара-й-Пиоз, Таджикистан (Дусматов и др., 1967), а в 1991 г. – на горе Аллуайв в Ловозёрском массиве (Хомяков, Рогачев, 1991; Grew et al., 1993). Недавно ридмерджерит обнаружен в большом количестве в позднепалеозойских отложениях щелочных озер в Джунгарской впадине, северо-запад Китая (Zhu et al., 2017; Zhang et al., 2018).

Боросиликат стиллуэллит-(Ce), CeBSiO_5 , впервые описан в провинции Квинсленд, Австралия (McAndrew, Scott, 1955) и назван в честь Фрэнка Лесли Стиллуэлла, австралийского минералога и исследователя Антарктики. Суффикс -(Ce) добавлен к названию в 1987 г. в целях соответствия правилу Левинсона для соединений с доминантным содержанием одного редкоземельного элемента над другими (Levinson, 1966), в данном случае церия. Аналитические данные стиллуэллита-(Ce) из мас-

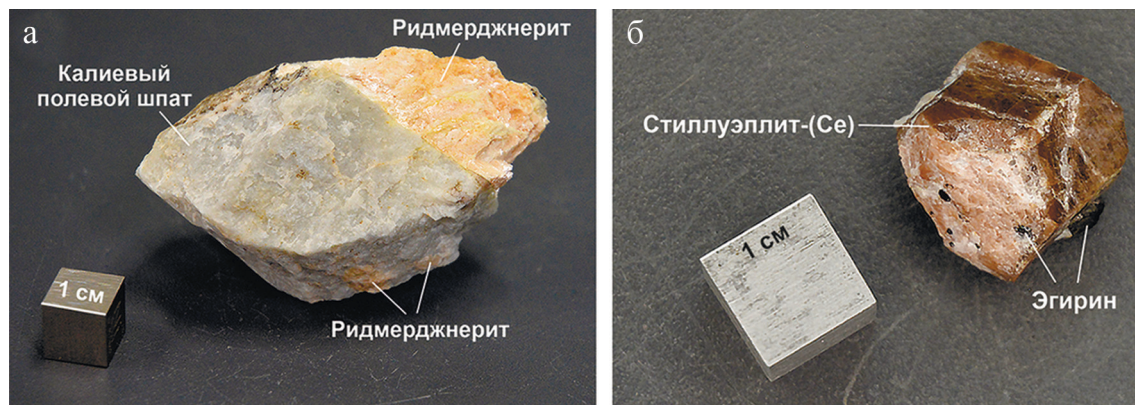


Рис. 1. Исследуемые образцы ридмерджерита (а) и стиллуэллита-(Ce) (б) из щелочных пород массива Дара-й-Пиоз, Таджикистан.

Fig. 1. Studied samples of reedmergnerite (a) and stillwellite-(Ce) (б) from the alkaline rocks of the Dara-i-Pioz massif, Tajikistan.

сива Дара-й-Пиоз, Таджикистан, и из Инаглинского массива, Якутия, Россия, проведенные В.Д. Дусматовым с коллегами (1963), и из Лангесундфиорда, Норвегия, опубликованные в работе (Neumann et al., 1966), подтвердили результаты исследования австралийского образца минерала. Кристаллическая структура стиллуэллита-(Ce) определена А.А. Воронковым и Ю.А. Пятенко (Voronkov, Pyatenko, 1967). В 1974 г. стиллуэллит-(Ce) найден на Сыннырском массиве, Северное Прибайкалье (Хомяков, Прощенко, 1974). Последующая находка стиллуэллита-(Ce) в выбросах влк. Вико на западной его границе, недалеко от Ветраллы, к северу от Рима, дала возможность П. Бёрнсу с коллегами в 1993 г. (Burns et al., 1993) более точно охарактеризовать структуру и химический состав минерала.

Особые свойства боросиликатов определяют их ценность для использования в качестве оптических материалов. В частности, борсодержащие соединения, активированные ионами редкоземельных элементов, являются эффективными преобразователями высокоэнергетического излучения в видимый свет (Karthikeyani et al., 2020). Широкая область составов стеклообразования и легко управляемые физические и химические свойства сделали боросиликатные стекла незаменимыми в различных областях применения: от бытовой и лабораторной посуды до ионных проводников и биомедицинских имплантатов для костной пластики и тканевой инженерии (Brow, Schmitt, 2009; Rahman et al., 2011; Lv et al., 2022). Соединения стиллуэллитового типа активно синтезируются, изучаются и применяются в разных областях материаловедения в качестве стеклокерамики с сегнетоэлектрическими свойствами (см., например, (Lotarev et al., 2019; Krzhizhanovskaya et al., 2023)) и люминофо-

ров (Juwari, White, 2010). Отмечен потенциал использования ридмерджерита в качестве оптических компонентов в терагерцевой спектроскопии (Tostanoski et al., 2022).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce), используемые для данного исследования, взяты из пород щелочного массива Дара-й-Пиоз, Таджикистан. Массив щелочных пород Дара-й-Пиоз площадью около 18 км² находится в верховье р. Дара-й-Пиоз в приводораздельной части южного склона Алайского хребта (бассейн р. Сурхоб) (Файзиев, 2007). Он расположен на пересечении Зеравшанского, Алайского и Туркестанского хребтов и приурочен к Зеравшано-Алайскому краевому разлому. В плане массив немного вытянут в северо-западном направлении, на севере прорывая известково-сланцевые отложения силурийского периода, а на юге – известково-кремнистые отложения с прослоями конгломератов и эффузивов каменноугольной системы. Щелочной массив характеризуется структурой, близкой к кольцевой с асимметричной восточной частью, возраст пород массива составляет от 180 до 150 млн лет (Файзиев, 2007). Обогащенность бором и литием выражается в распространении В-аналога альбита – ридмерджерита – и присутствии целого ряда боросиликатов (стиллуэллит, лейкофенит, тяньшанит, таджикит, калькибоборосилит, гиалотекит и др.) и литиевых минералов (полилитинит, тайниолит, согдианит, файзиевит, сугилит, нептунит и др) (Файзиев, 2007).

Химические анализы проводились на образцах минералов, залитых эпоксидной смолой, отполированных и покрытых углеродным напылением. Данные получены с помощью микроскопа TESCAN

MIRA 3 (режим EDS) и электронного микрозондового анализатора JEOL JXA-8230 (режим WDS). TESCAN MIRA 3 работал при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка электронов 1 нА. Результаты сравнивались с эталонными стандартами простых соединений и металлов для большинства элементов. JXA-8230 работал при ускоряющем напряжении 15 кВ, токе пучка электронов 5 нА с диаметром ≈ 10 мкм и времени счета импульсов 40 с. Используемые стандарты для основных и второстепенных компонентов: F-флогопит (Si, Al, K, Mg), диопсид (Ca), альбит (Na), Mn-гранатовый родонит (Mn), пироп (Fe).

Данные порошковой рентгеновской дифракции получены с применением дифрактометра D8 ADVANCE Bruker, оснащенного сканителлометрическим детектором, при пошаговом режиме съемки в диапазоне дифракционных углов 2θ от 3 до 90° , использован $\text{CuK}\alpha$ источник излучения. Эксперименты выполнены при комнатной температуре в геометрии Брэгг–Брентано с плоским образцом. Экспериментальные условия: 40 кВ, 40 мА, время экспозиции 2 с, размер шага $0.01^\circ 2\theta$. Обработка полученных данных выполнена с использованием пакета программных средств DIFFRAC^{plus}. Уточнение параметров элементарной ячейки образцов методом Ритвелда осуществлялось в программе TOPAS 4.2 (Bruker AXS, 2008). Уточнения имели относительно низкие R-факторы (5.4 и 6.1%).

Данные высокотемпературной порошковой дифракции рентгеновских лучей исследуемых образцов получены на воздухе с помощью дифрактометра D8 ADVANCE Bruker и нагревательной камеры НТК16. Для изучения температурного поведения образцов порошка применены следующие условия эксперимента: дифрактограммы сняты в диапазоне между 10 и $60^\circ 2\theta$ с размером шага 2θ – 0.02° и временем экспозиции 1 с на шаг. Температурный шаг скорости ступенчатого нагрева до 750°C и последующего охлаждения составлял $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ с дискретными степенями 50°C .

Уточнение параметров элементарной ячейки выполнялось с помощью программного пакета TOPAS 4.2 (Bruker AXS, 2008) методом Ритвелда с использованием функции псевдо-Войта. Для аппроксимации фона использован полином Чебышева 6-й степени. Для уточнения параметров за основу взята структурная модель ридмерджнерита, представленная М. Флитом (Fleet, 1992), и модель стиллуэллита-(Ce), уточненная П. Бёрнсом с коллегами (Burns et al., 1993). Коэффициенты тензора теплового расширения и ориентация главных осей тензора теплового расширения относительно кристаллографических осей определялись с помощью программы TEV (Langreiter, Kahlenberg, 2015). Зависимость параметров элементарной ячейки от температуры аппроксимирована полиномами 5-й степени.

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПОВЕДЕНИИ ИССЛЕДУЕМЫХ БОРОСИЛИКАТОВ

Т.Р. Hackwell и R.J. Angel (1992) провели изучение параметров ячейки образцов альбита, ридмерджнерита, анортита и данбурита методом рентгеновской дифракции на порошке и показали, что аналог с В-катионом менее сжимаем, чем структура с Al-катионом. В альбите и ридмерджнерите значения углов $\langle T-O-T \rangle$ (T – тетраэдр) сходны, поэтому различия в сжимаемости должны быть обусловлены различиями в силе связывания $\langle B-O-Si \rangle$ по сравнению с $\langle Al-O-Si \rangle$, так как окружение (ионами натрия) в обеих структурах идентично. В работе R.T. Downs с соавторами (1999) изучалось влияние М-катиона на связи $\langle T-O-T \rangle$ и состава T -катиона путем изучения и сравнения механизмов сжатия ридмерджнерита (NaBSi_3O_8) с “низким” альбитом ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) и микроклином (KAlSi_3O_8) при высоком давлении.

В целом результаты показали, что искажение углов $\langle T-O-T \rangle$ контролирует сжатие этих структур, но налагаемые ограничения искажения сильно зависят от химического состава тетраэдрических катионов и связи их с внекаркасными катионами. Притом, когда ионные радиусы тетраэдрических катионов существенно различаются, могут быть обнаружены более низкие значения углов $\langle T-O-T \rangle$ (Gatta, 2010). В случае “низкого” альбита и микроклина наблюдалось влияние внекаркасных катионов и различий в их окружении и связывании на механизмы сжатия (Downs et al., 1999). Таким образом, в структурах полевошпатового типа тетраэдрические катионы могут значительно влиять на модуль сжимаемости, тогда как внекаркасные катионы влияют на механизм сжатия.

Относительная нечувствительность анизотропии деформаций, вызванных изменением объема, к искажениям тетраэдров также означает, что каркасные модели структур, содержащие неискаженные тетраэдры, можно использовать для прогнозирования анизотропии при условии, что параметры искажения тетраэдров не меняются (Angel et al., 2013).

Ридмерджнерит при нагревании до 730°C не испытывал фазовых превращений, а при температурах выше указанной начинал разлагаться с образованием кварца, плавление минерала происходило при 918°C (Derkacheva et al., 2017). E. Derkacheva с соавторами (Derkacheva et al., 2017) сообщили, что с повышением температуры параметры a , b и c элементарной ячейки ридмерджнерита незначительно увеличиваются, тогда как углы α , β и γ уменьшаются.

Согласно литературным данным (Burns et al., 1993; Krzhizhanovskaya et al., 2023), при нагревании выше 400°C стиллуэллит-(Ce) претерпевает

ет фазовый переход $P3_1 \leftrightarrow P3_12$, а при температуре выше 950°C минерал разлагается. Исследования, выполненные в работе (Krzhizhanovskaya et al., 2023), показали, что в интервале температур от –180 до 400°C положение одного из атомов кислорода в тетраэдре BO_4 кристаллической структуры стиллуэллита-(Ce) расщеплено на две подпозиции – каждая с заселенностью 50%. Для области температур $\approx 400\text{--}480^\circ\text{C}$ характерно промежуточное состояние, когда структура стиллуэллита-(Ce) сжимается в плоскости (001), перпендикулярной винтовой оси. При более высоких температурах позиции кислорода BO_4 -тетраэдра упорядочиваются. Промежуточное состояние и отрицательный характер теплового расширения в плоскости (001) в природном стиллуэллите-(Ce) (Krzhizhanovskaya et al., 2023) и структурах стиллуэллитового типа (например, синтетических соединений LaBSiO_5 , LaBGeO_5 и PrBGeO_5 (Belokoneva et al., 1996, 1997, 1998)) связывают с полиморфным фазовым переходом из пространственной группы $P3_1$ в $P3_12$. Механизм разупорядочения–упорядочения в природном стиллуэллите-(Ce) имеет обратимый характер при охлаждении (Krzhizhanovskaya et al., 2023). Со-

отношение значений параметров a/c является чувствительной характеристикой фазового перехода в структурном типе стиллуэллита (Belokoneva et al., 1996, 1997, 1998). При температуре выше 400°C М. Krzhizhanovskaya с соавторами (2023) отмечали значительное замедление термического расширения размеров REE-полиэдра и объясняли его частичным окислением церия – основного редкоземельного элемента химического состава стиллуэллита-(Ce). М. Krzhizhanovskaya с соавторами (2024) показали, что температура перехода от разупорядочения к упорядочению в структурах стиллуэллитового типа состава LnBSiO_5 значительно возрастает с уменьшением размера лантаноида от $\approx 150^\circ\text{C}$ для LaBSiO_5 до $\approx 910^\circ\text{C}$ для NdBSiO_5 .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ
И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе химического исследования получены средние содержания компонентов состава изучаемых минералов, представленные в табл. 1. При пересчете результатов химического исследования на О = 8 и 5 формульных единиц для рид-

Таблица 1. Кристаллографические и физические данные, полученные для порошковых образцов в результате рентгенодифракционного исследования, и химический состав (мас. %) исследуемых образцов ридмерджерита и стиллуэллита-(Ce)

Table 1. Crystallographic and physical data obtained for powder samples through X-ray diffraction analysis, and the chemical composition (wt %) of the studied samples of reedmergnerite and stillwellite-(Ce)

Показатель	Ридмерджерит		Стиллуэллит-(Ce)		
Симметрия	Триклинная		Тригональная		
Пр. гр.	C–1		$P3_1$		
$a, b, c, \text{\AA}$	7.838(3), 12.369(3), 6.805(3)		6.847(3), 6.847(3), 6.699(3)		
$\alpha, \beta, \gamma, ^\circ$	93.303(4), 116.350(4), 92.065(3)		90, 90, 120		
$V, \text{\AA}^3$	588.74(8)		272.00(7)		
$D_x, \text{г/см}^3$	2.776(5)		4.744(4)		
$R_{wp}, \%$	4.02		3.85		
Оксиды	1	2	1	2	3
B_2O_3	14.6(5)	14.8(6)	13.8(8)	12.6(8)	13.2(7)
Na_2O	10.4(3)	10.6(4)	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
Al_2O_3	0.02(2)	0.02(2)	b.d.l.	b.d.l.	b.d.l.
SiO_2	74.6(4)	74.2(7)	22.5(4)	23.0(2)	22.8(1)
Ce_2O_3	Н. о.	Н. о.	32.7(4)	33.3(2)	34.3(2)
La_2O_3	Н. о.	Н. о.	22.0(4)	22.0(2)	17.6(1)
Pr_2O_3	Н. о.	Н. о.	2.1(2)	2.2(2)	2.6(1)
Nd_2O_3	Н. о.	Н. о.	6.0(3)	6.3(1)	8.8(1)
Sm_2O_3	Н. о.	Н. о.	0.5(2)	0.4(3)	0.9(1)
Сумма	99.62	99.62	99.6	99.8	100.2

Примечание. Н. о. – не определялось.

Note. Н. о. – it was not determined.

мерджерита и стиллуэллита-(Ce) формулы образцов минералов будут иметь вид $\text{Na}_{0.82}\text{B}_{1.02}\text{Si}_{3.02}\text{O}_8$ и $(\text{Ce}_{0.53}\text{La}_{0.34}\text{Nd}_{0.11}\text{Pr}_{0.03}\text{Sm}_{0.01})\text{B}_{0.98}\text{Si}_{0.99}\text{O}_5$ соответственно.

Ридмерджерит (NaBSi_3O_8) изоструктурен альбиту ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$) и имеет триклинную симметрию (уточненные параметры элементарной ячейки даны в табл. 1). Трехмерный тетраэдрический каркас структуры минерала построен из четверных колец тетраэдров, упорядоченно заселенных Si и B. В полостях каркаса локализируются атомы натрия.

Кристаллическая структура стиллуэллита-(Ce) содержит спиралеобразные цепочки тетраэдров (BO_4), связанные общими вершинами. Эти цепочки обрамлены тетраэдрами (SiO_4), которые имеют два общих угла с соседними тетраэдрами (BO_4). Крупные ионы REE, координированные девятью атомами кислорода, связываются в полиэдриче-

ские цепочки. Стиллуэллит-(Ce) имеет тригональную симметрию, пространственная группа – $P3_1$ (см. табл. 1).

Высокотемпературное поведение кристаллической структуры ридмерджерита

Полученные нами результаты по нагреванию ридмерджерита подтверждают выводы работы (Derkacheva et al., 2017) о незначительном увеличении параметров элементарной ячейки a , b и c и уменьшении значений углов α , β и γ с повышением температуры (табл. 2). При этом нами отмечается, что наименьшие изменения с повышением температуры претерпевает параметр c , а наибольший рост значения демонстрирует параметр a (рис. 2). Углы α , β и γ уменьшаются на 0.27, 0.23 и 0.35% соответственно, что составляет 0.26–0.32°. Терми-

Таблица 2. Параметры элементарной ячейки изученного ридмерджерита в зависимости от температуры

Table 2. Unit cell parameters of the studied reedmergnerite depending on temperature

$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{\AA}$	$b, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$\alpha, ^\circ$	$\beta, ^\circ$	$\gamma, ^\circ$	$V, \text{\AA}^3$	$R_{wp}, \%$
30	7.836(2)	12.368(2)	6.808(3)	93.35(1)	116.36(1)	92.03(1)	588.82(8)	3.9
50	7.838(2)	12.366(2)	6.809(3)	93.34(1)	116.36(1)	92.00(1)	588.92(8)	3.8
100	7.844(2)	12.368(2)	6.809(2)	93.29(1)	116.36(1)	91.99(1)	589.56(8)	3.9
150	7.846(2)	12.371(2)	6.807(3)	93.32(1)	116.33(1)	91.97(1)	589.90(8)	3.9
200	7.856(3)	12.379(2)	6.808(3)	93.30(1)	116.33(1)	91.98(1)	591.08(8)	4.2
250	7.861(2)	12.377(2)	6.806(4)	93.24(1)	116.26(1)	92.01(1)	591.62(8)	4.1
300	7.868(2)	12.383(3)	6.806(4)	93.22(1)	116.29(1)	91.95(1)	592.30(9)	4.2
350	7.873(2)	12.389(3)	6.809(4)	93.22(1)	116.28(1)	91.93(1)	593.29(9)	4.3
400	7.876(3)	12.394(3)	6.810(3)	93.22(1)	116.26(1)	91.89(1)	594.08(9)	4.2
450	7.879(3)	12.399(3)	6.811(4)	93.21(1)	116.24(1)	91.85(1)	594.63(9)	4.2
500	7.883(3)	12.402(3)	6.810(4)	93.19(1)	116.21(1)	91.85(1)	595.19(9)	4.1
550	7.892(3)	12.402(3)	6.810(4)	93.20(1)	116.18(1)	91.81(1)	595.98(9)	4.1
600	7.897(3)	12.407(3)	6.812(4)	93.19(1)	116.17(1)	91.80(1)	596.97(9)	4.0
650	7.900(3)	12.411(3)	6.815(4)	93.12(1)	116.16(1)	91.79(1)	597.75(9)	4.1
700	7.911(3)	12.414(3)	6.813(4)	93.13(1)	116.14(1)	91.71(1)	598.73(9)	4.2
750	7.916(3)	12.418(3)	6.813(4)	93.09(1)	116.10(1)	91.71(1)	599.44(9)	4.3
700	7.921(3)	12.414(3)	6.809(4)	93.10(1)	116.13(1)	91.75(1)	599.12(9)	4.3
650	7.917(3)	12.411(3)	6.811(4)	93.07(1)	116.22(1)	91.82(1)	598.41(9)	4.2
600	7.912(3)	12.408(3)	6.810(4)	93.11(1)	116.23(1)	91.81(1)	597.67(9)	4.2
550	7.907(3)	12.402(3)	6.806(4)	93.13(1)	116.22(1)	91.81(1)	596.75(9)	4.1
500	7.897(3)	12.397(3)	6.808(3)	93.15(1)	116.25(1)	91.85(1)	595.62(9)	4.1
450	7.890(3)	12.394(3)	6.808(4)	93.15(1)	116.24(1)	91.90(1)	594.93(9)	4.1
400	7.887(3)	12.388(3)	6.810(3)	93.13(1)	116.30(1)	91.94(1)	594.35(9)	4.1
350	7.878(3)	12.389(3)	6.810(3)	93.21(1)	116.31(1)	91.91(1)	593.62(9)	4.1
300	7.871(3)	12.358(3)	6.807(3)	93.19(1)	116.30(1)	91.98(1)	592.62(9)	4.0
250	7.866(3)	12.383(3)	6.806(3)	93.21(1)	116.33(1)	91.99(1)	591.94(9)	4.1
200	7.861(3)	12.378(3)	6.804(3)	93.28(1)	116.32(1)	91.97(1)	591.11(9)	4.0
150	7.858(3)	12.375(3)	6.804(3)	93.26(1)	116.34(1)	92.00(1)	590.63(9)	4.0
100	7.852(3)	12.372(3)	6.804(3)	93.27(1)	116.36(1)	92.02(1)	589.88(9)	4.0
50	7.843(3)	12.369(3)	6.803(3)	93.31(1)	116.37(1)	92.00(1)	588.88(9)	4.0
30	7.842(3)	12.369(3)	6.803(3)	93.33(1)	116.39(1)	92.00(1)	588.79(9)	4.0

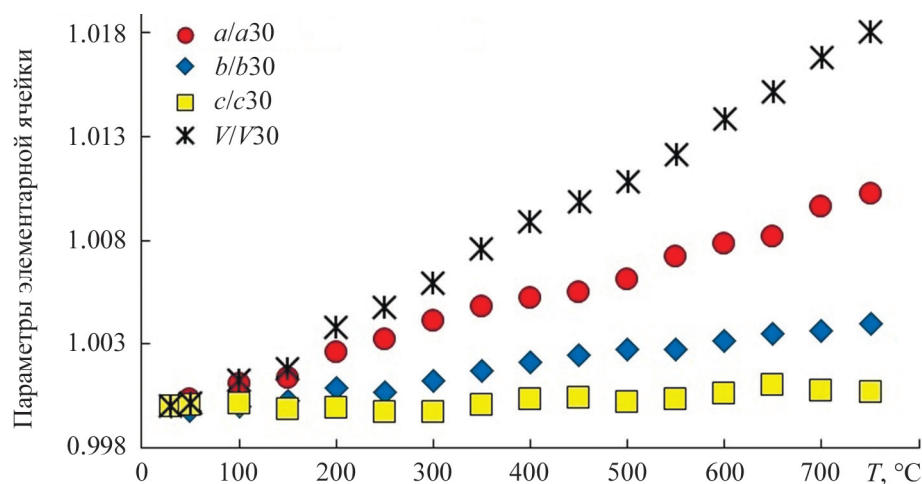


Рис. 2. Нормализованные (по отношению к измеренным при 30°C) параметры элементарной ячейки для изученного ридмерджерита в зависимости от температуры.

Показаны данные при нагревании.

Fig. 2. Normalized (relative to those measured at 30°C) unit cell parameters and volume for the studied reedmergnerite as a function of temperature.

The data shown is for heating.

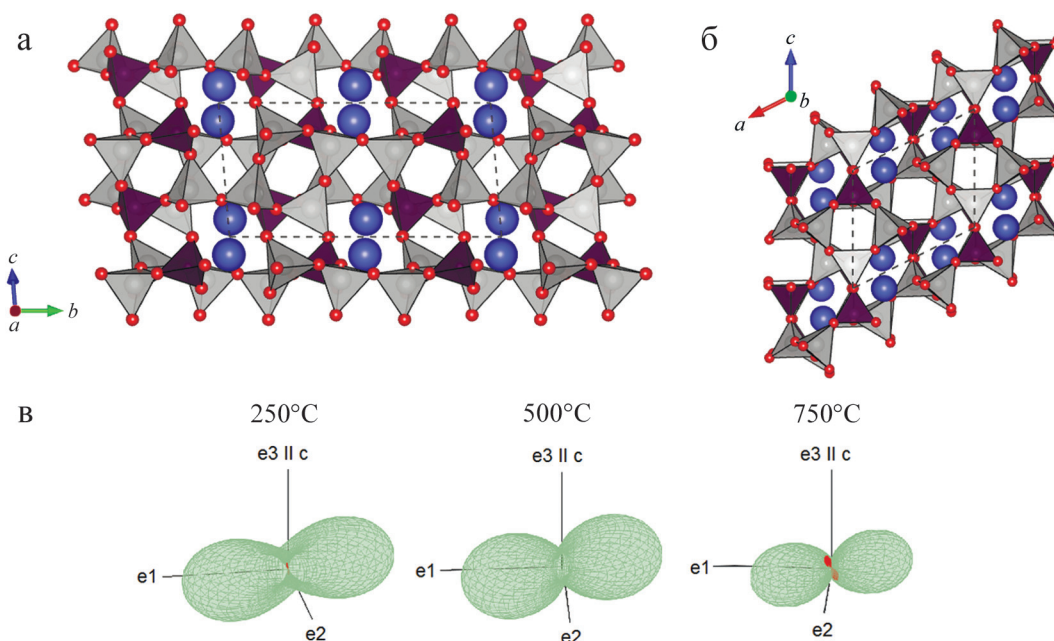


Рис. 3. Кристаллическая структура ридмерджерита (Fleet, 1992) в проекции вдоль оси a (а), оси b (б) и ориентировка фигуры тензоров термического расширения/сжатия относительно этой проекции (в).

Fig. 3. The crystal structure of reedmergnerite (Fleet, 1992) in projection along the a -axis (а), b -axis (б) and the orientation of the thermal expansion/compression tensor figure relative to this projection (в).

ческое расширение ридмерджерита является резко анизотропным (рис. 3): самым большим изменением характеризуется компонент α_{11} (Derkacheva et al., 2017). Коэффициенты теплового расшире-

ния, полученные для нашего образца, приведены в табл. 3.

Объем элементарной ячейки при нагревании до 750°C увеличивается на 1.8%, при охлаждении же

Таблица 3. Коэффициенты тензора теплового расширения (α_{ij}) исследуемого ридмерджерита в зависимости от температуры
Table 3. Coefficients of the thermal expansion tensor (α_{ij}) of the studied reedmergerite as a function of temperature

$T, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{11}, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{22}, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{33}, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{12}, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{13}, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{23}, ^\circ\text{C}$	EV1	EV2	EV3	EV1 < e1	EV1 < e2	EV1 < e3	EV2 < e1	EV2 < e2	EV2 < e3
30	4.91×10^{-6}	9.32×10^{-7}	1.37×10^{-7}	1.07×10^{-5}	5.07×10^{-7}	5.70×10^{-7}	1.38×10^{-5}	-7.92×10^{-6}	9.68×10^{-8}	39.84	129.68	92.95	50.34	39.69	91.39
50	9.67×10^{-6}	2.05×10^{-6}	-5.95×10^{-7}	8.11×10^{-6}	-3.48×10^{-7}	1.86×10^{-6}	1.49×10^{-5}	-4.01×10^{-6}	2.84×10^{-7}	32.76	117.46	106.44	57.38	40.66	68.53
100	1.72×10^{-5}	4.49×10^{-6}	-1.52×10^{-6}	4.25×10^{-6}	-1.57×10^{-6}	3.77×10^{-6}	1.85×10^{-5}	5.54×10^{-6}	-3.86×10^{-6}	16.62	103.72	80.79	73.43	33.50	118.20
150	2.00×10^{-5}	6.39×10^{-6}	-1.47×10^{-6}	3.04×10^{-6}	-1.82×10^{-6}	4.28×10^{-6}	2.07×10^{-5}	7.94×10^{-6}	-3.71×10^{-6}	11.58	99.14	82.95	78.69	27.53	114.74
200	1.98×10^{-5}	7.71×10^{-6}	-8.04×10^{-7}	3.46×10^{-6}	-1.45×10^{-6}	3.91×10^{-6}	2.07×10^{-5}	8.62×10^{-6}	-2.64×10^{-6}	14.62	102.87	83.19	75.42	27.40	112.66
250	1.80×10^{-5}	8.47×10^{-6}	1.74×10^{-7}	4.66×10^{-6}	-7.71×10^{-7}	3.09×10^{-6}	1.99×10^{-5}	7.86×10^{-6}	-1.13×10^{-6}	22.50	111.22	82.85	67.55	31.59	111.01
300	1.58×10^{-5}	8.70×10^{-6}	1.22×10^{-6}	6.00×10^{-6}	-2.28×10^{-8}	2.18×10^{-6}	1.93×10^{-5}	6.03×10^{-6}	4.11×10^{-7}	30.27	119.06	82.27	59.97	37.32	110.01
350	1.41×10^{-5}	8.49×10^{-6}	2.13×10^{-6}	7.05×10^{-6}	6.19×10^{-7}	1.44×10^{-6}	1.90×10^{-5}	4.05×10^{-6}	1.68×10^{-6}	34.71	123.16	80.91	55.67	41.94	111.02
400	1.33×10^{-5}	7.94×10^{-6}	2.78×10^{-6}	7.56×10^{-6}	1.04×10^{-6}	1.05×10^{-6}	1.87×10^{-5}	2.36×10^{-6}	2.88×10^{-6}	35.73	112.59	116.09	54.77	49.86	59.89
450	1.36×10^{-5}	7.20×10^{-6}	3.08×10^{-6}	7.47×10^{-6}	1.17×10^{-6}	1.11×10^{-6}	1.87×10^{-5}	2.18×10^{-6}	3.02×10^{-6}	33.89	119.08	105.85	56.75	36.82	76.00
500	1.52×10^{-5}	6.46×10^{-6}	3.00×10^{-6}	6.93×10^{-6}	1.03×10^{-6}	1.60×10^{-6}	1.92×10^{-5}	1.82×10^{-6}	3.63×10^{-6}	29.80	107.68	113.16	60.92	46.88	57.00
550	1.75×10^{-5}	5.91×10^{-6}	2.57×10^{-6}	6.29×10^{-6}	6.72×10^{-7}	2.46×10^{-6}	2.04×10^{-5}	4.80×10^{-6}	7.79×10^{-7}	24.77	111.64	78.53	65.85	47.33	127.66
600	2.01×10^{-5}	5.81×10^{-6}	1.86×10^{-6}	6.09×10^{-6}	2.15×10^{-7}	3.51×10^{-6}	2.24×10^{-5}	6.00×10^{-6}	-6.74×10^{-7}	21.32	108.95	80.61	69.11	43.18	125.74
650	2.19×10^{-5}	6.41×10^{-6}	1.02×10^{-6}	7.06×10^{-6}	-1.62×10^{-7}	4.50×10^{-6}	2.47×10^{-5}	6.76×10^{-6}	-2.16×10^{-6}	22.24	109.72	80.13	68.10	42.60	124.39
700	2.17×10^{-5}	8.01×10^{-6}	2.31×10^{-7}	1.01×10^{-5}	-2.25×10^{-7}	5.07×10^{-6}	2.73×10^{-5}	6.09×10^{-6}	-3.41×10^{-6}	29.18	115.36	76.53	61.28	47.57	124.07
750	1.82×10^{-5}	1.09×10^{-5}	-2.60×10^{-7}	1.65×10^{-5}	3.17×10^{-7}	4.80×10^{-6}	3.18×10^{-5}	-5.09×10^{-6}	2.18×10^{-6}	39.74	116.74	117.00	50.88	49.61	64.75
$T, ^\circ\text{C}$	EV3 < e1	EV3 < e2	EV3 < e3	EV1 < a	EV1 < b	EV1 < c	EV2 < a	EV2 < b	EV2 < c	EV3 < a	EV3 < b	EV3 < c			
30	86.84	90.82	3.26	48.43	124.46	119.31	54.55	35.83	94.52	86.84	90.82	3.26			
50	87.36	117.41	27.56	42.85	102.05	130.34	61.50	35.54	70.61	87.36	117.41	27.56			
100	91.23	60.10	29.93	29.75	115.70	103.96	77.24	35.15	122.12	91.23	60.10	29.93			
150	92.43	64.28	25.86	26.26	109.56	106.81	82.41	29.66	118.48	92.43	64.28	25.86			
200	91.12	66.26	23.77	28.84	112.22	107.42	79.21	28.80	116.35	91.12	66.26	23.77			
250	88.64	67.74	22.30	35.14	119.49	107.36	71.47	31.66	114.70	88.64	67.74	22.30			
300	86.60	68.72	21.57	41.57	126.60	106.93	64.00	36.51	113.72	86.60	68.72	21.57			
350	85.49	67.42	23.08	45.38	131.33	105.39	59.76	40.95	114.79	85.49	67.42	23.08			
400	84.79	131.37	41.85	46.54	92.99	136.38	58.86	45.23	60.89	84.79	131.37	41.85			
450	84.20	110.52	21.40	45.58	106.32	131.04	60.81	31.97	78.09	84.20	110.52	21.40			
500	84.06	131.59	42.21	42.88	88.81	132.85	64.93	42.50	58.25	84.06	131.59	42.21			
550	84.81	50.50	39.98	39.22	127.71	99.20	69.77	48.46	131.59	84.81	50.50	39.98			
600	85.95	52.96	37.33	36.40	123.86	101.79	72.92	44.48	129.51	85.95	52.96	37.33			
650	86.30	54.08	36.17	36.64	124.16	101.65	71.86	43.77	128.15	86.30	54.08	36.17			
700	85.25	53.05	37.36	41.63	130.49	98.10	65.07	48.26	128.01	85.25	53.05	37.36			
750	84.13	127.92	38.54	49.79	97.68	138.76	54.70	45.11	65.80	84.13	127.92	38.54			

до 30°C значение V возвращается к исходному (см. табл. 2, рис. 4). Механизм сжатия структуры ридмерджерита аналогичен сжатию “низкого” альбита, в котором сгибание угла $\langle T-O-T \rangle$ деформирует Na-содержащие зигзагообразные каналы (Downs et al., 1999).

Высокотемпературное поведение кристаллической структуры стиллуэллита-(Ce)

Температурный интервал, в котором происходит фазовый переход в кристаллической структуре стиллуэллита-(Ce) (400–450°C), хорошо определяется на рис. 5, значения температур, полученные в

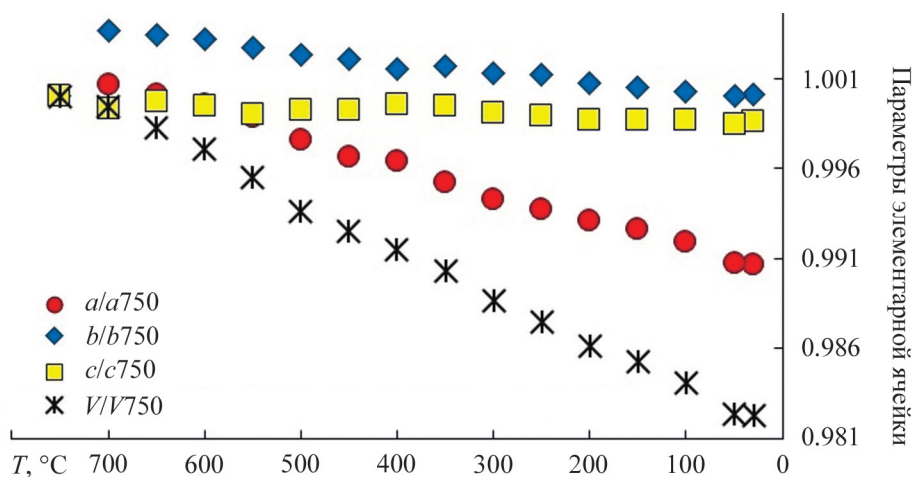


Рис. 4. Нормализованные (по отношению к измеренным при 750°C) параметры элементарной ячейки для изученного ридмерджерита в зависимости от температуры.

Показаны данные при охлаждении.

Fig. 4. Normalized (relative to those measured at 750°C) unit cell parameters and volume for the studied reedmergerite as a function of temperature.

The data shown is for cooling.

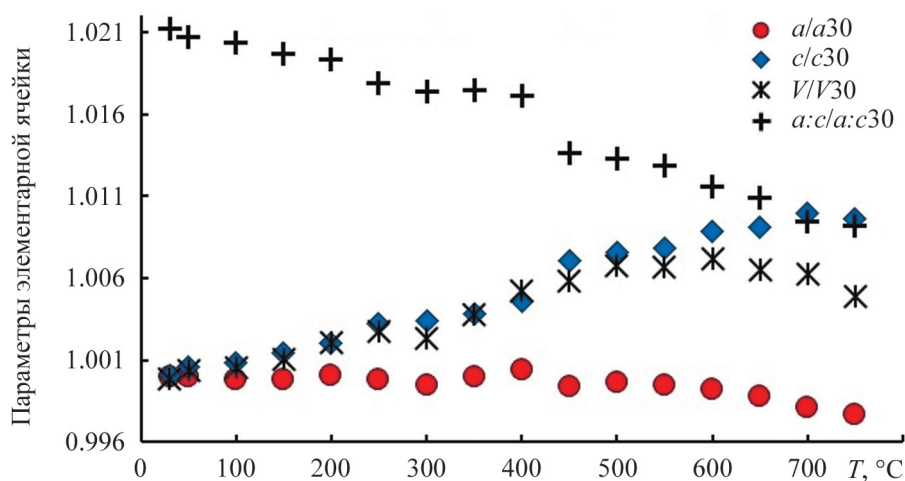


Рис. 5. Нормализованные (по отношению к измеренным при 30°C) параметры элементарной ячейки и соотношение значений параметров a/c для исследуемого стиллуэллита-(Ce) в зависимости от температуры.

Показаны данные при нагревании.

Fig. 5. Normalized (relative to those measured at 30°C) unit cell parameters, volume, and the ratio of the a/c for the studied stilwellite-(Ce) as a function of temperature.

The data shown is for heating.

работе (Krzhizhanovskaya et al., 2023), подтверждаются. Постепенно увеличивающееся до 400°C значение параметра a резко снижается на 0.07% при 450°C, а величина параметра c увеличивается на 0.13% (см. рис. 5, табл. 4). Обратный полиморфный фазовый переход из пространственной группы $P3_12$ в $P3_1$ происходит при охлаждении в интервале температур 450–350°C (рис. 6). При этом пара-

метр a , значение которого уменьшилось на 0.46% при охлаждении от 750 до 450°C, начинает увеличиваться, а тренд снижения значения параметра c остается неизменным.

В результате эксперимента по нагреванию и последующему охлаждению образца стиллуэллита-(Ce) параметры элементарной ячейки не возвращаются к своим исходным значениям: параметры a и

Таблица 4. Параметры элементарной ячейки и коэффициенты тензора теплового расширения (α_{ij}) исследуемого стиллуэллита-(Ce) в зависимости от температуры (при нагревании и охлаждении)

Table 4. Unit cell parameters and coefficients of the thermal expansion tensor (α_{ij}) of the studied stillwellite-(Ce) as a function of temperature (during heating and cooling)

$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{\AA}$	$c, \text{\AA}$	$V, \text{\AA}^3$	$Rwp, \%$	$\alpha_{11}, ^\circ\text{C}$	$\alpha_{33}, ^\circ\text{C}$
Нагревание						
30	6.847(4)	6.704(3)	272.2(1)	4.3	-2.698×10^{-6}	2.042×10^{-5}
50	6.847(4)	6.708(4)	272.3(1)	4.0	-2.166×10^{-6}	1.655×10^{-5}
100	6.846(4)	6.710(4)	272.3(1)	4.3	-1.038×10^{-6}	1.084×10^{-5}
150	6.846(5)	6.714(4)	272.5(1)	4.2	-2.169×10^{-7}	9.366×10^{-6}
200	6.847(5)	6.718(5)	272.8(2)	4.3	2.834×10^{-7}	1.060×10^{-5}
250	6.846(5)	6.725(6)	273.0(2)	4.5	4.537×10^{-7}	1.325×10^{-5}
300	6.844(5)	6.727(5)	272.8(2)	4.2	2.916×10^{-7}	1.623×10^{-5}
350	6.847(6)	6.730(5)	273.2(2)	4.4	-1.991×10^{-7}	1.874×10^{-5}
400	6.850(6)	6.735(6)	273.6(2)	4.3	-1.008×10^{-6}	2.019×10^{-5}
450	6.843(6)	6.751(6)	273.8(2)	4.4	-2.119×10^{-6}	2.024×10^{-5}
500	6.844(6)	6.755(5)	274.0(2)	4.6	-3.508×10^{-6}	1.877×10^{-5}
550	6.843(5)	6.757(5)	274.0(2)	4.4	-5.148×10^{-6}	1.593×10^{-5}
600	6.842(6)	6.763(6)	274.2(2)	4.9	-7.004×10^{-6}	1.207×10^{-5}
650	6.839(6)	6.765(6)	274.0(2)	4.7	-9.033×10^{-6}	7.789×10^{-6}
700	6.834(5)	6.771(6)	273.9(2)	4.2	-1.119×10^{-5}	3.913×10^{-6}
750	6.831(6)	6.769(5)	273.5(2)	4.4	-1.342×10^{-5}	1.502×10^{-6}
Охлаждение						
700	6.829(6)	6.764(5)	273.2(2)	5.1		
650	6.826(6)	6.764(5)	272.9(2)	5.4		
600	6.825(6)	6.759(5)	272.6(2)	5.6		
550	6.820(6)	6.756(5)	272.2(2)	5.9		
500	6.817(6)	6.755(5)	271.8(2)	5.4		
450	6.815(6)	6.750(5)	271.5(2)	4.8		
400	6.820(5)	6.741(6)	271.5(2)	4.7		
350	6.823(5)	6.733(6)	271.5(2)	4.8		
300	6.821(6)	6.727(5)	271.1(2)	4.9		
250	6.822(5)	6.720(5)	270.8(2)	5.0		
200	6.824(5)	6.715(5)	270.8(2)	5.1		
150	6.824(5)	6.707(6)	270.4(2)	5.1		
100	6.826(5)	6.702(5)	270.4(2)	5.6		
50	6.825(5)	6.690(5)	269.9(2)	5.3		
30	6.827(5)	6.686(4)	269.8(2)	4.9		

Примечание. Для тригональной кристаллографической системы $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{21} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = \alpha_{32} = 0$; $\alpha_{11} = \alpha_{22}$; $\alpha a = \alpha_{11}$, $\alpha b = \alpha_{11}$, $\alpha c = \alpha_{33}$.

Note. For the trigonal crystallographic system, $\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{21} = \alpha_{23} = \alpha_{31} = \alpha_{32} = 0$; $\alpha_{11} = \alpha_{22}$; $\alpha a = \alpha_{11}$, $\alpha b = \alpha_{11}$, $\alpha c = \alpha_{33}$.

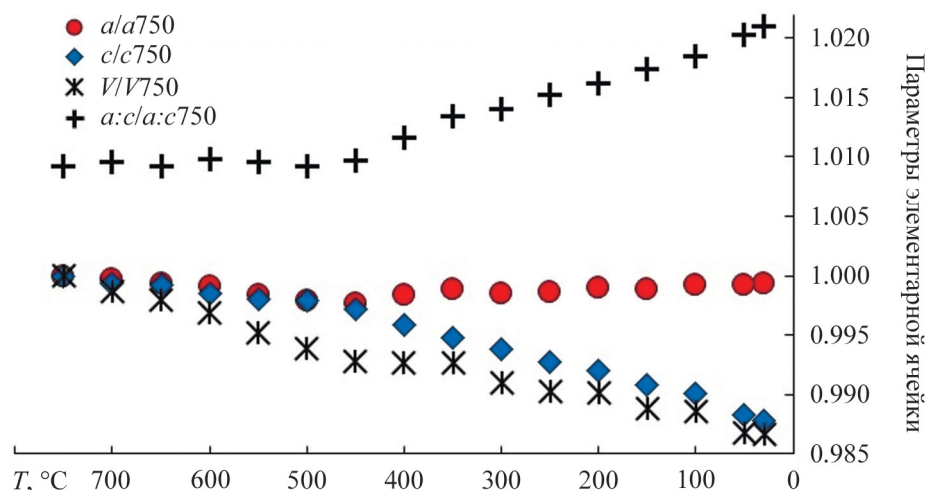


Рис. 6. Нормализованные (по отношению к измеренным при 750°C) параметры элементарной ячейки и соотношение значений параметров a/c для исследуемого стиллуэллита-(Ce) в зависимости от температуры.

Показаны данные при охлаждении.

Fig. 6. Normalized (relative to those measured at 750°C) unit cell parameters, volume, and the ratio of the a/c for the studied stillwellite-(Ce) as a function of temperature.

The data shown is for cooling.

c уменьшаются на 0.29 и 0.27% соответственно, а объем элементарной ячейки после эксперимента составляет 99.15% от исходного.

Некоторые отличия термического поведения исследуемого нами образца стиллуэллита-(Ce) от результатов, представленных в работе (Krzhizhanovskaya et al., 2023), наблюдаются при нагревании свыше 600°C. При 700 и 750°C в исследуемом стиллуэллите-(Ce) изотропное сжатие характерно для направлений, перпендикулярных оси c (рис. 7), тогда как М. Krzhizhanovskaya с соавторами (2023) сообщали о расширении вдоль оси c . Согласно (Krzhizhanovskaya et al., 2023), деформация структуры вдоль этого направления простирается бесконечных цепочек (параллельно оси винтовой оси) всегда положительная со слабо выраженной областью отрицательного теплового расширения в перпендикулярном направлении между 600 и 750°C. В нашем эксперименте указанное температурное сжатие начинается при температуре ≈ 400 –450°C, усиливается при 550°C и не прекращается до 750°C, сопровождаясь постепенным ослаблением процесса расширения вдоль c (см. рис. 7).

Настоящее исследование и работы, посвященные изучению минералов указанных структурных групп, дают ясное представление о том, что проявление тепловых характеристик зависит от условий нагрева. Различия в результатах двух проведенных исследований стиллуэллита-(Ce), возможно, могут быть обусловлены небольшими различиями в химическом составе изучаемых образцов, а также в

условиях проведения и обработки данных эксперимента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты изучения термоупругого поведения порошкообразных образцов исследуемых ридмерджерита и стиллуэллита-(Ce) из щелочных пород массива Дара-й-Пиоз (Таджикистан) охарактеризованы и сопоставлены с ранее опубликованными данными. В результате выполненных высокотемпературных *in situ* экспериментов установлены коэффициенты тензоров теплового расширения (α_{ij}) исследуемых образцов минералов в зависимости от температуры. Обе фазы, ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce), имеют относительно низкие значения параметров теплового расширения по сравнению с общими данными по полевым шпатам и боросиликатам, представленными в литературе. Специфика охарактеризованного высокотемпературного поведения основана на уникальных особенностях химического состава изученных соединений (в частности, состава каркасных и внекаркасных катионных позиций) и их кристаллических структур. Ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce) содержат уникальные компоненты, такие как редкоземельные элементы или редкие металлы, а сами по себе кристаллические структуры боросиликатов являются уникальными, так как образуют сложные трехмерные сетки, в которых Si- и В-полиэдры соединены между собой. Эти структуры обладают

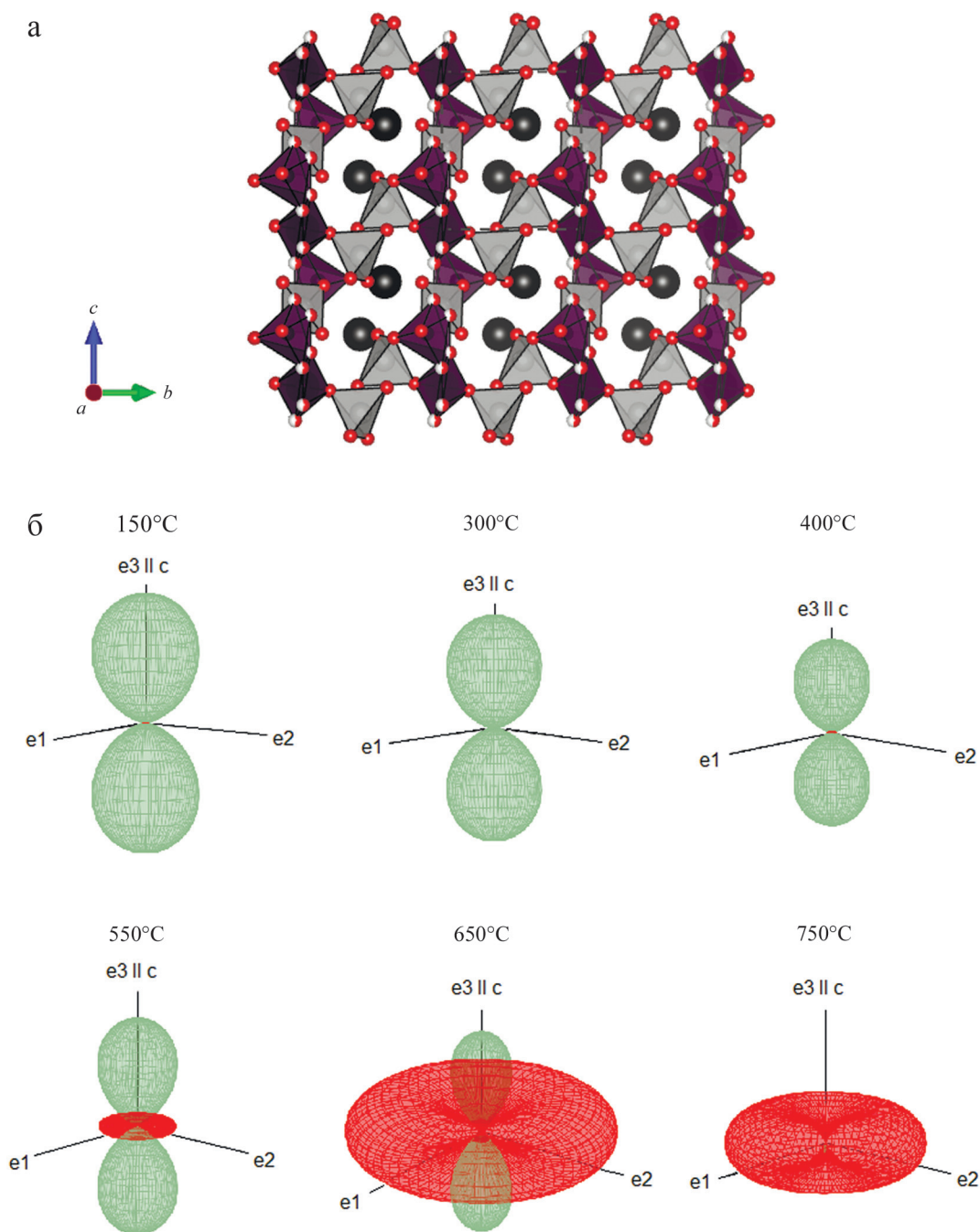


Рис. 7. Кристаллическая структура стиллуэллита-(Ce) (Burns et al., 1993) в проекции вдоль оси a (а) и ориентировка фигуры тензоров термического расширения/сжатия относительно этой проекции (б).

Fig. 7. Crystal structure of stillwellite-(Ce) (Burns et al., 1993) in projection along the a -axis (a) and the orientation of the thermal expansion/compression tensor figure relative to this projection (б).

высокой степенью химической и термической стабильностью. Полученные результаты дополняют имеющиеся данные о термическом поведении ридмерджерита и стиллуэллита-(Ce) в условиях вы-

соких температур, а также могут быть важны для применения этих материалов в различных областях, включая электронику и разработку новых термохимически стабильных материалов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Дусматов В.Д., Ефимов А.Ф., Семенов Е.И. (1963) Первые находки стилвеллита в СССР. *Докл. Акад. наук СССР*, **153**(4), 913-915.
- Дусматов В.Д., Попова Н.А., Кабанова Л.К. (1967) О первой находке ридмерджерита в СССР. *Докл. Акад. наук Тадж. ССР*, **10**(10), 51-53.
- Кржижановская М.Г., Бубнова Р.С., Филатов С.К. (2014) Кристаллография и высокотемпературная кристаллохимия безводных боросиликатов щелочных и щелочноземельных металлов. *Журн. структурн. химии*, **55**, S163-S177.
- Файзиев А.Р. (2016) Сравнительная минералогическая характеристика щелочных массивов Дункельдык и Драи-Пиёз (Таджикистан). *Зап. Рос. минералог. об-ва*, **145**(2), 20-29.
- Хомяков А.П., Проценко Е.Г. (1974) Находка стилвеллита в щелочных пегматитах Сынырского массива. *Новые данные о минералах СССР*, **23**, 229-230.
- Хомяков А.П., Рогачев Д.Л. (1991) Сирлезит и ридмерджерит из Ловозерского щелочного массива. *Изв. Акад. наук СССР. Сер. геол.*, (11), 149-152.
- Angel R.J., Ross N.L., Zhao J., Sochalski-Kolbus L., Krüger H., Schmidt B.C. (2013) Structural controls on the anisotropy of tetrahedral frameworks: the example of monoclinic feldspars. *Europ. J. Miner.*, **25**(4), 597-614.
- Appleman D.E., Clark J.R. (1965) Crystal structure of reedmergnerite, a boron albite, and its relation to feldspar crystal chemistry. *Amer. Miner.: J. Earth Planet. Mat.*, **50**(11-12), 1827-1850.
- Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. (1997) Structural aspects of the 530°C phase transition in LaBGeO₅. *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 3503-3519.
- Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. (1998) Structures and phase transitions of PrBGeO₅ in the temperature range 20–800°C. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 9975-9989.
- Belokoneva E.L., Shuvaeva V.A., Antipin M.Yu., Leonyuk N.I. (1996) Crystal structure of a high-temperature modification of LaBSiO₅, a synthetic analog of stillwellite. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **4**, 1097-1101.
- Brow R.K., Schmitt M.L. (2009) A survey of energy and environmental applications of glass. *J. Europ. Ceram. Soc.*, **29**(7), 1193-1201.
- Brown I.D. (1981) The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding. *Structure and Bonding in Crystals II*. (Eds M. O'Keeffe, A. Navrotsky). N. Y.: Academic Press, 356 p.
- Bruker AXS. (2008) Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 72 p.
- Burns P.C., Hawthorne F.C., MacDonald D.J., della Ventura G., Parodi G.C. (1993) The crystal structure of stillwellite. *Canad. Miner.*, **31**(1), 147-152.
- Clark J.R., Appleman D.E. (1960) Crystal structure refinement of reedmergnerite, the boron analog of albite. *Science*, **132**(3442), 1837-1838.
- Derkacheva E.S., Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S. (2017) Thermal behavior of reedmergnerite NaBSi₃O₈ and searlesite NaBSi₂O₅(OH)₂. *Glass Phys. Chem.*, **43**(5), 459-463.
- Downs R.T., Yang H., Hazen R.M., Finger L.W., Pre-witt C.T. (1999) Compressibility mechanisms of alkali feldspars: New data from reedmergnerite. *Amer. Miner.*, **84**(3), 333-340.
- Fleet M.E. (1992) Tetrahedral-site occupancies in reedmergnerite and synthetic boron albite (NaBSi₃O₈). *Amer. Miner.*, **77**, 76-84.
- Gatta G.D. (2010) Extreme deformation mechanisms in open-framework silicates at high-pressure: evidence of anomalous inter-tetrahedral angles. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **128**(1-3), 78-84.
- Grew E.S., Belakovskiy D.I., Fleet M.E., Yates M.G., McGee J.J., Marquez N. (1993) Reedmergnerite and associated minerals from peralkaline pegmatite, Dara-i-Pioz, southern Tien Shan, Tajikistan. *Europ. J. Miner.*, **5**, 971-984.
- Hackwell T.P., Angel R.J. (1992) The comparative compressibility of reedmergnerite, danburite and their aluminium analogues. *Europ. J. Mineral.*, **4**(6), 1221-1227.
- Hawthorne F.C., Burns P.C., Grice J.D. (1996) The crystal chemistry of boron. *Rev. Miner. Geochem.*, **33**(1), 41-115.
- Juwari H.K., White W.B. (2010) Luminescence of rare earth borosilicates with the stillwellite and related structures. *Mater. Lett.*, **64**(15), 1751-1754.
- Karthikeyani A., Sathriya N., Anbukumaran K. (2020) Photo luminescence studies of stillwellite type Eu³⁺, Ho³⁺, Er³⁺ co-doped lanthanum borosilicate up conversion luminescent materials for solar energy applications. *Mater. Today: Proceed.*, **23**, 123-130.
- Krzhizhanovskaya M.G., Kopylova Y.O., Obozova E.D., Zaleskii V.G., Lushnikov S.G., Gorelova L.A., Shilovskikh V.V., Ugolkov V.L., Britvin S.N., Pekov I.V. (2023) Thermal evolution of stillwellite, CeBSiO₅, a natural prototype for a family of NLO-active materials. *J. Solid State Chem.*, **318**, 123786.
- Krzhizhanovskaya M.G., Vereshchagin O.S., Kopylova Yu.O., Gorelova L.A., Pankin D.V., Yukhno V.A., Vlasenko N.S., Bocharov V.M., Britvin S.N. (2024) The structural origin and boundaries of thermal transitions in stillwellite-type LnBSiO₅. *Optic. Mater.*, **147**, 114651.
- Langreiter T., Kahlenberg V. (2015) TEV – a program for the determination of the thermal expansion tensor from diffraction data. *Crystals*, **5**, 143-153.
- Levinson A.A. (1966) A system of nomenclature for rare-earth minerals. *Amer. Miner.*, **51**, 152-158.
- Lotarev S.V., Lipatiev A.S., Lipateva T.O., Fedotov S.S., Naumov A.S., Moiseev I.A., Sigaev V.N. (2019) Ultrafast-laser vitrification of laser-written crystalline tracks in oxide glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **516**, 1-8.
- Lv P., Wang C., Svensson B., Yu Y., Wang T., Edén M. (2022) Impact of the cation field strength on physical properties and structures of alkali and alkaline-earth borosilicate glasses. *Ceram. Int.*, **48**(13), 18094-18107.
- McAndrew J., Scott T.R. (1955) Stillwellite, a new rare-earth mineral from Queensland. *Nature*, **176**, 509-510.
- Milton C., Axelrod J.M., Grimaldi F.S. (1955) New minerals, reedmergnerite (Na₂O·B₂O₃·6SiO₂) and eitelite (Na₂O·MgO·2CO₂) associated with leucosphenite, shortite, searlesite, and crocidolite in the Green River formation, Utah. *Amer. Miner.*, **40**, 326-327.
- Milton C., Chao E.C.T., Axelrod J.M., Grimaldi F.S. (1960) Reedmergnerite, NaBSi₃O₈, the boron analogue of albite, from the Green River formation, Utah. *Amer. Miner.*, **45**, 188-199.

- Neumann H., Bergstol S., Nilssen B. (1966) Stillwellite in the Langesundfjord nepheline syenite pegmatite dykes. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **46**, 327-334.
- Rahaman M.N., Day D.E., Bal B.S., Fu Q., Jung S.B., Bonewald L.F., Tomsia A.P. (2011) Bioactive glass in tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, **7**(6), 2355-2373.
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.
- Tostanoski N.J., Möncke D., Youngman R., Sundaram S.K. (2022) Structure-terahertz property relationship in sodium borosilicate glasses. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **14**(2), 288-306.
- Voronkov A.A., Pyatenko Y.A. (1967) X-ray diffraction study of the atomic structure of stillwellite $\text{CeBO}[\text{SiO}_4]$. *Sov. Phys. Cryst.*, **12**, 258-265.
- Zhang Z., Yuan X., Wang M., Zhou C., Tang Y., Chen X., Lin M., Cheng D. (2018) Alkaline-lacustrine deposition and paleoenvironmental evolution in Permian Fengcheng Formation at the Mahu sag, Junggar Basin, NW China. *Petrol. Explor. Dev.*, **45**, 1036-1049.
- Zhu S., Qin Y., Liu X., Wei C., Zhu X., Zhang W. (2017) Origin of dolomitic rocks in the lower Permian Fengcheng formation, Junggar Basin, China: evidence from petrology and geochemistry. *Miner. Petrol.*, **111**, 267-282.
- Angel R.J., Ross N.L., Zhao J., Sochalski-Kolbus L., Krüger H., Schmidt B.C. (2013) Structural controls on the anisotropy of tetrahedral frameworks: the example of monoclinic feldspars. *Europ. J. Miner.*, **25**(4), 597-614.
- Appleman D.E., Clark J.R. (1965) Crystal structure of reedmergnerite, a boron albite, and its relation to feldspar crystal chemistry. *Amer. Miner.: J. Earth Planet. Mat.*, **50**(11-12), 1827-1850.
- Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. (1997) Structural aspects of the 530°C phase transition in LaBGeO_5 . *J. Phys.: Condens. Matter*, **9**, 3503-3519.
- Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. (1998) Structures and phase transitions of PrBGeO_5 in the temperature range 20–800°C. *J. Phys.: Condens. Matter*, **10**, 9975-9989.
- Belokoneva E.L., Shuvaeva V.A., Antipin M.Yu., Leonyuk N.I. (1996) Crystal structure of a high-temperature modification of LaBSiO_5 , a synthetic analog of stillwellite. *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*, **4**, 1097-1101.
- Brow R.K., Schmitt M.L. (2009) A survey of energy and environmental applications of glass. *J. Europ. Ceram. Soc.*, **29**(7), 1193-1201.
- Brown I.D. (1981) The bond-valence method: an empirical approach to chemical structure and bonding. *Structure and Bonding in Crystals II*. (Eds M. O'Keeffe, A. Navrotsky). N. Y.: Academic Press, 356 p.
- Bruker AXS. (2008) Topas V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. – User's Manual, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 72 p.
- Burns P.C., Hawthorne F.C., MacDonald D.J., della Ventura G., Parodi G.C. (1993) The crystal structure of stillwellite. *Canad. Miner.*, **31**(1), 147-152.
- Clark J.R., Appleman D.E. (1960) Crystal structure refinement of reedmergnerite, the boron analog of albite. *Science*, **132**(3442), 1837-1838.
- Derkacheva E.S., Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S. (2017) Thermal behavior of reedmergnerite NaBSi_3O_8 and searlesite $\text{NaBSi}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$. *Glass Phys. Chem.*, **43**(5), 459-463.
- Downs R.T., Yang H., Hazen R.M., Finger L.W., Prewitt C.T. (1999) Compressibility mechanisms of alkali feldspars: New data from reedmergnerite. *Amer. Miner.*, **84**(3), 333-340.
- Dusmatov V.D., Efimov A.F., Semenov E.I. (1963) The first stillwellite finds in the USSR. *Dokl. Akad. Sci. SSSR*, **153**(4), 913-915. (In Russ.)
- Dusmatov V.D., Popova H.A., Kabanova L.K. (1967) On the first discovery of ridmerjnerite in the USSR. *Dokl. Akad. Nauk Tadzh. SSSR*, **10**(10), 51-53. (In Russ.)
- Faiziev A.R. (2016) Comparative mineralogical characteristics of the Dunkeldyk and Dry Piez alkaline massifs (Tajikistan). *Zap. Ross. Mineral. Obshchestva*, **145**(2), 20-29. (In Russ.)
- Fleet M.E. (1992) Tetrahedral-site occupancies in reedmergnerite and synthetic boron albite (NaBSi_3O_8). *Amer. Miner.*, **77**, 76-84.
- Gatta G.D. (2010) Extreme deformation mechanisms in open-framework silicates at high-pressure: evidence of anomalous inter-tetrahedral angles. *Micropor. Mesopor. Mater.*, **128**(1-3), 78-84.
- Grew E.S., Belakovskiy D.I., Fleet M.E., Yates M.G., McGee J.J., Marquez N. (1993) Reedmergnerite and associated minerals from peralkaline pegmatite, Dara-i-Pioz, southern Tien Shan, Tajikistan. *Europ. J. Miner.*, **5**, 971-984.
- Hackwell T.P., Angel R.J. (1992) The comparative compressibility of reedmergnerite, danburite and their aluminium analogues. *Europ. J. Mineral.*, **4**(6), 1221-1227.
- Hawthorne F.C., Burns P.C., Grice J.D. (1996) The crystal chemistry of boron. *Rev. Miner. Geochem.*, **33**(1), 41-115.
- Juwari H.K., White W.B. (2010) Luminescence of rare earth borosilicates with the stillwellite and related structures. *Mater. Lett.*, **64**(15), 1751-1754.
- Karthikeyani A., Sathriya N., Anbukumaran K. (2020) Photo luminescence studies of stillwellite type Eu^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} co-doped lanthanum borosilicate up conversion luminescent materials for solar energy applications. *Mater. Today: Proceed.*, **23**, 123-130.
- Khomyakov A.P., Proshchenko E.G. (1974) The discovery of stillwellite in alkaline pegmatites of the Synnyr massif. *Novye Dannye o Mineralakh SSSR*, **23**, 229-230. (In Russ.)
- Khomyakov A.P., Rogachev D.L. (1991) Syrlesite and ridmerjnerite from the Lovozero alkaline massif. *Izv. Akad. Nauk SSSR. Ser. geol.*, (11), 149-152. (In Russ.)
- Krzhizhanovskaya M.G., Bubnova R.S., Filatov S.K. (2014) Crystallography and high-temperature crystal chemistry of anhydrous borosilicates of alkaline and alkaline earth metals. *Zhurnal Strukt. Khimii*, **55**, 163-S177. (In Russ.)
- Krzhizhanovskaya M.G., Kopylova Y.O., Obozova E.D., Zalesskii V.G., Lushnikov S.G., Gorelova L.A., Shilovskikh V.V., Ugolkov V.L., Britvin S.N., Pekov I.V. (2023) Thermal evolution of stillwellite, CeBSiO_5 , a natural prototype for a family of NLO-active materials. *J. Solid State Chem.*, **318**, 123786.
- Krzhizhanovskaya M.G., Vereshchagin O.S., Kopylova Yu.O., Gorelova L.A., Pankin D.V., Yukhno V.A., Vlasenko N.S., Bocharov V.M., Britvin S.N. (2024) The structural origin and boundaries of thermal transitions in

- stillwellite-type LnBSiO_5 . *Optic. Mater.*, **147**, 114651.
- Langreiter T., Kahlenberg V. (2015) TEV – a program for the determination of the thermal expansion tensor from diffraction data. *Crystals*, **5**, 143-153.
- Levinson A.A. (1966) A system of nomenclature for rare-earth minerals. *Amer. Miner.*, **51**, 152-158.
- Lotarev S.V., Lipatiev A.S., Lipateva T.O., Fedotov S.S., Naumov A.S., Moiseev I.A., Sigaev V.N. (2019) Ultrafast-laser vitrification of laser-written crystalline tracks in oxide glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, **516**, 1-8.
- Lv P., Wang C., Stevensson B., Yu Y., Wang T., Edén M. (2022) Impact of the cation field strength on physical properties and structures of alkali and alkaline-earth borosilicate glasses. *Ceram. Int.*, **48**(13), 18094-18107.
- McAndrew J., Scott T.R. (1955) Stillwellite, a new rare-earth mineral from Queensland. *Nature*, **176**, 509-510.
- Milton C., Axelrod J.M., Grimaldi F.S. (1955) New minerals, reedmergnerite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) and eitelite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{CO}_2$) associated with leucosphenite, shortite, searlesite, and crocidolite in the Green River formation, Utah. *Amer. Miner.*, **40**, 326-327.
- Milton C., Chao E.C.T., Axelrod J.M., Grimaldi F.S. (1960) Reedmergnerite, NaBSi_3O_8 , the boron analogue of albite, from the Green River formation, Utah. *Amer. Miner.*, **45**, 188-199.
- Neumann H., Bergstol S., Nilssen B. (1966) Stillwellite in the Langesundfjord nepheline syenite pegmatite dykes. *Norsk Geologisk Tidsskrift*, **46**, 327-334.
- Rahaman M.N., Day D.E., Bal B.S., Fu Q., Jung S.B., Bonewald L.F., Tomsia A.P. (2011) Bioactive glass in tissue engineering. *Acta Biomaterialia*, **7**(6), 2355-2373.
- Shannon R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767.
- Tostanoski N.J., Möncke D., Youngman R., Sundaram S.K. (2022) Structure-terahertz property relationship in sodium borosilicate glasses. *Int. J. Appl. Glass Sci.*, **14**(2), 288-306.
- Voronkov A.A., Pyatenko Y.A. (1967) X-ray diffraction study of the atomic structure of stillwellite $\text{CeBO}[\text{SiO}_4]$. *Sov. Phys. Cryst.*, **12**, 258-265.
- Zhang Z., Yuan X., Wang M., Zhou C., Tang Y., Chen X., Lin M., Cheng D. (2018) Alkaline-lacustrine deposition and paleoenvironmental evolution in Permian Fengcheng Formation at the Mahu sag, Junggar Basin, NW China. *Petrol. Explor. Dev.*, **45**, 1036-1049.
- Zhu S., Qin Y., Liu X., Wei C., Zhu X., Zhang W. (2017) Origin of dolomitic rocks in the lower Permian Fengcheng formation, Junggar Basin, China: evidence from petrology and geochemistry. *Miner. Petrol.*, **111**, 267-282.

Термический метаморфизм металлической ассоциации в светлой литологии метеорита Челябинск LL5

Е. В. Брусницына¹, Р. Ф. Муфтахетдинова¹, Г. А. Яковлев^{1,2}, В. И. Гроховский¹

¹Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, e-mail: jeka_bru@list.ru

²Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15

Поступила в редакцию 30.12.2023 г., принята к печати 20.02.2024 г.

Объект исследований. Металлическая ассоциация в светлой литологии обыкновенного хондрита Челябинск (LL5). **Цель.** Исследование структуры камасита (α -Fe(Ni, Co)) и тэнита (γ -Fe(Ni, Co)) и выявление морфологических особенностей, возникающих в результате нагрева вещества хондрита. **Материалы и методы.** Образцы из неизменной светлой литологии метеорита Челябинск. Используются методы оптической микроскопии (Zeiss Axiovert 40 MAT) и сканирующей электронной микроскопии (FE-SEM SIGMA VP) с приставкой EDS для определения химического состава. **Результаты.** Исследуемые фрагменты разделены на три группы в зависимости от структурного состава: 1) металлические зерна с неизменной структурой, в тэните наблюдается зональное строение (тетратэнит, облачная зона); 2) металлические зерна со структурой тэнита, похожей на зональную; 3) фрагменты, в которых не обнаружены зерна с зональным строением, присутствуют мартенситоподобные структуры, сформировавшиеся при повторном нагреве. Структура металлической ассоциации в хондрите Челябинск сопоставлена со структурой металлической ассоциации, полученной в ранее проведенных экспериментах по нагреву в лабораторных условиях железного метеорита Сеймчан. Установлено, что при нагреве до температуры 400°C в течение 6 ч изменений в структуре зерен металла не происходит, при нагреве до 500 и 600°C в течение 6 ч начинаются процессы трансформации облачной зоны, полностью она исчезает при нагреве до 700°C в течение 6 ч. **Выводы.** Фрагменты светлой литологии обыкновенного хондрита Челябинск были нагреты неравномерно в результате импактного события в его космической истории. Наличие тетратэнита и облачной зоны в одном из фрагментов говорит о том, что данная область была нагрета не выше 400°C, некоторые области претерпели нагрев в диапазоне температур 500–600°C, а некоторые – были нагреты выше 700°C.

Ключевые слова: метеорит Челябинск, хондрит, камасит, тэнит, тетратэнит, облачная зона, плессит

Источник финансирования

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития УрФУ в соответствии с программой "Приоритет-2030". Е.В. Брусницына благодарит за поддержку Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, проект № FEUZ-2023-0014

Thermal metamorphism of metal assemblage in the light lithology of the Chelyabinsk LL5 meteorite

Evgeniya V. Brusnitsyna¹, Razilia F. Muftakhetdinova¹, Grigoriy A. Yakovlev^{1,2}, Victor I. Grokhovsky¹

¹B.N. Yeltsin Ural Federal University, 19 Mira st., Ekaterinburg 620002, Russia, e-mail: jeka_bru@list.ru

²A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia

Received 30.12.2023, accepted 20.02.2024

Research subject. Metal assemblage in the light lithology of the Chelyabinsk ordinary chondrite (LL5). **Aim.** The study of the structure of kamacite (α -Fe(Ni, Co)) and taenite (γ -Fe(Ni, Co)), as well as identification of the morphological features resulting from heating of chondrite matter. **Materials and methods.** Samples from the unaltered light lithology of the

Для цитирования: Брусницына Е.В., Муфтахетдинова Р.Ф., Яковлев Г.А., Гроховский В.И. (2024) Термический метаморфизм металлической ассоциации в светлой литологии метеорита Челябинск LL5. *Литосфера*, **24**(2), 341–346. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-341-346>

For citation: Brusnitsyna E.V., Muftakhetdinova R.F., Yakovlev G.A., Grokhovsky V.I. (2024) Thermal metamorphism of metal assemblage in the light lithology of the Chelyabinsk LL5 meteorite. *Lithosphere (Russia)*, **24**(2), 341–346. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-341-346>

© Е.В. Брусницына, Р.Ф. Муфтахетдинова, Г.А. Яковлев, В.И. Гроховский, 2024

Chelyabinsk meteorite. The chemical composition of the samples was studied using optical microscopy (Zeiss Axiovert 40 MAT) and scanning electron microscopy (FE-SEM ΣIGMA VP) with an EDS unit. *Results.* The studied fragments can be divided into three groups depending on their structural composition: 1) metal grains with an unchanged structure; a zonal structure is observed in taenite (tetrataenite, cloudy zone); 2) metal grains with a taenite structure similar to the zonal one; 3) fragments in which no grains with a zonal structure were found; martensite-like structures formed during reheating were present. The structure of metal assemblage in the Chelyabinsk chondrite is compared with the structure of metal assemblage obtained in previous experiments with the Seymchan iron meteorite. It was established that heating to a temperature of 400°C for 6 h causes no changes in the metal grain structure. Heating to temperatures of 500 and 600°C for 6 h initiates transformation processes of the cloudy zone, which disappears completely after heated to 700°C for 6 h. *Conclusions.* Fragments of the light lithology of the Chelyabinsk ordinary chondrite were heating unevenly as a result of an impact event in its cosmic history. The presence of tetrataenite and a cloudy zone in one of the fragments means that temperature in this area didn't exceed 400°C. Some areas underwent heating in the temperature range of 500–600°C and above 700°C.

Keywords: Chelyabinsk meteorite, chondrite, kamacite, taenite, tetrataenite, cloudy zone, plessite

Funding information

The research was funded by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (Ural Federal University Program of Development within the Priority-2030 Program). E.V. Brusnitsyna thanks the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation for project support No. FEUZ-2023-0014

ВВЕДЕНИЕ

Метеорит Челябинск LL5 S4 W0 классифицирован как обыкновенный хондрит, вещество которого состоит из нескольких визуально различных структурных зон – литологий: светлой, темной и ударно-расплавленной (Галимов и др., 2013; Grokhovsky et al., 2014; Badyukov et al., 2015). Зоны светлой литологии окружены зонами темной литологии, все они расположены в пределах импактного расплава. Такие зоны встречаются как в небольших индивидуальных фрагментах, так и сосуществуют в массивных образцах, поднятых со дна оз. Чебаркуль. Подобные зоны свидетельствуют о том, что в космической истории родительского тела происходили ударные события, возможно ставшие причиной частичного или полного изменения исходного вещества. Подробному изучению строения, минерального состава, возраста, геохимических и изотопных характеристик вещества метеорита Челябинск посвящено много работ (Берзин и др., 2013; Галимов и др., 2013; Анфилов и др., 2013; Ханчук и др., 2013; Степанов, Берзин, 2015). На основе экспериментов по ударному нагружению образца из светлой литологии метеорита Челябинск авторы работы (Grokhovsky et al., 2020) предложили модель формирования родительского тела метеороида Челябинск. Также ими установлено, что фрагменты со светлой литологией подверглись незначительным деформациям и нагреву и в большей степени соответствуют исходному веществу родительского тела. Для темной литологии степень термического метаморфизма определяется температурой плавления троилита, но для светлой литологии такие критерии не установлены.

Главными минералами обыкновенных хондритов являются оливин, ортопироксен, плагио-

клез, самородные металлы (сплавы железа и никеля, представленные камаситом α -Fe(Ni, Co), тэнитом γ -Fe(Ni, Co) и др.), троилит, графит (Маракушев, 1988). Основным индикатором того, что вещество обыкновенного хондрита до падения на Землю не подвергалось тепловому или ударному воздействию, служит наличие в структуре зерен тэнита с зональным строением (Брусницына и др., 2023). Такая структура формируется при чрезвычайно медленном охлаждении, порядка 1 К/млн лет (Yang et al., 1996). По границе зерна тэнита наблюдается светлая каемка тетратэнита (упорядоченная γ' -фаза FeNi). Содержание никеля в тетратэните колеблется от 48 до 50 мас. %. Рядом находится сильноотравляющаяся наноструктура – облачная зона (cloudy zone), которая состоит из высоконикелевых зерен упорядоченной фазы FeNi (тетратэнита) размером несколько сотен нанометров в матрице камасита. Содержание никеля снижается с удалением от края тетратэнита от 48 до 30 мас. % (Явнель, 1983). Структурные и морфологические особенности зерен тэнита и камасита могут отражать скорости охлаждения родительских тел метеоритов при температурах ниже 500°C. Облачная зона также может выступать в качестве индикатора температуры нагрева вещества до падения на Землю.

Ранее выполненные коллективом авторов эксперименты по нагреву палласита Сеймчан и обыкновенного хондрита Calama 009 показали (Brusnitsyna et al., 2023), что при нагреве при температурах 500 и 600°C начинаются процессы трансформации в структуре облачной зоны, а при нагреве до 700°C эта область полностью исчезает. Таким образом, целью данного исследования выступает изучение морфологических особенностей строения металлической ассоциации и выявление следов термического метаморфизма в светлой литологии метеорита Челябинск.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследований использовалось вещество метеорита Челябинск, собранного метеоритной экспедицией УрФУ. Восемь фрагментов со светлой литологией было отобрано и распилено. Поверхность образцов готовилась по стандартной методике, которая включает шлифовку, полировку и травление. В качестве травителя применялся 4%-й раствор азотной кислоты в спирте. Микроструктурные исследования особенностей металлической ассоциации проводились с помощью оптического инвертированного микроскопа Zeiss Axiovert 40 MAT и электронного микроскопа FE-SEM ΣIGMA VP. Для определения химического состава использовалась приставка EDS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Минеральный состав металлических зерен светлой литологии метеорита Челябинск характерен для обыкновенных хондритов и представлен камаситом, тэнитом, тетраэтитом и их механической смесью (Badyukov et al., 2015). Однако металлические зерна со структурой зонального тэнита, так называемым М-профилем, практически отсутствуют. После исследования образцов с помощью оптической микроскопии фрагменты были разделены на три группы (А, В и С) в зависимости от структурного состава зерен металла: 1) А1 – фрагмент с неизменной структурой тэнита и камасита; 2) В1 и В2 – фрагменты со структурой тэнита, похожего

на зональный; 3) С1, С2, С3, С4 и С5 – фрагменты, в которых не обнаружены высоконикелевые частицы со структурой зонального тэнита, присутствуют мартенситоподобные структуры.

Микроструктура металлических зерен в фрагменте А1 характерна для обыкновенных хондритов, каких-либо изменений не наблюдается. На рис. 1а представлено зерно тэнита с зональным строением. В данном образце присутствуют зональные высоконикелевые частицы с областями тетраэтитом (γ') и облачной зоной ($\gamma' + \alpha$). В этом же фрагменте ранее было обнаружено уникальное зерно тэнита (рис. 1б), имеющее зональную структуру и содержащее минерал хаксонит ($(\text{FeNi})_{23}\text{C}_6$). В центральной области данной частицы наблюдалась структура игольчатого мартенсита (α_2), которая образуется в земных железоникелевых сплавах в результате термической обработки и содержит углерод (Grokhovskiy et al., 2015; Brusnitsyna et al., 2018).

Во фрагментах второй группы присутствуют металлические зерна тэнита, структура которых при исследовании в оптическом микроскопе имеет схожее строение со структурой зонального тэнита (рис. 2а). После травления наблюдаются темная поликристаллическая центральная часть и светлая поликристаллическая каемка. При изучении данных частиц при более высоком разрешении с использованием электронного микроскопа в центральной части была обнаружена мелкозернистая структура плессита ($\alpha + \gamma$) с размером зерна несколько сотен нанометров. Облачная зона в исследуемых частицах отсутствует (рис. 2б). Содержание Ni по кра-

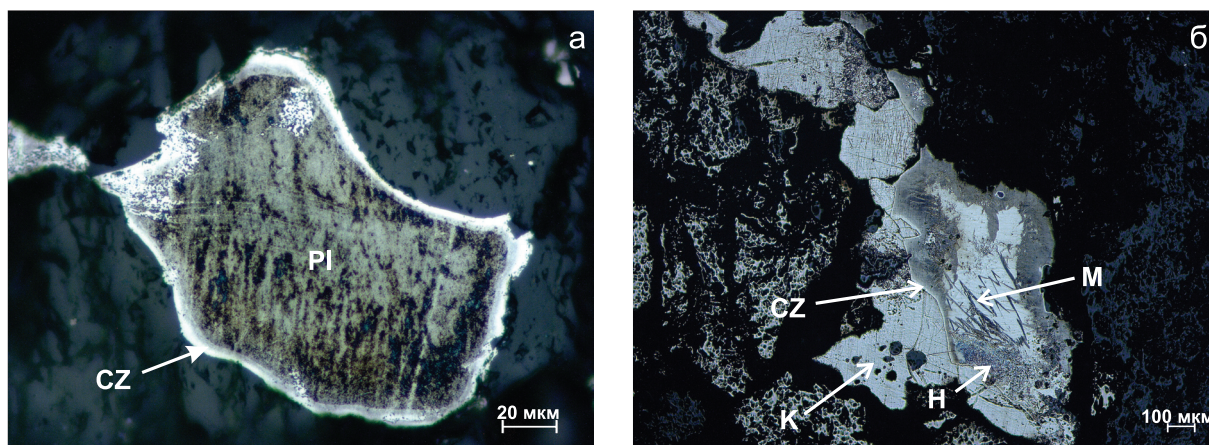


Рис. 1. Микроструктура зерен тэнита во фрагменте А1 со светлой литологией метеорита Челябинск.

а – зерно, имеющее строение зонального тэнита, светлая каемка – тетраэтит и облачная зона; б – зерно тэнита в ассоциации с камаситом, внутри которого обнаружен минерал хаксонит, в центральной области – игольчатый мартенсит. CZ – облачная зона, К – камасит, PI – плессит, Н – хаксонит, М – мартенсит.

Fig. 1. Microstructure of taenite grains in fragment A1 from the light lithology of the Chelyabinsk meteorite.

а – grain with the structure of zonal taenite, a light rim – tetraetaenite and a cloudy zone; б – grain of taenite in association with kamacite, within which the mineral haxonite was found, in the central region – acicular martensite. CZ – cloudy zone, K – kamacite, PI – plessite, H – haxonite, M – martensite.

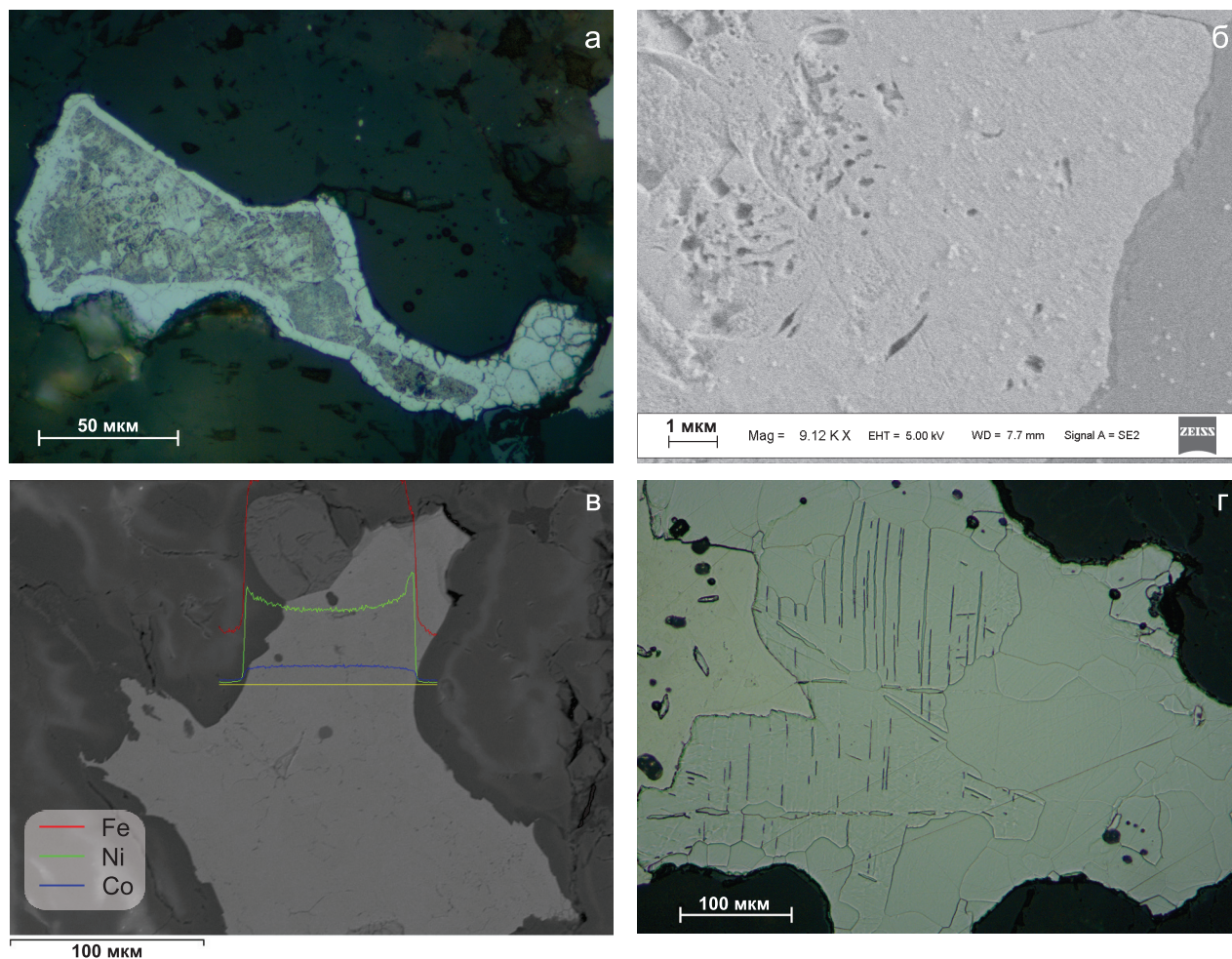


Рис. 2. Микроструктура фрагментов B1 и B2 светлой литологии метеорита Челябинск.

а – зерно тэнита, имеющее светлую поликристаллическую каемку, схожее с зерном зонального тэнита, фрагмент B2; б – электронная микрофотография, демонстрирующая отсутствие облачной зоны, фрагмент B2; в – линейное картирование, выполненное в зерне тэнита фрагмента B2; г – рост новой фазы с вытянутой столбчатой структурой в зерне камасита во фрагменте B1.

Fig. 2. Microstructure of fragments B1 and B2 of light lithology of the Chelyabinsk meteorite.

а – a taenite grain with a light polycrystalline rim, similar to a zonal taenite grain, fragment B2; б – electron micrograph showing the absence of cloudy zone, fragment B2; в – linear mapping performed in a taenite grain of fragment B2; г – growth of new phase with an elongated columnar structure in a kamacite grain in fragment B1.

ям изменяется от 45 до 50 мас. %, в центральной части – от 30 до 40 мас. %. Выполнено линейное картирование, которое показало небольшой градиент по Ni (рис. 2в). В зернах камасита фрагмента B1 обнаружены линии Неймана, которые указывают на ударно-индуцированную деформацию камасита. На рис. 2г представлено зерно камасита, в котором наблюдается рост новой фазы с вытянутой столбчатой структурой.

Исследования фрагментов третьей группы с помощью оптической микроскопии не выявили зерен тэнита с зональным строением. Высокониелевые металлические зерна фрагментов этой группы содержат различные по морфологии мартенситопод-

обные структуры, образовавшиеся в результате повторного нагрева (рис. 3а).

Также для всех фрагментов этой группы характерны частицы рекристаллизованного металла со структурой поликристаллического камасита. Кроме того, во фрагменте C5 имеется несколько металлических зерен с двойниками роста в тэните. Содержание Ni в таких однородных зернах тэнита составляет 35–39 мас. %. Двойники роста обычно выглядят как широкие полосы, ограниченные параллельными линиями, связанными с когерентными плоскостями {111}. Иногда эти микромасштабные двойники не связаны с границами зерен. Подобные двойники наблюдаются во многих сплавах с ГЦК-

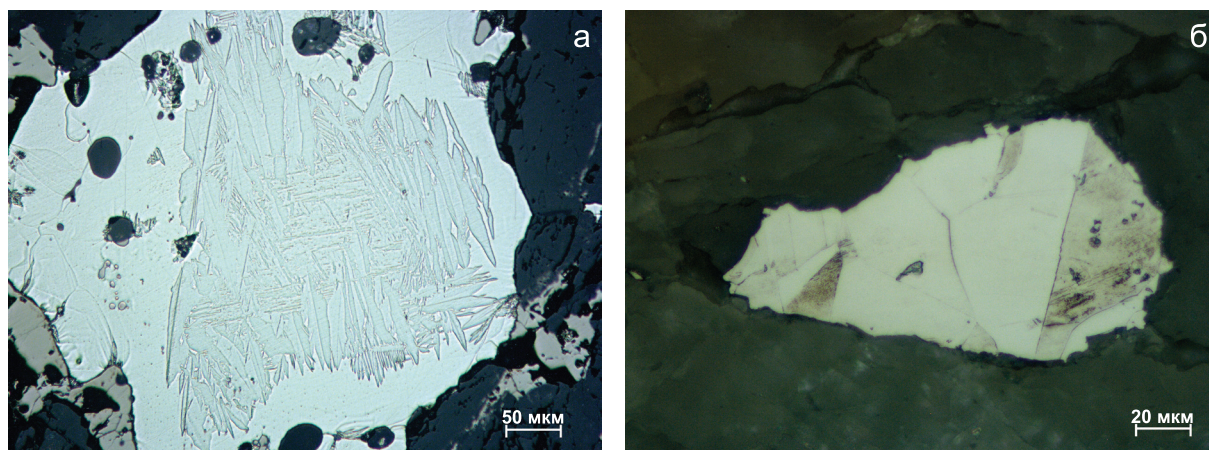


Рис. 3. Термический метаморфизм в зернах тэнита во фрагментах образцов из третьей группы.

а – мартенситоподобная структура в образце C2; б – двойники роста, фрагмент C5.

Fig. 3. Thermal metamorphism in taenite grains in fragments of samples from the third group.

а – martensite-like structure in sample C2; б – growth twins, fragment C5.

решеткой, а также в аустенитных сталях после длительного отжига (Шредер, Роуз, 1972).

Сопоставляя результаты исследования фрагментов со светлой литологией метеорита Челябинск с данными, полученными при нагреве палласита Сеймчан и обыкновенного хондрита Calama 009 (Brusnitsyna et al., 2023), можно сделать вывод, что металлическая ассоциация в светлой литологии, как и в темной литологии, подверглась термическому метаморфизму. При воздействии температур 500–600°C начинается рекристаллизация камасита. После отжига при температуре 700°C исчезает облачная зона и формируются мартенситоподобные структуры. Вероятно, и гомогенизация тэнита с образованием двойников может происходить при температурах выше 700°C.

ВЫВОДЫ

В результате работы проведен структурный анализ вещества метеорита Челябинск со светлой литологией и изучены особенности структуры, связанные с разной степенью нагрева. Фрагменты светлой литологии обыкновенного хондрита Челябинск были нагреты неравномерно в результате импактного события в его космической истории. Наличие тетратэнита и облачной зоны в одном из фрагментов говорит о том, что данная область была нагрета не выше 400°C, что, в свою очередь, свидетельствует о более примитивном (исходном) состоянии исследуемого вещества по сравнению с областями, которые претерпели нагрев в диапазоне температур 500–600°C, а некоторые – были нагреты выше 700°C. Полученный градиент структур можно объяснить массивностью родительского те-

ла метеороида, и разноотдаленностью областей вещества от источника ударного события.

Также проведен сравнительный анализ структур метеорита Челябинск со структурами метеоритов Сеймчан и Calama 009 после экспериментов по нагреву. Полученные данные сопоставимы между собой и свидетельствуют о том, что метеоритное вещество светлой литологии также подверглось термическому и/или ударному воздействию в космическом пространстве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Анфилов В.Н., Белогуб Е.В., Блинов И.А., Еремяшев В.Е., Кабанова Л.Я., Лебедева С.М., Лонцакова Г.Ф., Хворов П.В. (2013) Петрография, минералогия и строение метеорита Челябинск. *Литосфера*, (3), 118-129.
- Берзин С.В., Ерохин Ю.В., Иванов К.С., Хиллер В.В. (2013) Особенности минерального и геохимического состава метеорита Челябинск. *Литосфера*, (3), 89-105.
- Богомолов Е.С., Скублов С.Г., Марин Ю.Б., Степанов С.Ю., Антонов А.В., Галанкина О.Л. (2013) Sm-Nd возраст и геохимия минералов метеорита Челябинск. *Докл. АН*, 452(5), 548-553.
- Брусницына Е.В., Муфтахетдинова Р.Ф., Яковлев Г.А. (2023) Металлографическая оценка степени нагрева внеземного вещества. *Уральская школа молодых металловедов. Сб. ст. конф. XXII Уральской школы-семинара металловедов – молодых ученых.* (Под ред. А.А. Попова). Екатеринбург, Ажур, 152-156.
- Галимов Э.М., Колотов В.П., Назаров М.А., Костицын Ю.А., Кубракова И.В., Кононкова Н.Н., Рощина И.А., Алексеев В.А., Кашкаров Л.Л., Бадюков Д.Д., Севастьянов В.С. (2013) Результаты вещественного анализа метеорита Челябинск. *Геохимия*, 51(7), 580-598.

- Маракушев А.А. (1988) Петрология. М.: Изд-во Моск. ун-та, 311 с.
- Степанов С.Ю., Берзин С.В. (2015) Микроэлементный состав троилита, железа и никелистого железа метеорита Челябинск. *Литосфера*, (1), 98-108.
- Ханчук А.И., Гроховский В.И., Игнатьев А.В., Велицкая Т.А., Кияшко С.И. (2013) Первые данные изотопного состава кислорода, углерода и серы метеорита Челябинск. *Докл. АН*, **452**(3), 317-320.
- Шредер А., Роуз А. (1972) Металлография железа. Т. II. Структура сталей (с атласом микрофотографий). Пер. с англ. М.: Металлургия, 478 с.
- Явнель А.А. (1983) Упорядоченная структура FeNi в метеоритах и диаграмма состояния системы железо-никель. *Метеоритика*, **42**, 66-71.
- Badyukov D.D., Raitala J., Kostama P., Ignatiev A.V. (2015) Chelyabinsk Meteorite: Shock Metamorphism, Black Veins and Impact Melt Dikes, and the Hugoniot. *Petrology*, **23**, 103-115.
- Brusnitsyna E.V., Badekha K.A., Grokhovsky V.I., Muftakhetdinova R.F. (2018) Martensite morphology in different types of meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.*, **53**(S1), 6290.
- Brusnitsyna E.V., Muftakhetdinova R.F., Yakovlev G.A., Kiryakov A.N. (2023) Structural changes in the metallic particles of the Calama 009 ordinary chondrite after heating. *Meteorit. Planet. Sci.*, **58**(S1), 6251.
- Grokhovsky V.I., Brusnitsyna E.V., Yakovlev G.A. (2015) Haxonite in Chelyabinsk LL5 meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.*, **50**(S1), 5272.
- Grokhovsky V.I., Kohout T., Gritsevich M., Koneva E.V. (2014) Physical properties, structure and fracturing of the Chelyabinsk LL5 meteorite body. *Meteorit. Planet. Sci.*, **49**(S1), 5364.
- Grokhovsky V.I., Muftakhetdinova R.F., Yakovlev G.A., Brusnitsyna E.V., Petrova E.V. (2020) Post-impact metamorphism of the Chelyabinsk meteorite in shock experiment. *Planet. Space Sci.*, **192**, 105050.
- Yang C.-W., Williams D.B., Goldstein J.I. (1996) A revision of the Fe–Ni phase diagram at low temperature. *J. Phase Equilibria*, **17**, 522-531.
- the Chelyabinsk meteorite. *Lithosphere* (Russia), (3), 89-105. (In Russ.)
- Bogomolov E.S., Skublov S.G., Marin Yu.B., Stepanov S.Yu., Antonov A.V., Galankina O.L. (2013) Sm–Nd Age and Isotope Geochemistry of Minerals of the Chelyabinsk Meteorite. *Dokl. Earth. Sci.*, **452**(2), 1034-1038 (translated from *Dokl. AN*, **452**(5), 548-553).
- Brusnitsyna E.V., Badekha K.A., Grokhovsky V.I., Muftakhetdinova R.F. (2018) Martensite morphology in different types of meteorites. *Meteorit. Planet. Sci.*, **53**(S1), 6290.
- Brusnitsyna E.V., Muftakhetdinova R.F., Yakovlev G.A. (2023) Metallographic estimation of extraterrestrial matter heating degree. *Ural school for young metal scientists. Collection of articles from the conference of the XXII Ural School-Seminar of Metallurgists – Young Scientists*. (Ed. by A.A. Popov). Ekaterinburg, Azhur Publ., 152-156. (In Russ.)
- Brusnitsyna E.V., Muftakhetdinova R.F., Yakovlev G.A., Kiryakov A.N. (2023) Structural changes in the metallic particles of the Calama 009 ordinary chondrite after heating. *Meteorit. Planet. Sci.*, **58**(S1), 6251.
- Galimov E.M., Kolotov V.P., Nazarov M.A., Kostitsyn Yu.A., Kubrakova I.V., Kononkova N.N., Roshchina I.A., Alexeev V.A., Kashkarov L.L., Badyukov D.D., Sevast'yanov V.S. (2013) Analytical Results for the Material of the Chelyabinsk Meteorite. *Geochem. Int.*, **51**, 522-539 (translated from *Geokhimiya*, **51**(7), 580-598).
- Grokhovsky V.I., Brusnitsyna E.V., Yakovlev G.A. (2015) Haxonite in Chelyabinsk LL5 meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.*, **50**(S1), 5272.
- Grokhovsky V.I., Kohout T., Gritsevich M., Koneva E.V. (2014) Physical properties, structure and fracturing of the Chelyabinsk LL5 meteorite body. *Meteorit. Planet. Sci.*, **49**(S1), 5364.
- Grokhovsky V.I., Muftakhetdinova R.F., Yakovlev G.A., Brusnitsyna E.V., Petrova E.V. (2020) Post-impact metamorphism of the Chelyabinsk meteorite in shock experiment. *Planet. Space Sci.*, **192**, 105050.
- Khanchuk A.I., Grokhovsky V.I., Ignatiev A.V., Velivetskaya T.A., Kiyashko S.I. (2013) First data on the isotope composition of oxygen, carbon and sulfur of the Chelyabinsk meteorite. *Dokl. Earth. Sci.*, **452**(1), 967-970 (translated from *Dokl. AN*, **452**(3), 317-320).
- Marakushev A.A. (1988) Petrology. Moscow, Izd-vo Mosk. un-ta, 311 p. (In Russ.)
- Stepanov S.Yu., Berzin S.V. (2015) Trace element composition of troilite, iron and iron-nickel metall from meteorite Chelyabinsk. *Lithosphere* (Russia), (1), 98-108. (In Russ.)
- Yang C.-W., Williams D.B., Goldstein J.I. (1996) A revision of the Fe–Ni phase diagram at low temperature. *J. Phase Equilibria*, **17**, 522-531.
- Yavnel' A.A. (1983) Ordered structure of FeNi in meteorites and phase diagram of the iron-nickel system. *Meteoritika*, **42**, 66-71. (In Russ.)

REFERENCES

- Anfilogov V.N., Belogub E.V., Blinov I.A., Eremyashin V.E., Kabanova L.Ya., Lebedeva S.M., Lonshchakova G.F., Khvorov P.V. (2013) Petrography, mineralogy and structure of the Chelyabinsk meteorite. *Lithosphere* (Russia), (3), 118-129. (In Russ.)
- Badyukov D.D., Raitala J., Kostama P., Ignatiev A.V. (2015) Chelyabinsk Meteorite: Shock Metamorphism, Black Veins and Impact Melt Dikes, and the Hugoniot. *Petrology*, **23**, 103-115.
- Berzin S.V., Erokhin Yu.V., Ivanov K.S., Hiller V.V. (2013) Features of the mineral and geochemical composition of

Определение внутренней структурной неоднородности природного алмаза: методические аспекты использования конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света с анализом поляризации

Л. И. Богданова¹, Ю. В. Щапова¹, Л. Я. Сушанек¹, Е. А. Васильев², С. Л. Вотяков¹

¹Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: bogdanovalouisa@gmail.com

²Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, 199106, г. Санкт-Петербург, Васильевский остров, 21 линия, 2

Поступила в редакцию 08.04.2024 г., принята к печати 17.04.2024 г.

Цель. В работе представлено описание методических приемов исследования внутренней структурной неоднородности кристаллов природного алмаза, основанных на использовании конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света с анализом поляризации, в том числе с угловым разрешением, при высоком спектральном ($0.5\text{--}0.6\text{ см}^{-1}$) и пространственном (1 мкм) разрешении. **Результаты.** Параметры колебательной моды F_{2g} в алмазе (положение, ширина, интенсивность, форма, в том числе доля гауссова и лоренцева вкладов в уширение) определяются суперпозиционным влиянием ряда факторов, в числе которых тип и содержание структурных напряжений, деформаций, различных типов дефектов, а также ориентировка кристаллографических осей кристалла относительно направлений падающего и рассеянного лучей и направлений их электрических векторов поляризации. Реализованная аналитическая процедура включает в себя следующее: 1) анализ кристаллографической ориентировки образца в системе координат спектрометра 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 ($\approx 10^3$): унимодальности (уни-, бимодальные распределения), ширины распределений (от ≈ 0.1 до $\approx 0.6\text{ см}^{-1}$ для $\text{FWHM}_{\text{соед}}$ и от ≈ 0.04 до $\approx 0.6\text{ см}^{-1}$ для положения линии). Апробация методических приемов выполнена на примере двух синтетических CVD монокристаллов алмаза, допированных азотом и бором; возможность типизации природных образцов по статистическим характеристикам внутренней неоднородности рассмотрена на примере образцов из кимберлитовых трубок Якутии и из россыпей Западного Приуралья. **Выводы.** Отработан ряд методических приемов определения внутренней структурной неоднородности кристаллов природного алмаза, основанных на конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света с анализом поляризации, и показана возможность использования статистических характеристик неоднородности в качестве одного из типоморфных признаков коренного источника алмазов; предложенные диаграммы перспективно использовать для сопоставления и типизации образцов.

Ключевые слова: алмаз, комбинационное рассеяние света, спектроскопия, структурная неоднородность, типоморфизм

Источник финансирования

Работа выполнена в ЦКП “Геоаналитик” ИГТ УрО РАН в рамках государственного задания ИГТ УрО РАН, тема № 123011800012-9 (80%). Образцы для исследования из россыпей Западного Приуралья предоставлены Е.А. Васильевым в рамках выполнения работ по гранту РНФ 21-77-20026 (20%)

Для цитирования: Богданова Л.И., Щапова Ю.В., Сушанек Л.Я., Васильев Е.А., Вотяков С.Л. (2024) Определение внутренней структурной неоднородности природного алмаза: методические аспекты использования конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света с анализом поляризации. *Литосфера*, 24(2), 347–363. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-347-363>

For citation: Bogdanova L.I., Shchapova Yu.V., Sushanek L.Y., Vasiliev E.A., Votyakov S.L. (2024) Determination of the internal structural heterogeneity of natural diamond: Methodological aspects of using confocal Raman spectroscopy with polarization analysis. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 347–363. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-347-363>

© Л.И. Богданова, Ю.В. Щапова, Л.Я. Сушанек, Е.А. Васильев, С.Л. Вотяков, 2024

Determination of the internal structural heterogeneity of natural diamond: Methodological aspects of using confocal Raman spectroscopy with polarization analysis

Louisa I. Bogdanova¹, Yuliya V. Shchapova¹, Lev Y. Sushanek¹,
Evgenii A. Vasiliev², Sergey L. Votyakov¹

¹A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st.,
Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: bogdanovalouisa@gmail.com

²Empress Catherine II Saint Petersburg Mining University, 2 21st Line, Vasilyevsky Island,
Saint Petersburg 199106, Russia

Received 08.04.2024, accepted 17.04.2024

Aim. To describe a technique for studying the internal structural heterogeneity of natural diamond crystals, based on confocal Raman spectroscopy with polarization analysis, including angular resolution, at high spectral ($0.5\text{--}0.6\text{ cm}^{-1}$) and spatial ($1\text{ }\mu\text{m}$) resolution. **Results.** The parameters of the F_{2g} vibrational mode in diamond (position, width, intensity, shape, including the Gaussian and Lorentzian contributions to the broadening) are determined by the superposition influence of a number of factors, including the type and content of structural stresses, deformations, various types of defects, as well as orientation of crystallographic axes of the crystal relative to the directions of incident and scattered rays and the directions of their electric polarization vectors. The proposed analytical technique includes: (1) analysis of the crystallographic orientation of the sample in the spectrometer coordinate system and possible misorientations of its fragments with an error of $\approx 8\text{--}15^\circ$; (2) visualization of the distribution of structural stresses, deformations, twins, impurity defects and their associates based on sample surface mapping by spectral parameters of the F_{2g} vibration mode; (3) obtaining statistical characteristics of the internal structural heterogeneity of the samples based on diagrams of spectral parameter frequency with a statistically significant number ($\approx 10^3$): unimodality (uni-, bimodal distributions) and distribution dispersion (from ≈ 0.1 to $\approx 0.6\text{ cm}^{-1}$ for width and from ≈ 0.04 to $\approx 0.6\text{ cm}^{-1}$ for line position). The procedure was tested using two synthetic CVD diamond single crystals doped with nitrogen and boron. The possibility of typification of natural samples by statistical characteristics of internal heterogeneity is considered using the example of samples from kimberlite pipes of Yakutia and placers of the Western Cis-Urals. **Conclusions.** A method for determining the internal structural heterogeneity of natural diamond crystals based on confocal Raman spectroscopy with polarization analysis is proposed. The possibility of using statistical characteristics of heterogeneity as a typomorphic feature of the original diamond source is demonstrated. The proposed diagrams are promising for sample comparison and typification.

Keywords: diamond, Raman spectroscopy, structural heterogeneity, typomorphism

Funding information

The work was carried out using the “Geoanalitik” shared research facilities of the IGG UB RAS within the framework of the State Assignment of the IGG UB RAS No. 123011800012-9 (80%). Diamond samples from Western Ural deposits were provided by E.A. Vasiliev as part of the work under the RSF grant No. 21-77-20026 (20%)

Acknowledgements

The authors are grateful to D.A. Zedgenizov and N.V. Gubanov for providing samples from kimberlites and I.V. Klepikov for providing synthetic samples. The authors are grateful to G.B. Mikhalevskii for obtaining cathodoluminescent images of the samples and N.S. Chebykin for measuring the backscattered electron map for one crystal.

ВВЕДЕНИЕ

Внутренняя структурная неоднородность алмаза, вызванная неравномерным распределением примесей, дефектов, структурных напряжений и деформаций, может рассматриваться как один из индикаторов кристаллогенеза и последовательности постростовых изменений, как признак конституционных и популяционных особенностей кристаллов. Последнее особенно важно при сопоставлении кристаллов из различных алмазоносных объектов. Факт компактного унимодального распределения характеристик структурной неоднородности кристаллов алмаза в определенном геологическом объекте может рассматриваться как признак при-

уроченности к одному коренному источнику или россыпи ближнего сноса (Vasilev et al., 2019, 2023). В связи с этим развитие методов и подходов для характеристики внутреннего строения индивидуальных кристаллов представляется актуальным при поиске коренных источников алмаза, в том числе для района Западного Приуралья, в котором алмазы обнаружены в современных россыпях и туффицитовых телах. Обоснование степени идентичности (различия) кристаллов из этих источников – важная научно-практическая задача.

Природные алмазы характеризуются широким набором стабильных дефектов кристаллической структуры; данные их анализа методами инфракрасной и радиоспектроскопии, фото- и катодо-

люминесценции (КЛ) используются для типизации и классификации образцов (см., например, (Green et al., 2022)). Указанные методы эффективны для определения природы и оценки концентрации точечных дефектов в кристаллах, для визуализации их распределения. Однако перечисленные методы, как правило, не дают прямой информации о структуре кристаллической матрицы – степени ее разупорядочения, локальных напряжениях и деформациях на границах микрообластей с различной дефектностью, секторов роста, вблизи твердофазных включений, а также о локальных кристаллографических разориентировках, связанных с двойникованием и/или изменением условий кристаллизации.

Конфокальная поляризационная спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС) позволяет проводить анализ напряжений и деформаций различной природы, кристаллографических разориентировок, в том числе внутри кристалла, с пространственным разрешением ≈ 1 мкм. Метод характеризуется невысокой требовательностью к пробоподготовке, экспрессностью и возможностью совмещения с регистрацией спектров фотолюминесценции. Закономерности КРС чистого и допированного синтетического алмаза в виде моно-, поликристаллов, пленок, наноразмерных образований исследованы в большом количестве работ; вопросы связи структуры и спектроскопических свойств природного алмаза менее проработаны.

В идеальной структуре алмаза (*np.sp. Fd3m*) с двумя атомами углерода в элементарной ячейке спектр оптических колебаний представлен одной трижды вырожденной модой F_{2g} при ≈ 1332.2 см⁻¹, компонентами которой являются один продольный LO и два поперечных TO фонона. Положение, ширина, форма, расщепление моды F_{2g} , а также наличие дополнительных колебательных мод обусловлены влиянием целого ряда факторов, в числе которых структурные напряжения и дефекты, а также примесные дефекты и их ассоциаты.

Структурные напряжения. Положительные и отрицательные сдвиги спектральной линии F_{2g} отвечают соответственно деформациям сжатия и растяжения, вызванным внешними и внутренними напряжениями (Cerdeira et al., 1972; Grimsditch et al., 1978; Crisci et al., 2011; Di Liscia et al., 2013; Bensalah et al., 2016). При нарушении кубической симметрии за счет негидростатического сжатия может наблюдаться расщепление линии F_{2g} на компоненты – LO (синглет) и TO (дублет) (Stuart et al., 1993; Nugent, Prawer, 1998). Экспериментальное наблюдение данного эффекта зависит от геометрии эксперимента, в частности, в геометрии обратного рассеяния может быть зарегистрирован только синглетный пик (Von Kaenel et al., 1997). В (Grimsditch et al., 1978) с использованием поляризационной КР-спектроскопии показано линейное смещение $\delta\nu$ -спектральных линий и величины $\Delta\nu$ расще-

пления синглет-дублет от сжатия вдоль направлений [001] и [111], определены соответствующие коэффициенты $\Delta\nu_{(111)} = 0.22 \pm 0.02$ см⁻¹/кбар, $\Delta\nu_{(001)} = 0.073 \pm 0.010$ см⁻¹/кбар и, при гидростатическом сжатии, $\delta\nu_H = 0.32 \pm 0.02$ см⁻¹/кбар. Картирование кристалла по параметрам КРС позволяет визуализировать распределение напряжений в нем. В частности, в (Jasbeer et al., 2016) по данным картирования поверхности (001) синтетического CVD монокристалла алмаза обнаружен сдвиг спектральной линии до 0.7 см⁻¹ и распределение напряжений растяжения и сжатия до 0.86 ГПа, вытянутых вдоль направлений [010] и [100]. Полученные в (Grimsditch et al., 1978) калибровки широко используются для оценок остаточных напряжений в алмазе; для точных определений необходим учет кристаллографической ориентировки исследуемого фрагмента образца относительно направлений падающего и регистрируемого рассеянного луча и направлений их векторов поляризации (тем самым относительно лабораторной системы координат).

Поля напряжений вокруг фазовых включений, возникающие за счет несоответствия сжимаемости и термического расширения кристалла-хозяина и включения, изучались во многих работах (см., например, (Izraeli et al., 1999; Nasdala et al., 2003, 2005; Kagi et al., 2009; Crisci et al., 2011; Afanasiev et al., 2022)). В природном алмазе методом 2D- и 3D-картирования по положению линии F_{2g} в окрестности минеральных включений визуализированы области как пониженного, так и повышенного давления и отмечен сложный характер релаксации напряжения с расстоянием (Nasdala et al., 2003). Картирование по ширине FWHM спектральной линии в ряде случаев позволило выявить ростовую зональность алмаза, однако подчеркивается, что эта информация может быть искажена деформациями отдельных областей кристалла (Nasdala et al., 2005). Анизотропное поле напряжений с наличием радиальной и азимутальной составляющих установлено с помощью картирования по положению линии F_{2g} вокруг включения хромита в алмазе из кимберлитов Якутии (Afanasiev et al., 2022); анизотропия напряжения интерпретирована как вызванная несферической формой включения и различием сжимаемости алмаза по направлениям (111) и (001). Отметим, что в цитированной работе четко проявленная в КЛ-изображениях ростовая зональность алмаза, связанная с распределением примеси азота, методом КРС не наблюдалась. В (Izraeli et al., 1999; Kagi et al., 2009) остаточные напряжения вокруг минеральных включений оливина, хромита, определенные по смещению спектральной линии алмаза, использовались для оценки давления в момент образования алмаза-носителя.

Структурные дефекты (точечные вакансии, линейные дислокации, планарные границы двой-

ников, дефекты упаковки и др.) приводят как к возникновению новых спектральных линий, так и к изменению положения, ширины и формы F_{2g} моды в алмазе (Von Kaenel et al., 1997; Jasbeer et al., 2016; Ichikawa et al., 2020; Takeuchi et al., 2023). В (Ichikawa et al., 2020) картированием эпитаксиальной CVD-пленки алмаза по интенсивности, ширине и положению основного пика F_{2g} определены тип, плотность, пространственная локализация и направление дислокаций. В работе (Takeuchi et al., 2023) показано, что для картирования дислокаций могут быть использованы дополнительные дефектно-индуцированные низкоинтенсивные максимумы в области 200–1200 см^{-1} . В работе (Nugent, Prawer, 1998) с помощью поляризованной спектроскопии CVD-кристаллов алмаза установлено, что повышенные концентрации дефектов упаковки в секторах роста (111) приводят к деформациям растаивания (к сдвигу спектральной линии в низкочастотную область), тогда как секторы роста (100) с более совершенной структурой демонстрируют напряжения сжатия.

Примесные дефекты и их ассоциаты. Примесь азота в природном, легирующая примесь бора в синтетическом алмазе, примеси других элементов III группы (Бокий и др., 1986) вызывают локальные изменения плотности, постоянной решетки алмаза, концентрации носителей электрического заряда (Prawer, Nemanich, 2004; Srimongkon et al., 2016). В частности, в алмазе, легированном бором, спектр КРС наиболее чувствителен именно к концентрации носителей заряда, связанной с допированием, а не собственно концентрации примеси; это обусловлено физическим эффектом резонанса Фано – интерференции между дискретными фононами и континуумом примесных электронных состояний (Prawer, Nemanich, 2004). Экспериментально легирование алмаза бором проявляется в асимметрии спектральной линии F_{2g} , ее низкоэнергетическом сдвиге и уширении, а также появлении дополнительных линий в области $<1200 \text{ см}^{-1}$ с ростом концентрации бора (Blank et al., 2008; Srimongkon et al., 2016; Mortet et al., 2020). Отметим, что в (Mortet et al., 2020) обнаружена корреляция между количеством бора и плотностью дислокаций в секторах роста и сделан вывод о том, что неравномерность легирования бором при выращивании алмаза является основным фактором, влияющим на образование дефектов. При легировании азотом спектральная линия алмаза F_{2g} становится заметно шире, тогда как асимметрия уширения остается пренебрежимо малой; положение линии практически не изменяется; может также фиксироваться дополнительная мода колебаний при 1345.5 см^{-1} , локализованных на азотных дефектах (Hanzawa et al., 1996; Surovtsev et al., 1999; Surovtsev, Kupriyanov, 2017). В работе (Surovtsev, Kupriyanov, 2017) показано, что индуцированное примесными дефектами уши-

рение носит лоренцев характер и не зависит от температуры, причем величина уширения пропорциональна концентрации азотных центров; сдвиг спектральной линии не превышает $\approx 0.3 \text{ см}^{-1}$ для образца с содержанием азота 500 г/т, а его причиной является расширение решетки при замещении атомов углерода азотом (Lang et al., 1991). Таким образом, сложность анализа внутренней структурной неоднородности природного алмаза обусловлена суперпозиционным влиянием ряда факторов на положение, ширину, форму и расщепление спектра КРС.

В настоящей работе рассматриваются методические приемы использования конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света с анализом поляризации при высоком спектральном ($0.5\text{--}0.6 \text{ см}^{-1}$) и пространственном (1 мкм) разрешении для исследования и статистической характеристики структурной неоднородности кристаллов природного алмаза.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ОБРАЗЦЫ

Спектры КР регистрировались в геометрии обратного рассеяния на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution, оснащенный конфокальным микроскопом Olympus BX-FM, с использованием объективов $100\times/\text{NA} = 0.9$ и $50\times/\text{NA} = 0.7$ при значениях конфокальной диафрагмы 100 мкм. Возбуждение осуществлялось линейно поляризованным лазерным излучением с длиной волны 633 нм (He-Ne лазер). Регистрация проводилась через монохроматор Черни–Тернера с использованием дифракционной решетки 1800 штр/мм многоканальным кремниевым электрически охлаждаемым ПЗС-детектором. Регистрировались поляризованные спектры. Для анализа разориентировок измерялись угловые зависимости интенсивности рассеянного излучения от направления поляризации с использованием полуволновой пластины Thorlabs, RSP05/M, установленной на пути рассеянного излучения, с шагом 20° . Погрешность установок угла составляла $\approx 10^\circ$. Калибровка шкалы спектрометра осуществлялась по положению релеевской линии и (или) по эмиссионным линиям калибровочной неоновой лампы (Horiba) в диапазоне 340–1100 нм. Спектральное разрешение прибора при указанных условиях измерения составляло $\approx 0.5\text{--}0.6 \text{ см}^{-1}$ (Минералы-концентраторы d- и f-элементов..., 2020), пространственное латеральное разрешение $\approx 1\text{--}3 \text{ мкм}$, по глубине $\approx 2\text{--}6 \text{ мкм}$ в зависимости от объектива и конфокальной диафрагмы (Булатов и др., 2023). Измерение 2D-массивов спектров с поверхности кристаллов осуществлялось картированием полной площади образцов в точках регулярной сетки с расстоянием между точками $\approx 50\text{--}100 \text{ мкм}$ с помощью программируемого моторизованного столика; общее число аналитических точек

на образец составляло порядка 10^3 . Все измерения проводились при 300 К.

Монохромные обзорные КЛ-изображения и карты EBSD получены на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA LMS, оборудованном детектором дифракции отраженных электронов Oxford Instruments EBSD NordlysNano. КЛ-изображения получены при ускоряющем напряжении 20 кВ и эмиссионном токе 0.8 нА, EBSD-карты – при 25 кВ и 5 нА.

Исследованы кристаллы алмаза трех типов: 1) синтетические CVD-монокристаллы 52735_1-5 и C-23, допированные соответственно азотом и бором (концентрация не оценивалась), поверхность которых совпадала с кристаллографическими плоскостями [100] и [111] соответственно; 2) кристаллы Mir-2, Airh-25, Inter-66 из кимберлитовых трубок Якутии Мир, Айхал, Интернациональная и 3) кристаллы 10913, 20511 из россыпей Западного Приуралья. Типичные КЛ-изображения природных образцов приведены на рис. 1. Измерения спектров проводились на поверхности среза кристаллов, подвергнутых шлифовке и полировке.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ И ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ

Определение ориентировки кристаллографических осей анизотропных кристаллов. Выполнялось на основе измерения круговых диаграмм интенсивности рассеянного излучения относительно лабораторной системы координат (СК) с угловым разрешением поляризации аналогично работам (Mossbrucker, Grotjohn, 1996; Steele et al., 2016; Ramabadran, Roughani, 2018; Tesar et al., 2019; Zhong et al., 2021; Xu et al., 2021). Измеряли поля-

ризованные спектры; измерения угловой зависимости проводили дважды – при произвольном угле поляризации падающего излучения относительно кристаллографической СК и после поворота образца на 90° вокруг направления падающего излучения. После получения экспериментальных данных проводили расчет круговых диаграмм интенсивности при варьировании ориентировки кристаллографической СК относительно лабораторной и определяли углы Эйлера, поворот кристаллографической СК на которые обеспечивал наилучшее согласие эксперимента и расчета.

В основе расчетов лежит следующий алгоритм. Интенсивность рассеяния I в зависимости от направления векторов поляризации падающего $\vec{e}_i$ и рассеянного $\vec{e}_s$ излучения определяется тензором КРС $\mathbf{R}$ кристалла, зависящим от его симметрии (см., например, (Loudon, 2001)):

$$I(\vec{e}_i, \vec{e}_s) = I_0 \sum_{j=1}^3 |\vec{e}_i \cdot \mathbf{R} \cdot \vec{e}_s|^2, \quad (1)$$

где I_0 – константа, зависящая от экспериментальных параметров,

$$\mathbf{R}_j = \begin{bmatrix} R_{xx} & R_{xy} & R_{xz} \\ R_{yx} & R_{yy} & R_{yz} \\ R_{zx} & R_{zy} & R_{zz} \end{bmatrix}, \quad (2)$$

j – индекс, определяющий три направления поляризации фонона x , y и z ; колебания атомов в направлении z соответствуют продольным ЛО, в направлениях x , y – поперечным ТО фононам, z – направление падающего излучения.

В кубической структуре алмаза с двумя атомами в элементарной ячейке в кристаллографической

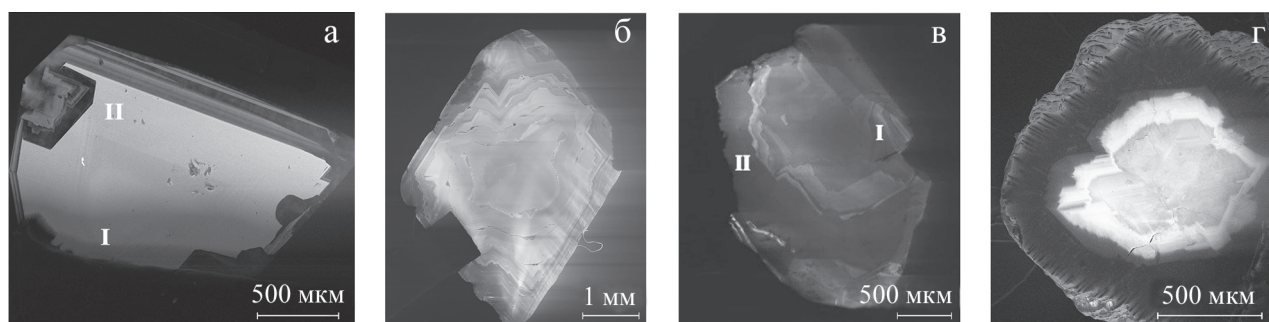


Рис. 1. Типичные КЛ-изображения образцов алмаза из кимберлитов Якутии (а, г) и россыпей Западного Приуралья (б, в).

а – Inter-66, б – 10913, в – 20511, г – Airh-25. I и II – обозначение разориентированных (по данным EBSD и КРС) зон образцов.

Fig. 1. Typical CL images of diamond samples from kimberlites of Yakutia (a, г) and placers of the Western Cis-Urals (б, в).

а – Inter-66, б – 10913, в – 20511, г – Airh-25. I and II – designation of disoriented (according to EBSD and Raman scattering) zones of the samples.

СК ($x = [100]$, $y = [010]$, $z = [001]$) тензор $\mathbf{R}$ в записывается в виде

$$\mathbf{R}_x = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix}, \mathbf{R}_y = \begin{bmatrix} 0 & 0 & d \\ 0 & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{bmatrix}, \mathbf{R}_z = \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \quad (3)$$

где d – ненулевые компоненты поляризуемости кристалла. В идеальной структуре алмаза $d_{LO} = d_{TO}$ и в его спектре КРС наблюдается одна трехкратно вырожденная мода F_{2g} при $\approx 1332 \text{ см}^{-1}$, связанная с колебаниями двух углеродных подрешеток относительно друг друга.

Для сопоставления с экспериментальными данными расчет круговых диаграмм интенсивности по формуле (1) производился в лабораторной СК (X, Y, Z), связанной со спектрометром. Направления падающего и рассеянного излучения в лабораторной СК сонаправлены с Z и $-Z$ соответственно. Направление поляризации падающего излучения $\vec{e}_i$ параллельно оси X , а после поворота образца на 90° вокруг направления падающего излучения становится параллельно оси Y . Направление поляризации регистрируемого рассеянного излучения $\vec{e}_s$ определяется углом поворота полуволнового фильтра. Значения углов ψ_s составляли от 0° до 360° , $\psi_i = 0^\circ, 90^\circ$.

Векторы $\vec{e}_i$ и $\vec{e}_s$ в ЛСК имеют следующий вид:

$$\vec{e}_i = \begin{bmatrix} \cos \psi_i \\ \sin \psi_i \\ 0 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \vec{e}_s = \begin{bmatrix} \cos \psi_s \\ \sin \psi_s \\ 0 \end{bmatrix}. \quad (4)$$

Для записи тензора $\mathbf{R}$ (формула 3) в лабораторной СК производится его преобразование с помощью матрицы поворота (формула 5), совмещающей кристаллографическую и лабораторную СК; применялись повороты Эйлера вида $Z - Y - Z$ (поворот кристаллографической СК вокруг оси z на угол α , затем вокруг оси y на угол β и далее вокруг оси z на угол γ):

$$\begin{bmatrix} \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma - \sin \alpha \sin \gamma & -\cos \alpha \cos \beta \sin \gamma - \sin \alpha \cos \gamma & \cos \alpha \cos \beta \\ \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma & \sin \alpha \cos \beta \sin \gamma + \cos \alpha \cos \gamma & \sin \alpha \sin \beta \\ \sin \beta \cos \gamma & \sin \beta \sin \gamma & \cos \beta \end{bmatrix}. \quad (5)$$

С учетом выражений (1–5) значение интенсивности I_s колебательной моды F_{2g} алмаза записывается в общем виде:

$$I_s = C_1(\alpha, \beta, \gamma, \psi_i) + C_2(\alpha, \beta, \gamma, \psi_i) \sin(2\psi_s) + C_3(\alpha, \beta, \gamma, \psi_i) \cos(2\psi_s), \quad (6)$$

где C_i – коэффициенты, зависящие от углов Эйлера; α, β, γ – между направлениями осей XYZ лабораторной СК и кристаллографическими осями кристалла huz ; ψ_i, ψ_s – углы между осью X лабораторной СК и направлениями поляризации падающего и рассеянного света соответственно.

Определение ориентировок поверхности монокристаллов алмаза обеспечивалось подгонкой рассчитанных угловых диаграмм интенсивности рассеяния (формула 6) к измеренным при варьировании значений углов α, β, γ . Расчеты проводились по авторской компьютерной программе в среде MATLAB, основанной на нелинейной минимизации $fmincon$ разницы расчетных и экспериментальных диаграмм (Богданова, Шапова, 2023).

Анализ вариаций положения и формы спектральной линии F_{2g} . По экспериментальным данным определялись положение максимума линии (p), ее ширина на половине высоты (FWHM), доля гауссова (g) и лоренцева ($1-g$) вкладов в уширение, интегральная интенсивность (A). Эти параметры составляли основу для анализа физической природы изменения спектров.

Значения p и FWHM находили с помощью аппроксимации контура спектральной линии функцией Фойгта $F_V(x)$ (программное обеспечение OriginPro, LabSpec). Аппроксимация функцией Фойгта обеспечивает хорошую подгонку формы спектра как в центральной части, так и на краях пика (Jain et al., 2018; Major et al., 2022), что особенно важно для анализа малых изменений колебательной моды алмаза в пределах одного монокристалла. Фиксация в расчете ширины гауссова вклада, определяемого в некоторых случаях только спектральным разрешением s прибора, позволяет рассчитать истинный (лоренцев) вклад в ширину линии. Неопределенность значений p и FWHM, найденных путем аппроксимации, зависела от соотношения сигнал/шум экспериментального спектра и составляла величину от ≈ 0.01 до $\approx 0.001 \text{ см}^{-1}$; в первом случае значения p и FWHM приведены с точностью до первого знака, во втором – до второго знака после запятой.

При обработке больших массивов спектральных данных для корректировки ширины линии на спектральное разрешение s прибора использовали приближенную формулу (Vácz, 2014):

$$\text{FWHM}_L \approx \text{FWHM}_V - \frac{\text{FWHM}_G^2}{0.9\text{FWHM}_V + 0.1\text{FWHM}_G}, \quad (9)$$

где полагали $\text{FWHM}_G = s$.

Значения доли гауссова (g) и лоренцева ($1-g$) вкладов в уширение оценивали подгонкой функцией псевдо-Фойгта:

$$F_{PV}(x) = gF_G(x) + (1-g)F_L(x). \quad (10)$$

Использование такой аппроксимации лишь незначительно отличается от подгонки по Фойгту (Jain et al., 2018; Major et al., 2022) и дает возможность независимой оценки доли гауссова вклада g , который в общем случае может быть связан не только с функцией пропускания спектрометра s , но и с неоднородным уширением спектральной линии образца.

Ранее в работах (Surovtsev, Kupriyanov, 2015, 2017) показано, что линия КРС при 50 К у низкопримесного (с концентрацией азота менее 1 г/т) низкодиффектного (плотность дислокаций 10^2 – 10^3 см $^{-2}$) синтетического НРНТ алмаза имеет лоренцеву форму, а гауссов вклад в ее уширение обусловлен влиянием только спектрального разрешения спектрометра. Последнее зависит от входных (выходных) щелей, значения конфокальной диафрагмы, дисперсии дифракционной решетки, длины волны регистрируемого излучения. Лоренцева (истинная) ширина линии КРС в алмазе, определяемая временем жизни фонона, составляет при 300 К величину 1.50–1.55 см $^{-1}$ (Surovtsev, Kupriyanov, 2015); указанное значение принято нами в качестве нижнего предела ширины линии и для природного алмаза.

Особенности аппроксимации колебательной моды F_{2g} при 300 К по Лоренцу, Фойгту и псевдо-Фойгту проанализированы нами на примере син-

тетического азотсодержащего образца 52735_1-5 (рис. 2). Установлено, что экспериментальный контур незначительно отличается от лоренцева. Аппроксимация по Фойгту с фиксацией гауссова уширения, равного спектральному разрешению прибора $s = 0.6$ см $^{-1}$, улучшает аппроксимацию: получено удовлетворительное согласие эксперимента и модели в интервале изменения интенсивности, составляющем почти ≈ 2.5 порядка, при значении ширины $FWHM_V = 1.83$ см $^{-1}$ и $w_L = 1.62$ см $^{-1}$. Наилучшая аппроксимация в интервале трех порядков интенсивности обеспечивается функцией псевдо-Фойгта при $FWHM_{PV} = 1.87$ см $^{-1}$ и гауссовом вкладе $g_G = 0.16$, который, очевидно, содержит как аппаратное уширение, так и незначительный температурный вклад. После корректировки на спектральное разрешение значение $FWHM_{corr}$ составляет 1.67 см $^{-1}$ и удовлетворительно согласуется с данными для азотсодержащих алмазов при 300 К (Surovtsev, Kupriyanov, 2017). При анализе спектров при-

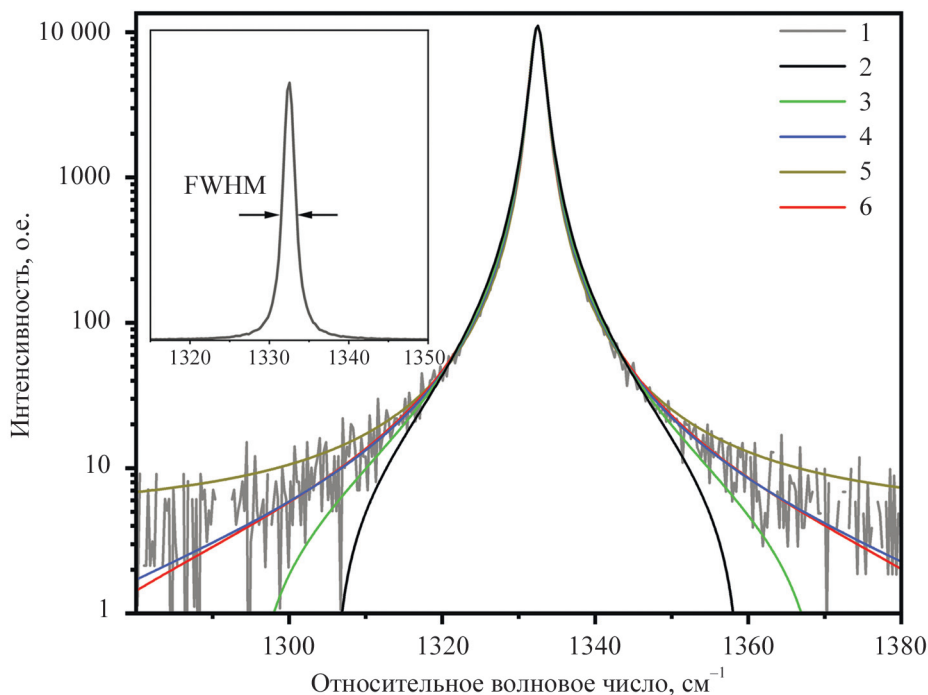


Рис. 2. Аппроксимация формы спектральной линии F_{2g} в синтетическом алмазе 52735_1-5 (1) различными функциями: контуром Лоренца ($FWHM_L = 1.77$ см $^{-1}$) (2), Фойгта (3–5: 3 – $FWHM_V = 1.83$ см $^{-1}$, $w_L = 1.62$ см $^{-1}$ при $w_G = \text{const} = 0.6$ см $^{-1}$; 4 – $FWHM_V = 1.92$ см $^{-1}$, $w_L = 1.37$ см $^{-1}$ при $w_G = \text{const} = 1.0$ см $^{-1}$; 5 – $FWHM_V = 1.87$ см $^{-1}$, $w_L = 1.51$ см $^{-1}$ при $w_G = \text{const} = 0.8$ см $^{-1}$), псевдо-Фойгта ($FWHM_{PV} = 1.87$ см $^{-1}$, $g_G = 0.16$, $FWHM_{corr} = 1.67$ см $^{-1}$ при $s = 0.6$ см $^{-1}$) (6).

Спектр показан в логарифмическом масштабе интенсивности, врезка – вид спектра в линейном масштабе.

Fig. 2. Approximation by different functions of the shape of the experimentally obtained spectral line F_{2g} (1) in synthetic diamond 52735_1-5 by the Lorentz function ($FWHM_L = 1.77$ см $^{-1}$) (2), by the Voigt function (3–5: 3 – $FWHM_V = 1.83$ см $^{-1}$, $w_L = 1.62$ см $^{-1}$ at $w_G = \text{const} = 0.6$ см $^{-1}$; 4 – $FWHM_V = 1.92$ см $^{-1}$, $w_L = 1.37$ см $^{-1}$ at $w_G = \text{const} = 1.0$ см $^{-1}$; 5 – $FWHM_V = 1.87$ см $^{-1}$, $w_L = 1.51$ см $^{-1}$ at $w_G = \text{const} = 0.8$ см $^{-1}$), by the pseudo-Voigt function ($FWHM_{PV} = 1.87$ см $^{-1}$, $g_G = 0.16$, $FWHM_{corr} = 1.67$ см $^{-1}$ at $s = 0.6$ см $^{-1}$) (6).

The spectrum and approximations are on a logarithmic scale in intensity. The inset shows the spectrum on a linear scale.

родных алмазов далее предполагается, что в образцах с $g_G > \approx 0.16$ могут присутствовать дополнительные факторы неоднородного уширения, связанные с несовершенством кристаллической структуры, в частности дефекты различной размерности, вариации плотности, неоднородное распределение напряжений. Отметим, что совместный анализ вариаций положения, ширины и гауссова вклада в уширение может дать информацию о физической природе структурных нарушений.

Визуализация структурной неоднородности природного алмаза. По параметрам спектров КРС нами выполнено поверхностное 2D-картирование кристаллов. Подобный методический прием эффективен при анализе распределения напряжений в кристаллах алмаза (см., например, (Nasdala et al., 2005; Feng et al., 2010; Di Liscia et al., 2013; Jasbeer et al., 2016)). Для получения статистической информации о кристалле в целом результаты представлены в виде диаграмм частоты встречаемости положения и ширины колебательной моды F_{2g} на его поверхности, что позволило рассчитать характеристики соответствующих распределений. Представляется, что подобные диаграммы перспективны при сопоставлении структурной неоднородности образцов и их типизации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение кристаллографической ориентировки образцов алмаза и внутренних разориентировок. Экспериментально полученные круговые диаграммы интенсивности КРС синтетических образцов 52735_1-5 и C23 от направления поляризации рассеянного излучения приведены на рис. 3а, б вместе с результатами подгоночных расчетов по соотношению (6). Наилучшее согласие эксперимента и расчета получено при углах ZYZ поворота Эйлера (13, 11, 38) и (80, 63, 28) соответственно. Полусные фигуры показаны на рис. 3в, г. Плоскости поверхности образцов близки к (100) и (111) соответственно (рис. 3д, е), что согласуется с данными их пробоподготовки. Погрешность определения ориентировки нормали к поверхности образцов составляла $\approx 8\text{--}15^\circ$, что близко по величине к погрешности установки угла $\psi_s \approx 10^\circ$ в процессе измерения. Таким образом, корректность процедуры определения ориентировок подтверждена на синтетических образцах, рассматриваемых как референсные.

Определение разориентировок природного образца проиллюстрировано на примере кристалла Inter-66, имеющего выраженную ориентационную зональность в виде зон I и II, зафиксированных по данным EBSD. Круговые диаграммы интенсивности КРС образца в зависимости от направления поляризации рассеянного излучения приведены на рис. 4а, б. Наилучшее согласие эксперимен-

та и расчета получено при углах ZYZ поворота Эйлера (87, 54.6, 77) и (35, 70, 65) в зонах I и II соответственно (рис. 4в). Взаимная разориентировка зон, найденная расчетом угла поворота, совмещающего эти две ориентации (пакет *mtex* в программе MATLAB), составила 60° . Это значение согласуется с разориентацией зон на 60° по данным EBSD (рис. 4г). Ориентационная зональность образца четко видна также на распределении интенсивности поляризованного спектра КР по поверхности кристалла (рис. 4д), однако картина при этом осложнена влиянием других эффектов (см. ниже). Тем не менее картирование по интенсивности поляризованного спектра может быть использовано для первичной экспрессной оценки наличия разориентировок. Отметим, что дефекты 60-градусных разориентировок типичны для алмаза, в котором, как и в других ГЦК-материалах, плоскости {111} являются плоскостями скольжения с перемещением в направлении $\langle 110 \rangle$. Плоскости {111} – это также плоскости двойникования, причем отражение в плоскости {111} эквивалентно повороту на 60° вокруг оси $\langle 111 \rangle$ (Howell et al., 2015). Двойникование, в том числе микродвойникование, в алмазе может происходить как во время роста, так и при деформациях (Christian, Mahajan, 1995; Tomlinson et al., 2011).

Из числа исследованных образцов кристалл 20511 тоже характеризуется наличием разориентировок. Для двух зон I и II рассчитанные значения углов Эйлера составили (32, 36, 11) и (74, 31, 53) соответственно. Рассчитанная разориентация зон – 80° . Разориентировка сопровождается контрастом как по интенсивности поляризованного КРС, так и по КЛ.

Таким образом, алгоритм измерения круговых диаграмм интенсивности КРС с угловым разрешением поляризации эффективен для определения разориентации фрагментов поверхности алмаза. Факт наличия разориентировок фрагментов поверхности алмаза может быть экспрессно выявлен картированием по интенсивности поляризованного спектра КРС.

Определение внутренней структурной неоднородности. Карты распределения параметров положения максимума линии p , измеренной ширины FWHM, доли гауссова вклада g в уширение спектральной линии по поверхности образцов представлены на рис. 5. Для синтетических кристаллов 52735_1-5 (см. рис. 5а–в) и C23 (см. рис. 5г–е) выявляется зональность, связанная с различием в секторах роста концентрации легирующего элемента N и B соответственно. С ростом концентрации азота положение линии практически не изменяется – $\approx 1332.4\text{--}1332.5\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 5а), однако четко проявлена зональность по ширине линии: наблюдается рост FWHM от ≈ 1.8 до 2.0 см^{-1} при переходе от бесцветной области 1 к окрашенной в желтый цвет

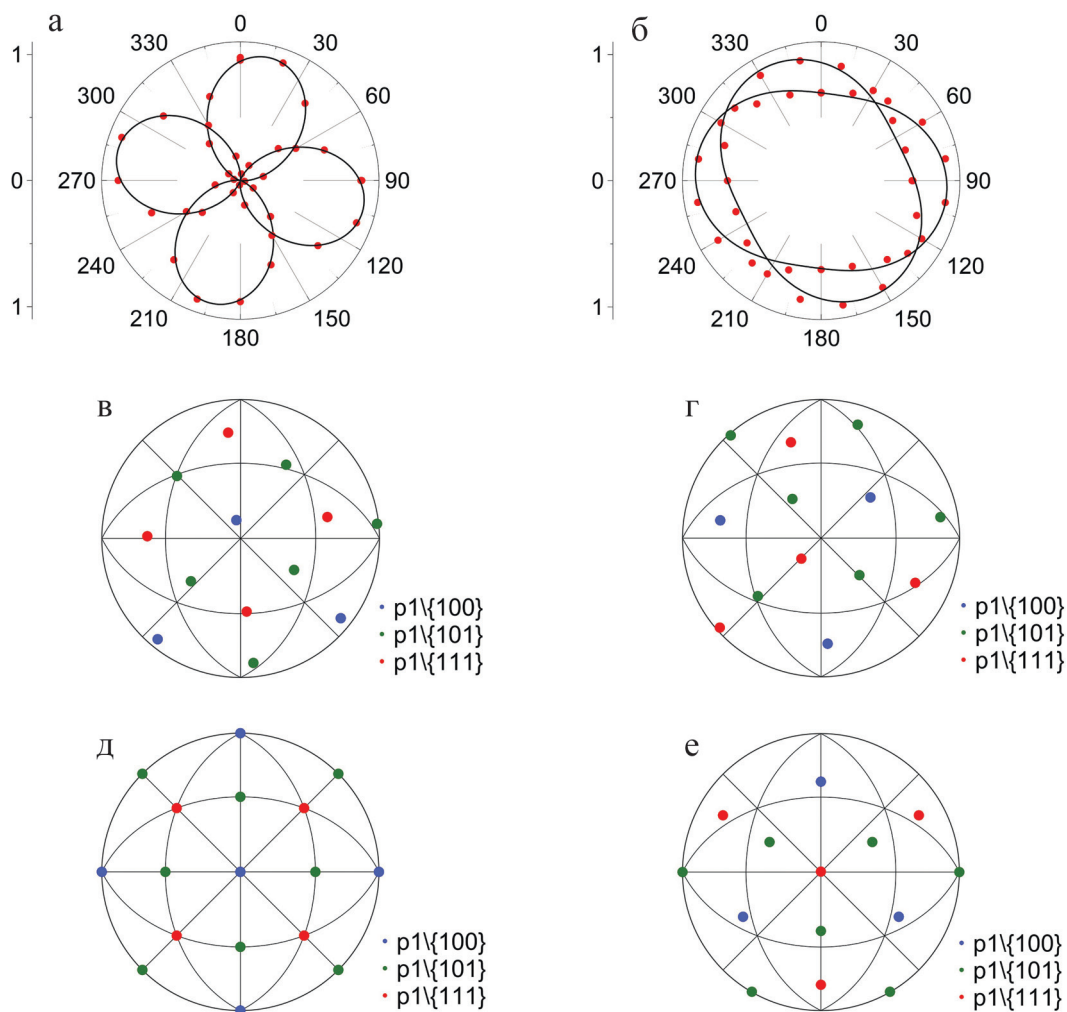


Рис. 3. Круговые диаграммы зависимости интенсивности колебательной моды F_{2g} от направления поляризации образцов 52735_1-5 (а) и C23 (б) (рассчитанные углы Эйлера (13, 11, 38) и (80, 63, 28)), полюсные фигуры, соответствующие углам Эйлера для образцов 52735_1-5 (в) и C23 (г), и их сопоставление с модельными фигурами для ориентировок (001) и (111) (д, е).

Здесь и на рис. 4: красные точки – эксперимент, линии – расчет.

Fig. 3. Circular diagrams of the dependence/function of the F_{2g} vibrational mode intensity on the polarization direction of the 52735_1-5 (a) and C23 (б) samples (calculated Euler angles (13, 11, 38) and (80, 63, 28)), pole figures corresponding to the Euler angles for the 52735_1-5 (в) and C23 (г) samples and their comparison with model figures for orientations (001) and (111) (д, е).

Hereinafter in Fig. 4: red dots – experiment, lines – calculation.

области 2 с повышенной концентрацией азота (см. рис. 5б). Этот результат согласуется с известными данными о линейной зависимости ширины колебательной моды от содержания азота (Surovtsev et al., 1999; Surovtsev, Kuprianov, 2017). При этом $g \approx 0.20$ (см. рис. 5в) в высокоазотной области 2 не превышает значений g в области 1, что подтверждает факт лоренцева уширения линии за счет индуцированного примесями уменьшения времени жизни фона, отмеченный в цитированных работах. Анализ формы линии показал небольшое снижение

гауссова вклада g высокоазотной области 2, что, вероятно, обусловлено снижением доли вклада спектрального разрешения $s = 0.6 \text{ cm}^{-1}$ в более широкую линию; этот факт не несет какой-либо структурной информации. В кристалле C23 с ростом концентрации бора обнаружены сдвиг максимума от 1333.0 до 1332.8 cm^{-1} (см. рис. 5г) с одновременным уширением линии, что согласуется с данными (Srimongkon et al., 2016; Mortet et al., 2020).

В кристалле Inter-66 (см. рис. 5ж–и) обнаружена зональность по всем трем параметрам спектров, а

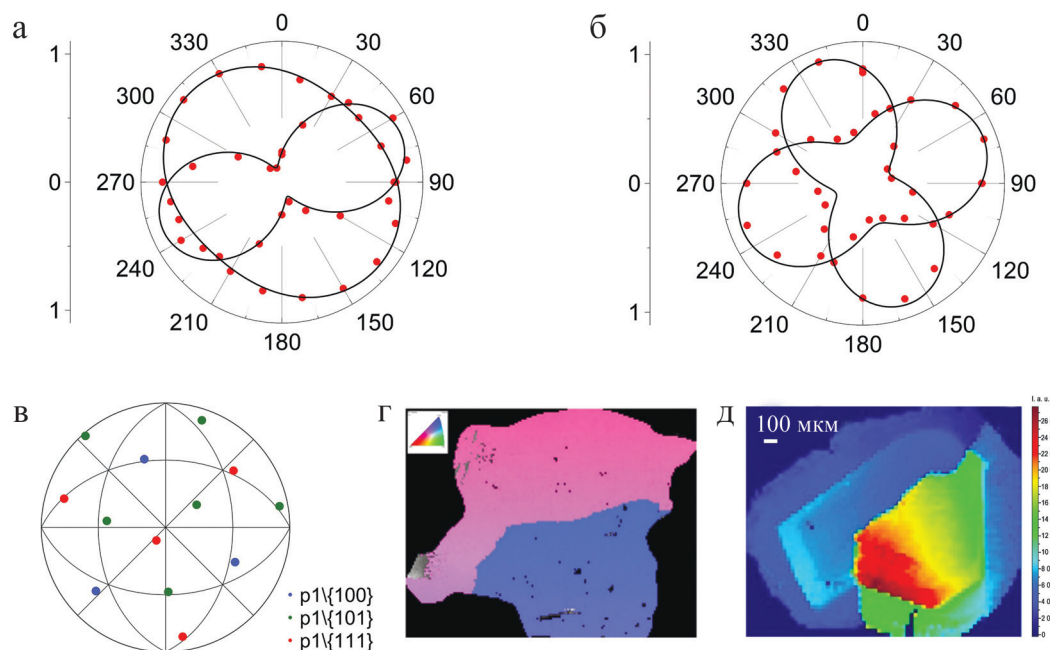


Рис. 4. Круговые диаграммы зависимости интенсивности колебательной моды F_{2g} от направления поляризации для зон I–II (а, б) образца Inter-66 (рассчитанные углы Эйлера (87, 54.6, 77) и (35, 70, 65) соответственно); полюсная фигура, соответствующая углам Эйлера в зоне I (в); карта EBSD центрального фрагмента поверхности образца (г; синий и розовый цвета – зоны I и II, разориентированные на 60° друг относительно друга); карта распределения интенсивности КРС моды F_{2g} в поляризованном спектре (д).

Fig. 4. Circular diagrams of the dependence of the F_{2g} vibrational mode intensity on the polarization direction for zones I–II (а, б) of the Inter-66 sample (calculated Euler angles (87, 54.6, 77) and (35, 70, 65), respectively); pole figure corresponding to the Euler angles in zone I (в); EBSD map of the central fragment of the sample surface (г; blue and pink colors are zones I and II disoriented by 60° relative to each other); map of the Raman scattering intensity distribution of the F_{2g} mode (д).

также по интенсивности поляризованного спектра (см. рис. 4д). Наиболее ярко зональность выражена на карте измеряемой ширины (см. рис. 5з), на которой определяются центральная область ($\text{FWHM} \approx 1.8\text{--}2.0 \text{ см}^{-1}$) и трехслойная “кайма” (тонкий внутренний слой $\approx 2.5 \text{ см}^{-1}$, промежуточный $\approx 3.7\text{--}4.5 \text{ см}^{-1}$, внешний $2.8\text{--}3.2 \text{ см}^{-1}$). Эти факты указывают на высокую степень совершенства кристаллической структуры центральной части, близкую или превосходящую таковую в синтетических образцах 52735_1-5 и C23. Распределение структурных (примесных) дефектов в кайме неоднородно с их наибольшей концентрацией в промежуточном слое. Вариации положения линии ($\rho \approx 1331.5\text{--}1332.2 \text{ см}^{-1}$) наблюдаются в центральной части кристалла (см. рис. 5ж); они свидетельствуют о сжатии вблизи каймы и двойниковой границы и растяжении вдали от границ кристалла. Оценка минимального значения соответствующего напряжения, по (Grimsditch et al., 1978), дает значение 0.7 ГПа. Низкие значения g в центральной части, внутренней и промежуточной каймах указывают на преимущественно лоренцев характер уширения линии и позволяют предполагать примесную природу де-

фектности. Напротив, во внешней кайме значения $g \approx 0.30\text{--}0.40$ значительно превышают аппаратный гауссов вклад и указывают на структурное разупорядочение.

Внутреннее строение кристалла Mir-2 (см. рис. 5к–м) в целом аналогично таковому для алмаза Inter-66. Центральная область ($\text{FWHM} \approx 2.3\text{--}3.2 \text{ см}^{-1}$) является менее дефектной, чем периферия ($\text{FWHM} \approx 3.2\text{--}4.2 \text{ см}^{-1}$). Разброс значений положения моды по кристаллу ($\approx 1332.3\text{--}1333.3 \text{ см}^{-1}$) указывает на наличие внутренних напряжений; гауссов вклад в уширение в области каймы ($g \approx 0.30\text{--}0.40$) превышает значение аппаратного уширения и свидетельствует о наличии структурных дефектов. Близкий характер распределения спектральных параметров обнаружен и в образце Airh-25 (см. рис. 5н–п), однако их вариации более значительны, что указывает на более высокую степень разупорядочения структуры.

Спектральные параметры кристалла 10913 (см. рис. 5р–т) демонстрируют концентрическую зональность как по ширине линии ($\text{FWHM} \approx 2.5\text{--}2.7 \text{ см}^{-1}$ в центре кристалла и в “кайме”, чередующиеся зоны с $\text{FWHM} \approx 2.3\text{--}2.4 \text{ см}^{-1}$ и $\approx 2.0\text{--}2.1 \text{ см}^{-1}$

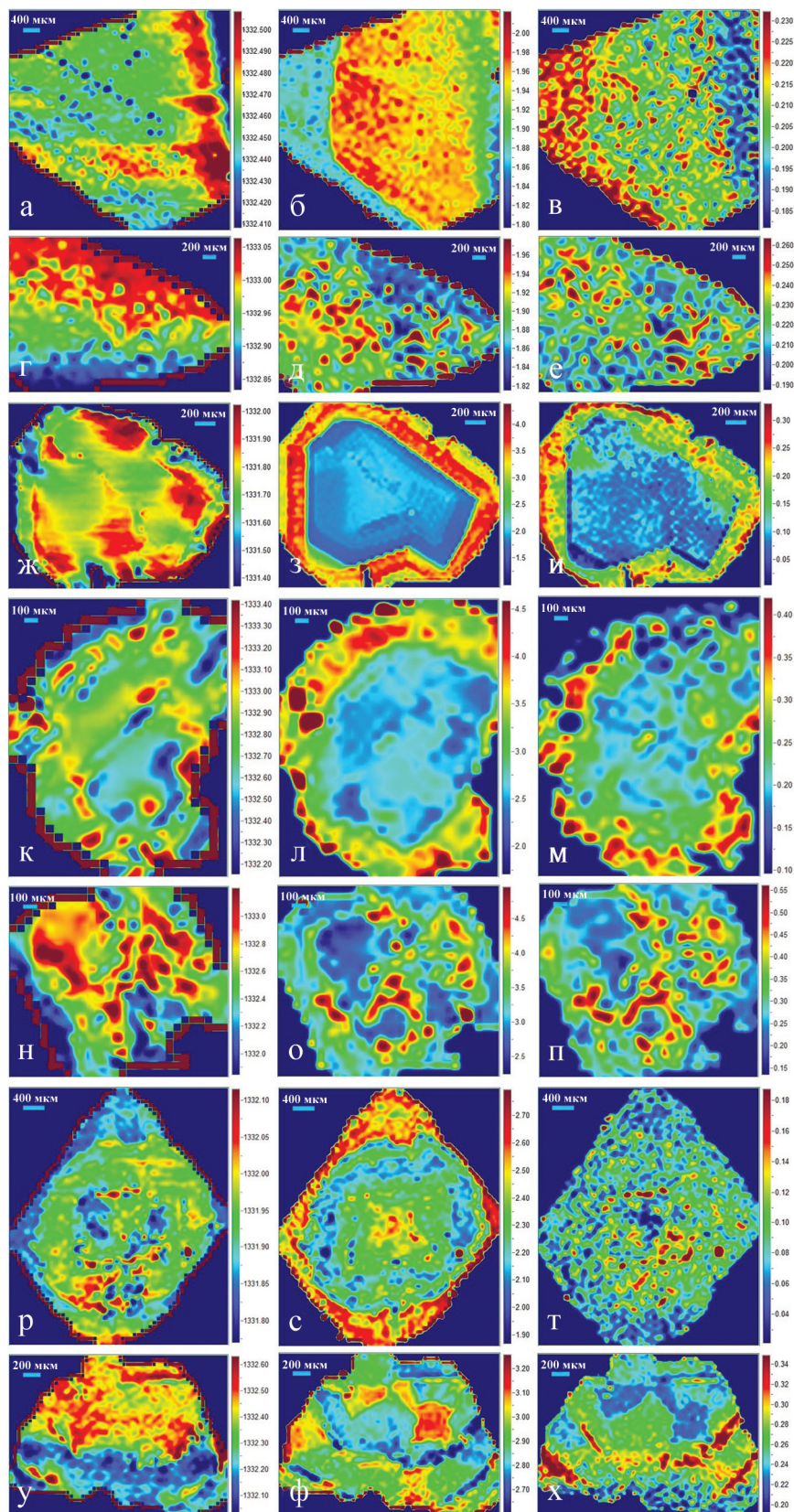


Рис. 5. Карты распределения спектральных параметров положения ρ , см^{-1} (а, г, ж, к, н, р, у), измеренной ширины FWHM, см^{-1} (б, д, з, л, о, с, ф) и значения гауссова вклада g , отн. ед., в уширение колебательной моды при $T = 300 \text{ K}$ (в, е, и, м, п, т, х) образцов 527351_5 (а–в), C-23 (г–е), Inter-66 (ж–и), Mir-2 (к–м), Airh-25 (н–п), 10913 (р–т), 20511 (у–х).

Fig. 5. Distribution maps of p , cm^{-1} , position (а, г, ж, к, н, р, у), measured FWHM, cm^{-1} , width (б, д, з, л, о, с, ф) and the Gaussian contribution g , a.u., to the broadening of the F_{2g} vibrational mode at $T = 300$ K (в, е, и, м, п, т, х) in diamond samples: 527351_5 (а–в), C-23 (г–е), Inter-66 (ж–и), Mir-2 (к–м), Airh-25 (н–п), 10913 (р–т), and 20511 (у–х).

от центра к “кайме”), так и по положению ($p \approx 1331.8\text{--}1332.1$ cm^{-1}). Значение параметра g уширения линии практически постоянно в пределах кристалла и не превышает гауссова аппаратного вклада. Можно предполагать, что структурная неоднородность данного кристалла обусловлена в основном неоднородным (концентрическим) распределением концентрации примесей, например азота, что также приводит к наличию полей структурных напряжений.

В кристалле 20511 (см. рис. 5у–х) обнаружена сложная внутренняя зональность, связанная как с разориентировкой зон I и II, так и с различием их напряженного состояния. Для зоны I характерны значения $p \approx 1332.1\text{--}1332.4$ cm^{-1} и $\text{FWHM} \approx 3$ cm^{-1} ,

тогда как для зоны II положение линии смещено в высокоэнергетическую область $\approx 1332.4\text{--}1332.7$ cm^{-1} . Ширина $\approx 2.7\text{--}3.1$ cm^{-1} и доля гауссова вклада в зоне II варьируются, причем рост FWHM сопровождается уменьшением g в пределах $\approx 0.22\text{--}0.26$ и наоборот. Последнее указывает на определяющую роль примесей, вызывающих лоренцево уширение. На границе зон I и II значение g достигает высоких значений $\approx 0.32\text{--}0.34$, что позволяет предполагать высокую концентрацию структурных дефектов.

Обобщенная диаграмма $p\text{--FWHM}_{\text{corr}}$ для спектральной линии F_{2g} в исследованных алмазах представлена на рис. 6. С учетом литературных данных, обзор которых приведен во введении, упрощен-

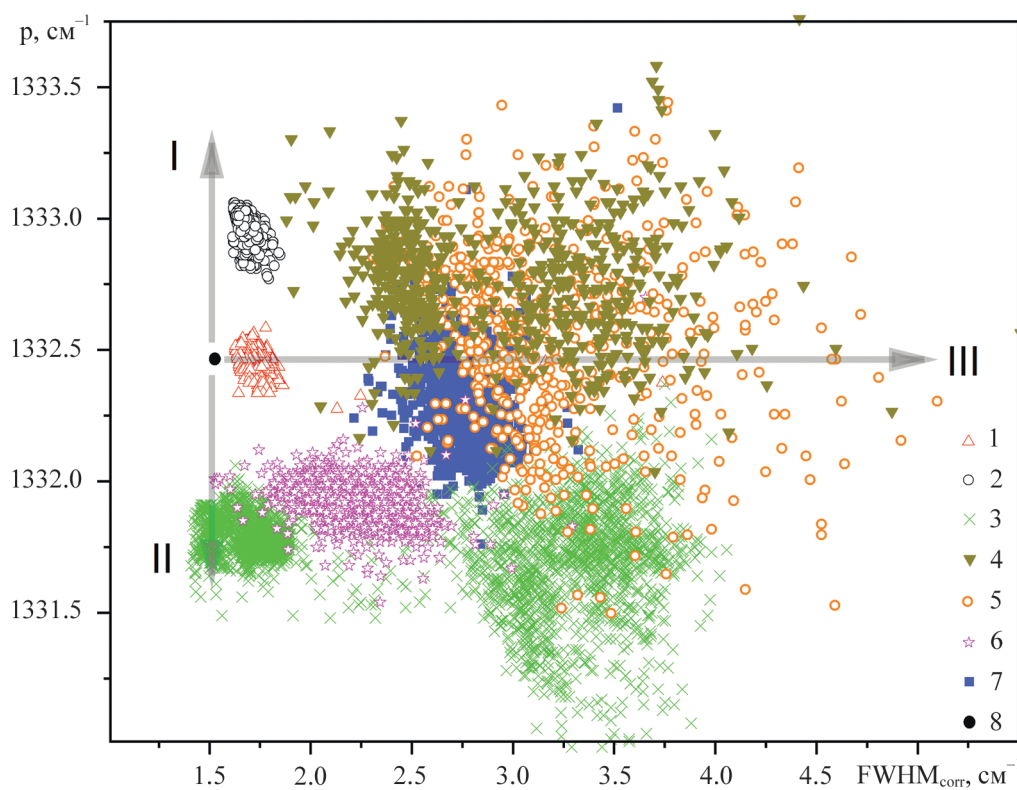


Рис. 6. Соотношение положения p и ширины $\text{FWHM}_{\text{corr}}$ колебательной моды F_{2g} алмаза.

1 – 52735, 2 – C-23, 3 – Inter-66, 4 – Mir-2, 5 – Airh-25, 6 – 10913, 7 – 20511, 8 – данные для низкопримесного низкодефектного синтетического НРПТ образца при $T = 300$ K в соответствии с (Surovtsev, Kupriyanov, 2015). Стрелки схематически показывают тренды уменьшения (I), увеличения (II) постоянной решетки и роста степени структурного беспорядка (III).

Fig. 6. Correlation of p position and $\text{FWHM}_{\text{corr}}$ width of the F_{2g} vibrational mode at $T = 300$ K in diamond samples.

1 – 52735, 2 – C-23, 3 – Inter-66, 4 – Mir-2, 5 – Airh-25, 6 – 10913, 7 – 20511, and 8 – low-impurity low-defect synthetic HPHT diamond according to (Surovtsev, Kupriyanov, 2015). Arrows correspond to the trends of decreasing/increasing lattice constant (I, II) and increasing the degree of structural disorder (III).

ная интерпретация экспериментальных результатов может быть выполнена в рамках трех трендов: уменьшения/увеличения (I, II) постоянной решетки и роста структурного разупорядочения (III) относительно низкопримесного низкодефектного синтетического НРНТ алмаза согласно данным (Surovtsev, Kupriyanov, 2015). Синтетические образцы и центральная зона образца Inter-66 из кимберлитов соответствуют трендам I и II, периферия кристалла Inter-66 и образцы Mir-2 и Airh-25 испытывают влияние всех трех трендов I–III, образцы из россыпей 10913 и 20511 занимают промежуточное положение.

Таким образом, распределения спектральных параметров по поверхности алмаза позволяют разделить исследованные образцы на группы, различающиеся по характеру внутренней структурной неоднородности. Учитывая большую статистику сбора спектральной информации с поверхности каждого образца, содержащую порядка 10^3 аналитических точек, и полный охват поверхности картированием, для этой цели можно использовать диаграммы

частоты встречаемости спектральных параметров (рис. 7). Для синтетических образцов характерны узкие унимодальные распределения $FWHM_{\text{corr}}$ и p , например, в образце 52735_1-5 их средние значения и ширина 2σ распределения составляют следующие величины: $FWHM_{\text{corr cp}} = 1.8 \text{ см}^{-1}$, $2\sigma_{FWHM} = 0.1 \text{ см}^{-1}$, $p_{\text{cp}} = 1332.5 \text{ см}^{-1}$, $2\sigma_p = 0.04 \text{ см}^{-1}$, для алмазов из кимберлитов – широкие, в том числе бимодальные, распределения с возможностью дискриминации зон, в частности, в образце Mir-2 две зоны 1 и 2 с $FWHM^{(1)}_{\text{corr cp}} = 2.5 \text{ см}^{-1}$, $2\sigma^{(1)}_{FWHM} = 0.2 \text{ см}^{-1}$, $FWHM^{(2)}_{\text{corr cp}} = 3.3 \text{ см}^{-1}$, $2\sigma^{(2)}_{FWHM} = 0.6 \text{ см}^{-1}$, $p^{(1,2)}_{\text{cp}} = 1332.8 \text{ см}^{-1}$, $2\sigma^{(1,2)}_p = 0.44 \text{ см}^{-1}$; в образцах из россыпей Западного Приуралья существенно более компактные распределения параметров, в частности, в обр. 10913 $FWHM_{\text{corr cp}} = 2.2 \text{ см}^{-1}$, $2\sigma = 0.4 \text{ см}^{-1}$, $p_{\text{cp}} = 1331.9 \text{ см}^{-1}$, $2\sigma_p = 0.14 \text{ см}^{-1}$. Статистические характеристики неоднородности могут применяться в качестве одного из типоморфных признаков коренного источника алмазов. Предложенные диаграммы перспективно использовать для сопоставления и типизации образцов.

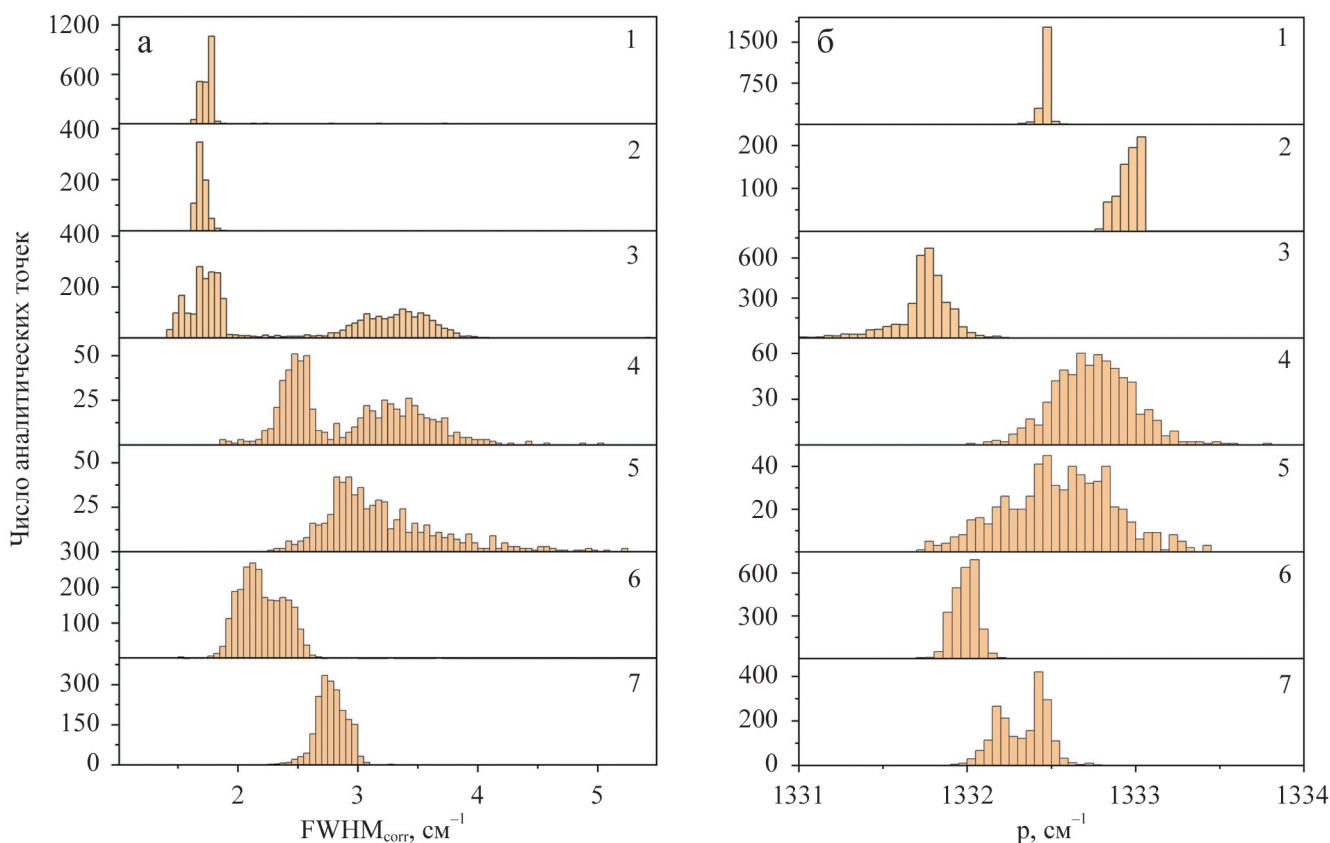


Рис. 7. Распределения ширины $FWHM_{\text{corr}}$ (а) и положения p (б) колебательной моды F_{2g} по поверхности образцов алмаза 52735_1-5 (1), C-23 (2), Inter-66 (3), Mir-2 (4), Airh-25 (5), 10913 (6), 20511 (7).

Fig. 7. Distributions of $FWHM_{\text{corr}}$ width (a) and p position (б) of the F_{2g} vibrational mode over the surface of diamond samples 52735_1-5 (1), C-23 (2), Inter-66 (3), Mir-2 (4), Airh-25 (5), 10913 (6) and 20511 (7).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлено описание отработанных методических приемов исследования внутренней структурной неоднородности кристаллов природного алмаза, основанных на конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света с анализом поляризации, в том числе с угловым разрешением, при высоком спектральном ($0.5\text{--}0.6\text{ см}^{-1}$) и пространственном (1 мкм) разрешении. Параметры колебательной моды F_{2g} в алмазе (положение, ширина, интенсивность, форма, в том числе доля гауссова и лоренцева вкладов в уширение) определяются суперпозиционным влиянием ряда факторов, в числе которых тип и содержание структурных напряжений, деформаций, различных типов дефектов, а также ориентировка кристаллографических осей кристалла относительно направлений падающего и рассеянного лучей и направлений их электрических векторов поляризации. Реализованная аналитическая процедура включает в себя следующее: 1) анализ кристаллографической ориентировки образца в системе координат спектрометра 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 ($\approx 10^3$): унимодальности (уни-, бимодальные распределения), ширины распределений (от ≈ 0.1 до $\approx 0.6\text{ см}^{-1}$ для $\text{FWHM}_{\text{сорт}}$ и от ≈ 0.04 до $\approx 0.6\text{ см}^{-1}$ для положения линии). Апробация методических приемов выполнена на примере двух синтетических CVD-монокристаллов алмаза, допированных азотом и бором; возможность типизации природных образцов по статистическим характеристикам внутренней неоднородности рассмотрена на примере образцов из кимберлитовых трубок Якутии и россыпей Западного Приуралья. Показана возможность применения статистических характеристик неоднородности в качестве типоморфного признака коренного источника алмазов; предложенные диаграммы перспективно использовать для сопоставления и типизации образцов.

Благодарности

Авторы благодарны Д.А. Зедгенизову, Н.В. Губанову за предоставление образцов из кимберлитов и И.В. Клепикову за предоставление синтетических образцов. Авторы благодарны Г.Б. Михалевскому за получение катодолуминесцентных изображений образцов и Н.С. Чебыкину за измерение карты обратно-рассеянных электронов одного из кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Богданова Л.И., Щапова Ю.В. (2023) Свидетельство о государственной регистрации программы № 2023668438 от 28 августа 2023 г., правообладатель Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук.
- Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Ключев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. (1986) Природные и синтетические алмазы. М.: Наука, 224 с.
- Булатов В.А., Щапова Ю.В., Замятин Д.А., Сушанек Л.Я., Каменецких А.С., Вотяков С.Л. (2023) Анализ химического состава и структуры пленок сложных оксидов микронной толщины методами электронно-зондового микроанализа и конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света (на примере пленки MgAl_2O_4 на SiO_2). *Журн. аналитич. химии*, **78**(12), 1106–1118. <https://doi.org/10.31857/S0044450223120034>
- Минералы-концентраторы d- и f-элементов: локальные спектроскопические и ЛА-ИСП-МС исследования состава, структуры и свойств, геохронологические приложения. (2020) (Ю.В. Щапова, С.Л. Вотяков, Д.А. Замятин, М.В. Червяковская, Е.А. Панкрушина. Под ред. С.Л. Вотякова). Новосибирск: Изд-во СО РАН, 424 с.
- Afanasiev V., Ugapeva S., Babich Y., Sonin V., Logvinova A., Yelisseyev A., Goryainov S., Agashev A., Ivanova O. (2022) Growth. Story of One Diamond: A Window to the Lithospheric Mantle. *Minerals*, **12**, 1048. <https://doi.org/10.3390/min12081048>
- Bensalah H., Stenger I., Sakr G., Barjon J., Bachelet R., Tal-laie A., Achard J., Vaissiere N., Lee K.H., Saada S., Arnault J.C. (2016) Mosaicity, dislocations and strain in heteroepitaxial diamond grown on iridium. *Diamond Relat. Mater.*, **66**, 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.04.006>
- Blank V.D., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Kuznetsov M.S., Mavrin B.N., Nosukhin S.A., Terentiev S.A. (2008) Raman scattering by defect-induced excitations in boron-doped diamond single crystals. *Diamond Relat. Mater.*, **17**, 1840–1843. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.07.004>
- Cerdeira F., Buchenauer C.J., Pollak F.H., Cardona M. (1972) Stress-induced shifts of first-order Raman frequencies of diamond-and zinc-blende-type semiconductors. *Phys. Rev. B*, **5**, 580–593. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.580>
- Crisci A., Baillet F., Mermoux M., Bogdan G., Nesládek M., Haenen K. (2011) Residual strain around grown-in defects in CVD diamond single crystals: A 2D and 3D Raman imaging study. *Phys. Status Solidi (A)*, **208**(9), 2038–2044. <https://doi.org/10.1002/pssa.201100039>
- Christian J.W., Mahajan S. (1995) Deformation twinning. *Progr. Mater. Sci.*, **39**, 1–157. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(94\)00007-7](https://doi.org/10.1016/0079-6425(94)00007-7)
- Di Liscia E.J., Álvarez F., Burgos E., Halac E.B., Huck H., Reinoso M. (2013) Stress Analysis on Single-Crystal Diamonds by Raman Spectroscopy 3D Mapping. *Mater. Sci. Appl.*, **4**, 191–197. <https://doi.org/10.4236/msa.2013.43023>

- Feng Z.B., Chayahara A., Mokuno Y., Yamada H., Shikata S. (2010) Raman spectra of a cross section of a large single crystal diamond synthesized by using microwave plasma CVD. *Diamond Relat. Mater.*, **19**, 171-173. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.10.002>
- Green B.L., Collins A.T., Breeding C.M. (2022) Diamond Spectroscopy, Defect Centers, Color, and Treatments. *Rev. Miner. Geochem.*, **88**, 637-688. <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2022.88.12>
- Grimsditch M.H., Anastassakis E., Cardona M. (1978) Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond. *Phys. Rev. B*, **18**, 901-904. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.901>
- Hanzawa H., Umemura N., Nisida Y., Kanda H., Okada M., Kobayashi M. (1996) Disorder effects of nitrogen impurities, irradiation-induced defects, and ^{13}C isotope composition on the Raman spectrum in synthetic Ib diamond. *Phys. Rev. B*, **54**, 3793-3799. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.3793>
- Howell D., Fisher D., Piazzolo S., Griffin W.L., Sibley S.J. (2015) Pink color in Type I diamonds: Is deformation twinning the cause? *Amer. Miner.*, **100**, 1518-1527. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5044>
- Ichikawa K., Shimaoka T., Kato Y., Koizumi S., Teraji T. (2020) Dislocations in chemical vapor deposition diamond layer detected by confocal Raman imaging. *J. Appl. Phys.*, **128**, 155302. <https://doi.org/10.1063/5.0021076>
- Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. (1999) Raman barometry of diamond formation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **173**, 351-360. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00235-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00235-6)
- Jain V., Biesinger M.C., Linford M.R. (2018) The Gaussian-Lorentzian Sum, Product, and Convolution (Voigt) Functions in the Context of Peak Fitting X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Narrow Scans. *Appl. Surf. Sci.*, **34**. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.190>
- Jasbeer H., Williams R.J., Kitzler O., McKay A., Sarang S., Lin J., Mildren R.P. (2016) Birefringence and piezo-Raman analysis of single crystal CVD diamond and effects on Raman laser performance. *J. Optic. Soc. Amer. B*, **33**(3), B56-B64. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.33.000B56>
- Kagi H., Otake S., Fukura S., Zedgenizov D.A. (2009) Raman spectroscopic estimation of depth of diamond origin: technical developments and the application. *Russ. Geol. Geophys.*, **50**, 1183-1187. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2009.11.016>
- Lang A.R., Moore M., Makepeace A.P.W., Wierzchowski W., Welbourn C.M. (1991) On the dilatation of synthetic type Ib diamond by substitutional nitrogen impurity. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*, **337**, 497-520. <https://doi.org/10.1098/rsta.1991.0135>
- Loudon R. (2001) The Raman Effect in Crystals. *Adv. Phys.*, **50**, 813-864.
- Major G., Fernandez V., Fairley N., Linford M. (2022) A detailed view of the Gaussian-Lorentzian sum and product functions and their comparison with the Voigt function. *Surf. Interf. Anal.*, **54**(3), 262-269. <https://doi.org/10.1002/sia.7050>
- Mortet V., Gregora I., Taylor A., Lambert N., Ashcheulov P., Gedeonova Z., Hubik P. (2020) New perspectives for heavily boron-doped diamond Raman spectrum analysis. *Carbon*, **168**, 319-327. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.075>
- Mossbrucker J., Grotjohn T.A. (1996) Determination of local crystal orientation of diamond using polarized Raman spectra. *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 1333-1343. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(96\)00547-X](https://doi.org/10.1016/0925-9635(96)00547-X)
- Nasdala L., Brenker F.E., Glinnemann J., Hofmeister W., Gasparik T., Harris J.W., Tachel T., Reese I. (2003) Spectroscopic 2D-tomography: Residual pressure and strain around mineral inclusions in diamonds. *Eur. J. Mineral.*, **15**, 931-935. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2003/0015-0931>
- Nasdala L., Hofmeister W., Harris J.W., Glinnemann J. (2005) Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps. *Amer. Miner.*, **90**, 745-748. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1690>
- Nugent K.W., Praver S. (1998) Confocal Raman strain mapping of isolated single CVD diamond crystals. *Diamond Relat. Mater.*, **7**(2-5), 215-221. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00212-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00212-4)
- Praver S., Nemanich R.J. (2004) Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**, 2537-2565. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1451>
- Ramabadran U., Roughani B. (2018) Intensity analysis of polarized Raman spectra for off axis single crystal silicon. *Mater. Sci. Eng.: B*, **230**, 31-42. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.040>
- Srimongkon K., Ohmagari S., Kato Y., Amornkitbamrung V., Shikata S. (2016) Boron inhomogeneity of HPHT-grown single-crystal diamond substrates: Confocal micro-Raman mapping investigations. *Diamond Relat. Mater.*, **63**, 21-25. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.09.014>
- Steele J.A., Puech P., Lewis R.A. (2016) Polarized Raman backscattering selection rules for (hhl)-oriented diamond- and zincblende-type crystals. *J. Appl. Phys.*, **120**(5), 055701. <https://doi.org/10.1063/1.4959824>
- Stuart S.-A., Praver S., Weiser P.S. (1993) Variation of the Raman diamond line shape with crystallographic orientation of isolated chemical-vapour-deposited diamond crystals. *Diamond Relat. Mater.*, **2**(5-7), 753-757. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(93\)90217-p](https://doi.org/10.1016/0925-9635(93)90217-p)
- Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N. (2015) Temperature dependence of the Raman line width in diamond: Revisited. *J. Raman Spectrosc.*, **46**, 171-176. <https://doi.org/10.1002/jrs.4604>
- Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N. (2017) Effect of Nitrogen Impurities on the Raman Line Width in Diamond. *Revisited Cryst.*, **7**, 239. <https://doi.org/10.3390/cryst7080239>
- Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N., Malinovsky V.K., Gusev V.A., Pal'yanov Y.N. (1999) Effect of nitrogen impurities on the Raman line width in diamonds. *J. Phys. Condens. Matter.*, **11**, 4767-4774. <https://doi.org/10.3390/cryst7080239>
- Takeuchi M., Yasuoka M., Ishii M., Ohtani N., Shikata S. (2023) Analysis of diamond dislocations by Raman polarization measurement. *Diamond Relat. Mater.*, **140**, 110510. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110510>
- Tesar K., Gregora I., Beresova P., Vanek P., Ondrejko-vic P., Hlinka J. (2019) Raman scattering yields cubic crystal grain orientation. *Sci. Rep.*, **9**, 9385. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45782-z>
- Tomlinson E.L., Howell D., Jones A.P., Frost D.J. (2011) Characteristics of HPHT diamond grown at sub-lithosphere conditions (10-20 GPa). *Diamond Relat. Mater.*, **20**, 11-17. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.10.002>
- Váci T. (2014) A new, simple approximation for the deconvolution of instrumental broadening in spectroscopic

- band profiles. *Appl. Spectrosc.*, **68**(11), 1274-8. <https://doi.org/10.1366/13-07275>
- Vasilev E.A., Klepikov I.V., Lukianova L.I. (2019) Comparison of Diamonds from the Rassolninskaya Depression and Modern Alluvial Placers of the Krasnovishersky District (Ural Region). *Geol. Ore Depos.*, **61**, 598-605. <https://doi.org/10.1134/S1075701519070134>
- Vasilev E.A., Kudriavtsev A.A., Klepikov I.V., Antonov A.V. (2023) Diversity of the Structure of Diamond Crystals and Aggregates: Electron Backscatter Diffraction Data. *Geol. Ore Depos.*, **65**, 743-753. <https://doi.org/10.1134/S1075701523070140>
- Vhareta M., Erasmus R.M., Comins J.D. (2020) Micro-Raman and X-ray diffraction stress analysis of residual stresses in fatigue loaded leached polycrystalline diamond discs. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **88**, 105176. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105176>
- Von Kaenel Y., Stiegler J., Michler J., Blank E. (1997) Stress distribution in heteroepitaxial chemical vapor deposited diamond films. *J. Appl. Phys.*, **81**(4), 1726-1736. <https://doi.org/10.1063/1.364006>
- Xu B., Mao N., Zhao Y., Tong L., Zhang J. (2021) Polarized Raman Spectroscopy for Determining Crystallographic Orientation of Low-Dimensional Materials. *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 7442-7452. <https://doi.org/10.1021/acs.jpclett.1c01889>
- Zhong X., Loges A., Roddatis V., John T. (2021) Measurement of crystallographic orientation of quartz crystal using Raman spectroscopy: application to entrapped inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01845-x>
- ## REFERENCES
- Afanasiev V., Ugapeva S., Babich Y., Sonin V., Logvinova A., Yelissev A., Goryainov S., Agashev A., Ivanova O. (2022) Growth. Story of One Diamond: A Window to the Lithospheric Mantle. *Minerals*, **12**, 1048. <https://doi.org/10.3390/min12081048>
- Bensalah H., Stenger I., Sakr G., Barjon J., Bachelet R., Tal-laie A., Achard J., Vaissiere N., Lee K.H., Saada S., Arnault J.C. (2016) Mosaicity, dislocations and strain in heteroepitaxial diamond grown on iridium. *Diamond Relat. Mater.*, **66**, 188-195. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2016.04.006>
- Blank V.D., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Kuznetsov M.S., Mavrin B.N., Nosukhin S.A., Terentiev S.A. (2008) Raman scattering by defect-induced excitations in boron-doped diamond single crystals. *Diamond Relat. Mater.*, **17**, 1840-1843. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2008.07.004>
- Bogdanova L.I., Shchapova Yu.V. (2023) Certificate of state registration of the program No. 2023668438 dated August 28, 2023, copyright holder A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS. (In Russ.)
- Bokii G.B., Bezrukov G.N., Klyuev Yu.A., Naletov A.M., Nepsha V.I. (1986) Natural and synthetic diamonds. Moscow, Nauka Publ., 224 p. (In Russ.)
- Bulatov V.A., Shchapova Yu.V., Zamyatin D.A., Sushanek L.Ya., Kamenetskikh A.S., Votyakov S.L. (2023) Analysis of the chemical composition and structure of films of micron-thick complex oxides by electron probe microanalysis and confocal Raman spectroscopy (using the example of MgAl_2O_4 film on SiO_2). *Zhurnal Anal. Khimii*, **78**(12), 1106-1118. (In Russ.) <https://doi.org/10.31857/S0044450223120034>
- Cerdeira F., Buchenauer C.J., Pollak F. H., Cardona M. (1972) Stress-induced shifts of first-order Raman frequencies of diamond-and zinc-blende-type semiconductors. *Phys. Rev. B*, **5**, 580-593. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.5.580>
- Crisci A., Baillet F., Mermoux M., Bogdan G., Nesládek M., Haenen K. (2011) Residual strain around grown-in defects in CVD diamond single crystals: A 2D and 3D Raman imaging study. *Phys. Status Solidi (A)*, **208**(9), 2038-2044. <https://doi.org/10.1002/pssa.201100039>
- Christian J.W., Mahajan S. (1995) Deformation twinning. *Progr. Mater. Sci.*, **39**, 1-157. [https://doi.org/10.1016/0079-6425\(94\)00007-7](https://doi.org/10.1016/0079-6425(94)00007-7)
- Di Liscia E.J., Álvarez F., Burgos E., Halac E.B., Huck H., Reinoso M. (2013) Stress Analysis on Single-Crystal Diamonds by Raman Spectroscopy 3D Mapping. *Mater. Sci. Appl.*, **4**, 191-197. <https://doi.org/10.4236/msa.2013.43023>
- Feng Z.B., Chayahara A., Mokuno Y., Yamada H., Shikata S. (2010) Raman spectra of a cross section of a large single crystal diamond synthesized by using microwave plasma CVD. *Diamond Relat. Mater.*, **19**, 171-173. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2009.10.002>
- Green B.L., Collins A.T., Breeding C.M. (2022) Diamond Spectroscopy, Defect Centers, Color, and Treatments. *Rev. Miner. Geochem.*, **88**, 637-688. <http://dx.doi.org/10.2138/rmg.2022.88.12>
- Grimsditch M.H., Anastassakis E., Cardona M. (1978) Effect of uniaxial stress on the zone-center optical phonon of diamond. *Phys. Rev. B*, **18**, 901-904. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.18.901>
- Hanzawa H., Umemura N., Nisida Y., Kanda H., Okada M., Kobayashi M. (1996) Disorder effects of nitrogen impurities, irradiation-induced defects, and ^{13}C isotope composition on the Raman spectrum in synthetic Ib diamond. *Phys. Rev. B*, **54**, 3793-3799. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.3793>
- Howell D., Fisher D., Piazzolo S., Griffin W.L., Sibley S.J. (2015) Pink color in Type I diamonds: Is deformation twinning the cause? *Amer. Miner.*, **100**, 1518-1527. <https://doi.org/10.2138/am-2015-5044>
- Ichikawa K., Shimaoka T., Kato Y., Koizumi S., Teraji T. (2020) Dislocations in chemical vapor deposition diamond layer detected by confocal Raman imaging. *J. Appl. Phys.*, **128**, 155302. <https://doi.org/10.1063/5.0021076>
- Izraeli E.S., Harris J.W., Navon O. (1999) Raman barometry of diamond formation. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **173**, 351-360. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(99\)00235-6](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(99)00235-6)
- Jain V., Biesinger M.C., Linford M.R. (2018) The Gaussian-Lorentzian Sum, Product, and Convolution (Voigt) Functions in the Context of Peak Fitting X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Narrow Scans. *Appl. Surf. Sci.*, **34**. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.03.190>
- Jasbeer H., Williams R.J., Kitzler O., McKay A., Sarang S., Lin J., Mildren R.P. (2016) Birefringence and piezo-Raman analysis of single crystal CVD diamond and effects on Raman laser performance. *J. Optic. Soc. Amer. B*, **33**(3), B56-B64. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.33.000B56>
- Kagi H., Odake S., Fukura S., Zedgenizov D.A. (2009) Raman spectroscopic estimation of depth of diamond origin: technical developments and the application. *Russ. Geol. Geophys.*, **50**, 1183-1187. <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2009.11.016>

- Lang A.R., Moore M., Makepeace A.P.W., Wierzbowski W., Welbourn C.M. (1991) On the dilatation of synthetic type Ib diamond by substitutional nitrogen impurity. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*, **337**, 497-520. <https://doi.org/10.1098/rsta.1991.0135>
- Loudon R. (2001) The Raman Effect in Crystals. *Adv. Phys.*, **50**, 813-864.
- Major G., Fernandez V., Fairley N., Linford M. (2022) A detailed view of the Gaussian–Lorentzian sum and product functions and their comparison with the Voigt function. *Surf. Interf. Anal.*, **54**(3), 262-269. <https://doi.org/10.1002/sia.7050>
- Minerals concentrators of d- and f-elements: local spectroscopic and LA-ISP-MS studies of composition, structure and properties, geochronological applications. (2020) (Yu.V. Shchapova, S.L. Votyakov, D.A. Zamyatin, M.V. Chervyakovskaya, E.A. Pankrushina. Ed. S.L. Votyakov). Novosibirsk, Publishing House of the SB RAS, 424 p. (In Russ.)
- Mortet V., Gregora I., Taylor A., Lambert N., Ashcheulov P., Gedeonova Z., Hubik P. (2020) New perspectives for heavily boron-doped diamond Raman spectrum analysis. *Carbon*, **168**, 319-327. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.06.075>
- Mossbrucker J., Grotjohn T.A. (1996) Determination of local crystal orientation of diamond using polarized Raman spectra. *Diamond Relat. Mater.*, **5**, 1333-1343. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(96\)00547-X](https://doi.org/10.1016/0925-9635(96)00547-X)
- Nasdala L., Brenker F.E., Glinnemann J., Hofmeister W., Gasparik T., Harris J.W., Tachel T., Reese I. (2003) Spectroscopic 2D-tomography: Residual pressure and strain around mineral inclusions in diamonds. *Eur. J. Mineral.*, **15**, 931-935. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2003/0015-0931>
- Nasdala L., Hofmeister W., Harris J.W., Glinnemann J. (2005) Growth zoning and strain patterns inside diamond crystals as revealed by Raman maps. *Amer. Miner.*, **90**, 745-748. <https://doi.org/10.2138/am.2005.1690>
- Nugent K.W., Prawer S. (1998) Confocal Raman strain mapping of isolated single CVD diamond crystals. *Diamond Relat. Mater.*, **7**(2-5), 215-221. [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(97\)00212-4](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(97)00212-4)
- Prawer S., Nemanich R.J. (2004) Raman spectroscopy of diamond and doped diamond. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. A*, **362**, 2537-2565. <https://doi.org/10.1098/rsta.2004.1451>
- Ramabadran U., Roughani B. (2018) Intensity analysis of polarized Raman spectra for off axis single crystal silicon. *Mater. Sci. Eng.: B*, **230**, 31-42. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.040>
- Srimongkon K., Ohmagari S., Kato Y., Amornkitbamrung V., Shikata S. (2016) Boron inhomogeneity of HPHT-grown single-crystal diamond substrates: Confocal micro-Raman mapping investigations. *Diamond Relat. Mater.*, **63**, 21-25. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.09.014>
- Steele J.A., Puech P., Lewis R.A. (2016) Polarized Raman backscattering selection rules for (hhl)-oriented diamond- and zincblende-type crystals. *J. Appl. Phys.*, **120**(5), 055701. <https://doi.org/10.1063/1.4959824>
- Stuart S.-A., Prawer S., Weiser P.S. (1993) Variation of the Raman diamond line shape with crystallographic orientation of isolated chemical-vapour-deposited diamond crystals. *Diamond Relat. Mater.*, **2**(5-7), 753-757. [https://doi.org/10.1016/0925-9635\(93\)90217-p](https://doi.org/10.1016/0925-9635(93)90217-p)
- Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N. (2015) Temperature dependence of the Raman line width in diamond: Revisited. *J. Raman Spectrosc.*, **46**, 171-176. <https://doi.org/10.1002/jrs.4604>
- Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N. (2017) Effect of Nitrogen Impurities on the Raman Line Width in Diamond. *Revisited. Cryst.*, **7**, 239. <https://doi.org/10.3390/cryst7080239>
- Surovtsev N.V., Kupriyanov I.N., Malinovsky V.K., Gusev V.A., Pal'yanov Y.N. (1999) Effect of nitrogen impurities on the Raman line width in diamonds. *J. Phys. Condens. Matter.*, **11**, 4767-4774. <https://doi.org/10.3390/cryst7080239>
- Takeuchi M., Yasuoka M., Ishii M., Ohtani N., Shikata S. (2023) Analysis of diamond dislocations by Raman polarization measurement. *Diamond Relat. Mater.*, **140**, 110510. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.110510>
- Tesar K., Gregora I., Beresova P., Vanek P., Ondrejko-vic P., Hlinka J. (2019) Raman scattering yields cubic crystal grain orientation. *Sci. Rep.*, **9**, 9385. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45782-z>
- Tomlinson E.L., Howell D., Jones A.P., Frost D.J. (2011) Characteristics of HPHT diamond grown at sub-lithosphere conditions (10-20 GPa). *Diamond Relat. Mater.*, **20**, 11-17. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2010.10.002>
- Váczí T. (2014) A new, simple approximation for the deconvolution of instrumental broadening in spectroscopic band profiles. *Appl. Spectrosc.*, **68**(11), 1274-8. <https://doi.org/10.1366/13-07275>
- Vasilev E.A., Klepikov I.V., Lukianova L.I. (2019) Comparison of Diamonds from the Rassolninskaya Depression and Modern Alluvial Placers of the Krasnovishersky District (Ural Region). *Geol. Ore Depos.*, **61**, 598-605. <https://doi.org/10.1134/S1075701519070134>
- Vasilev E.A., Kudriavtsev A.A., Klepikov I.V., Antonov A.V. (2023) Diversity of the Structure of Diamond Crystals and Aggregates: Electron Backscatter Diffraction Data. *Geol. Ore Depos.*, **65**, 743-753. <https://doi.org/10.1134/S1075701523070140>
- Vhareta M., Erasmus R.M., Comins J.D. (2020) Micro-Raman and X-ray diffraction stress analysis of residual stresses in fatigue loaded leached polycrystalline diamond discs. *Int. J. Refract. Metals Hard Mater.*, **88**, 105176. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.105176>
- Von Kaenel Y., Stiegler J., Michler J., Blank E. (1997) Stress distribution in heteroepitaxial chemical vapor deposited diamond films. *J. Appl. Phys.*, **81**(4), 1726-1736. <https://doi.org/10.1063/1.364006>
- Xu B., Mao N., Zhao Y., Tong L., Zhang J. (2021) Polarized Raman Spectroscopy for Determining Crystallographic Orientation of Low-Dimensional Materials. *J. Phys. Chem. Lett.*, **12**, 7442-7452. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.1c01889>
- Zhong X., Loges A., Roddatis V., John T. (2021) Measurement of crystallographic orientation of quartz crystal using Raman spectroscopy: application to entrapped inclusions. *Contrib. Mineral. Petrol.* <https://doi.org/10.1007/s00410-021-01845-x>

Реализация и опыт использования в ЦКП “Геоаналитик” методик анализа изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr в образцах пород

Н. Г. Солошенко, М. В. Стрелецкая, М. В. Червяковская, Д. В. Киселева

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

Поступила в редакцию 26.02.2024 г., принята к печати 09.04.2024 г.

Объекты исследования. Международные образцы сравнения для изучения изотопных систем Sm, Nd и Rb, Sr (AGV-2, BHVO-2); минеральные образцы – разнообразные породы и минералы. **Методы.** Анализ изотопного состава Sm, Nd и Rb, Sr проведен с использованием масс-спектрометров NeptunePlus и TritonPlus. **Цель.** Реализация методик анализа изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr в минеральных образцах (разнообразных породах и минералах) с использованием двух типов масс-спектрометров – многоколлекторного с индуктивно связанной плазмой NeptunePlus и с термической ионизацией TritonPlus (ThermoFisher), а также описание процедуры обработки экспериментальных данных и опыта применения методик в ЦКП “Геоаналитик” за период 2015–2023 гг. **Результаты.** Реализованные аналитические методики включали: 1) хроматографическую подготовку в колонках различного размера с использованием различных смол, оптимизированную по соотношению трудозатраты/качество результатов анализа; 2) измерение изотопных отношений на двух типах масс-спектрометров; 3) коррекцию масс-дискриминации результатов измерений изотопных отношений и определение концентраций Sm и Nd, Rb и Sr методом изотопного разбавления с применением изотопной метки смесей $^{149}\text{Sm} + ^{150}\text{Nd}$ и $^{85}\text{Rb} + ^{84}\text{Sr}$. Апробация методик выполнена на ряде международных образцов сравнения AGV-2, BHVO-2; представлены их метрологические характеристики. При использовании MC TritonPlus воспроизводимость (BHVO-2, $n = 60$) измерения изотопных отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и концентраций Sm и Nd составляют ± 0.000020 , ± 0.0004 , ± 1.3 , ± 0.4 соответственно; показатели правильности определения отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ – 0.001 и 0.25%, концентраций Sm и Nd – 2%; воспроизводимость (BHVO-2, $n = 63$) измерения изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и концентраций (Rb и Sr) составляют ± 0.0025 , ± 1.5 , $\pm 2\%$, соответственно. Неопределенность единичного измерения изотопного отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, представленная стандартной ошибкой среднего единичного измерения в образце, достигает не более 0.0025%. **Выводы.** Полученные результаты по образцам сравнения удовлетворительно согласуются с таковыми в базе GeoReM, а также с сертифицированными значениями производителя стандартов – Геологической Службы США (USGS). Описанные методики анализа применялись в ЦКП “Геоаналитик” для выполнения анализов разнообразных проб пород и минералов; в работе представлен ряд полученных экспериментальных результатов, которые в дальнейшем использованы при геохронологических построениях.

Ключевые слова: самарий, неодим, изотопный анализ, изотопное разбавление, хроматография

Источник финансирования

Работа выполнена в ЦКП УрО РАН “Геоаналитик” в рамках темы № 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН

Implementation and experience of using methods for analyzing the isotopic composition of Sm and Nd, Rb and Sr in rock samples at the Geoanalitik Center for Collective Use

Natalia G. Soloshenko, Maria V. Streletskaia, Maria V. Chervyakovskaya, Daria V. Kiseleva

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

Received 26.02.2024, accepted 09.04.2024

Для цитирования: Солошенко Н.Г., Стрелецкая М.В., Червяковская М.В., Киселева Д.В. (2024) Реализация и опыт использования в ЦКП “Геоаналитик” методик анализа изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr в образцах пород. *Литосфера*, 24(2), 364–375. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-364-375>

For citation: Soloshenko N.G., Streletskaia M.V., Chervyakovskaya M.V., Kiseleva D.V. (2024) Implementation and experience of using methods for analyzing the isotopic composition of Sm and Nd, Rb and Sr in rock samples at the Geoanalitik Center for Collective Use. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 364–375. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-364-375>

© Н.Г. Солошенко, М.В. Стрелецкая, М.В. Червяковская, Д.В. Киселева, 2024

Research subject. AGV-2 and BHVO-2 geochemical reference materials for studying the Sm, Nd and Rb, Sr isotope systems along with various rocks and mineral samples. **Materials and Methods.** An analysis of the isotopic composition of Sm, Nd and Rb, Sr was carried out using Neptune Plus and Triton Plus mass spectrometers. **Aim.** To implement analytical techniques for the isotopic composition of Sm and Nd, Rb, and Sr in various rock and mineral samples using two types of multicollector mass spectrometers – inductively coupled plasma NeptunePlus and thermal ionization TritonPlus (ThermoFisher), as well as a description of the procedure of processing experimental data and the experience in using techniques at the “Geoanalitik” shared research facilities of the IGG UB RAS for the period 2015–2023. **Results.** The analytical techniques implemented included (1) column chromatography using various ion-exchange resins, optimised for the ratio of labour costs/quality of analytical results; (2) the measurement of isotope ratios using two types of mass spectrometers; (3) the correction of mass bias of isotope ratios and the determination of Sm and Nd, Rb, and Sr concentrations by the isotope dilution method using $^{149}\text{Sm}+^{150}\text{Nd}$ and $^{85}\text{Rb}+^{84}\text{Sr}$ spikes. Testing of the techniques was carried out using the AGV-2 and BHVO-2 geochemical reference materials; their metrological characteristics were presented. When using TritonPlus, the reproducibility (BHVO-2, $n=60$) of measurements of $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratios and Sm and Nd concentrations are ± 0.000020 , ± 0.0004 , ± 1.3 and ± 0.4 , respectively; indicators of correctness of determining the ratios $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ – 0.001 and 0.25% and concentrations of Sm and Nd – 2%; the reproducibility (BHVO-2, $n=63$) of measurements of $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios and concentrations (Rb and Sr) are $\pm 0.0025\%$, $\pm 1.5\%$, $\pm 2\%$, respectively. The uncertainty of a single measurement of the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio, represented by the standard error of the average single measurement in the sample, does not exceed 0.0025%. **Conclusions:** the results obtained for the geochemical reference materials are in satisfactory agreement with those provided in the GeoReM database, as well as with the certified values provided by the United States Geological Survey (USGS). The described analytical techniques are used at the “Geoanalitik” shared research facilities of the IGG UB RAS to analyse various rock and mineral samples. The work presents a number of experimental results obtained, which are subsequently used in geochronological applications.

Keywords: samarium, neodymium, isotope analysis, isotope dilution, chromatography

Funding information

The work was carried out at the Geoanalitik Center for Collective Use of the Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch, Russian Academy of Sciences (IGG UB RAS), Yekaterinburg, Russia as part of the state assignment of the IGG UB RAS No. 123011800012-9

Acknowledgements

The authors are grateful to S.L. Votyakov for initiating the work, the useful discussion of the results and editing the text, to Yu.O. Larionova and K.N. Shatagin for sharing the experience and fruitful discussion of the results, and to Yu.L. Ronkin for providing the solutions of mixed isotope spikes. We thank anonymous reviewers for constructive comments that have improved the manuscript greatly.

ВВЕДЕНИЕ

Эволюция изотопных систем Sm-Nd и Rb-Sr в минеральных объектах – временной индикатор разнообразных геологических процессов (Wassermann et al., 1981; Горохов, 1985; McCulloch, Bennett, 1994). В настоящее время Sm-Nd и Rb-Sr методы датирования геологических объектов, включающие в себя определение изотопных соотношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и концентраций Sm и Nd, Rb и Sr (Сысоев и др., 1993; Blichert-Toft, Frei, 2001; Raczek et al., 2001, 2003; Cheng et al., 2008; Gregory et al., 2009; Li et al., 2011, 2021; Mitchell et al., 2011; Carlson, 2014; Alfing et al., 2021; Bai et al., 2021, 2023; Zhang et al., 2022), могут быть отнесены к числу рутинных, реализованных в большом числе аналитических геохимических лабораторий.

В настоящей работе представлено описание реализации методик анализа изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr в минеральных образцах, включающих в себя: 1) стадию пробоподготовки; 2) измерения изотопных соотношений на многоколлекторном масс-спектрометре (МС) двойной фоку-

сировки с индуктивно связанной плазмой (ИСП) NeptunePlus и многоколлекторном МС двойной фокусировки с термической ионизацией (ТИ) TritonPlus; 3) определение концентраций Sm и Nd, Rb и Sr методом изотопного разбавления с помощью изотопных меток ^{149}Sm и ^{150}Nd , ^{85}Rb и ^{84}Sr ; 4) апробацию методик на ряде международных ОС за период 2015–2023 гг. В статье также приведены данные по применению методик в ЦКП “Геоаналитик”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе измерение изотопных соотношений Sm и Nd проводилось на ИСП-МС NeptunePlus и ТИМС TritonPlus (ThermoFisher); измерение изотопных соотношений Rb и Sr – на TritonPlus.

Используемая вода и кислоты очищались дважды с помощью аппаратов очистки реагентов при температуре ниже температуры кипения в аппаратах Saville DST-100 (Saville) и Berghof (Berghof) (далее по тексту – ультрачистые). Вся посуда и оборудование для очистки реактивов в лаборатории –

из материалов PFA и PTFE, обладающих минимальной адсорбцией.

Все работы выполнялись в блоке чистых помещений класса чистоты ИСО 6 и 7.

Пробоподготовка для изотопного анализа Sm и Nd

Навески образцов массой 100 мг в виде пудры отбирали в PFA бюксы (Savillex, USA), добавляли определенное количество трассера $^{149}\text{Sm} + ^{150}\text{Nd}$ и смесь концентрированных кислот: HNO_3 и HF . После добавления кислот бюксы закрывались крышкой и выдерживались в сушильном шкафу при 120°C в течение 72 ч.

По истечении выдержки при повышенной температуре образцы выпаривались до сухого остатка. Затем к нему добавляли HNO_3 и HCl в соотношении 1:3, выпаривали досуха, добавляли концентрированную HCl и снова выпаривали до сухого остатка.

На завершающем этапе процедуры вскрытия проводилась подготовка образца к хроматографии: добавляли к остатку разбавленную HNO_3 , перенесли полученный раствор в центрифужную пробирку (Eppendorf, объем 1.5 см^3) и центрифугировали раствор на скорости 7000 об/мин в течение 15 мин. Обязательное центрифугирование образца перед проведением колоночной хроматографии обусловлено допущением неполного вскрытия образцов в методе изотопного разбавления и, как следствие, возможности наличия небольшого осадка в азотнокислом растворе образца перед загрузкой в колонку. Для исключения загрязнения хроматографической смолы и поддержания скорости движения образца и элюента по колонке на высоком уровне в колонку загружали только прозрачный азотнокислый раствор образца после центрифугирования, не захватывая осадок.

Экстракционная хроматография Sm и Nd

Для экстракционной хроматографии использовались смолы TRU и LN (Triskem) с размером частиц 50–100 мкм. Смола TRU применяется для извлечения и разделения трансурановых элементов (www.eichrom.com). Группу легких РЗЭ выделяли на колонке со смолой TRU. Процедура очистки смолы между хроматографическими сессиями заключалась в последовательном применении ультрачистой воды и соляной кислоты. Выбор типа элюента для очистки и его количество подтверждены процедурой контроля холостого опыта. Показано, что данная процедура является достаточной для сохранения значения холостого опыта колонки на приемлемом уровне, не оказывающем значимого влияния на правильность и точность последующих изотопных измерений. Между процедурами

выделения заполненные смолой колонки хранили в ультрачистой воде (Horwitz et al., 1993; McAlister, Horwitz, 2007).

На смоле LN при сочетании 0.25 М HCl и 0.75 М HCl были достигнуты приемлемые показатели селективности и эффективности в отношении Sm и Nd при сохранении достаточно высокого (более 90%) массового выхода элементов. Несмотря на это, во фракции Sm наблюдается присутствие некоторого количества Nd, связанное с моментом смены элюента и, как следствие, с уменьшением сродства Nd к смоле при увеличении концентрации HCl . Наличие Nd не оказывает значимого влияния на масс-спектрометрическое определение Sm, так как для анализа используются изотопы $^{147}, ^{149}, ^{152}\text{Sm}$, для которых изобарные наложения Nd отсутствуют. В результате хроматографического выделения получали фракции Sm и Nd в виде сухого остатка, готовые как к масс-спектрометрическому определению термоионизационным способом, так и к ионизации в индуктивно связанной плазме (Пупышев, Сермягин, 2006; Сермягин, Пупышев, 2008).

Пробоподготовка для изотопного анализа Rb и Sr

Разложение образцов выполнялось при 120°C в течение 3 сут в сосудах PFA (SavillexTM) в смеси концентрированных HF и HNO_3 , взятых в объемном соотношении 3:1. Навеску образца ($\approx 100\text{ мг}$), растертую в пудру, с дозированным количеством трасера и смесью кислот помещали в сосуд для разложения (Pin et al., 1994; Pin, Zalduogui, 1997). В качестве изотопной добавки использовали смешанный трассер ^{85}Rb – ^{84}Sr ; калибровка раствора трасера была проведена в лаборатории в 2013 г. Добавляемое к образцу количество трасера рассчитывалось исходя из условий оптимального смешения и минимизации погрешностей; при несоблюдении оптимальных соотношений между трассером и природным элементом точность определения изотопного состава может быть существенно снижена (Журавлев и др., 1987). После достижения изотопного равновесия трассер–образец раствор выпаривали, сухой остаток солей обрабатывали 10 М HCl и выпаривали досуха.

Хроматографическое разделение Rb и Sr

Осуществлялось в две стадии: 1) разделение Rb и Sr; 2) доочистка Sr. При такой процедуре также происходит отделение фракций Rb и Sr от основных породообразующих элементов Fe, Na, K, Ti, Mn, Mg (Pin, Zalduogui, 1997). Сухой остаток солей растворяли в слабой HCl и после центрифугирования (7000 об/мин, 15 мин) в виде прозрачного раствора вносили в PFA хроматографическую колонку.

ку с катионитом Bio-RadAG 50 × 8 (200–400 меш). Разделение Rb и Sr на этой стадии осуществляется ступенчатым элюированием 2 и 4 М HCl. Фракцию Rb выпаривали до сухого остатка и направляли на приборное измерение. Фракцию Sr выпаривали до сухого остатка, растворяли в HCl и вносили в хроматографическую колонку (катионит Sr.Spec (Triskem), 100–150 мкм). В качестве элюэнта использовали 2.3 М HCl. Фракцию Sr после второй стадии, выпаренную до сухого остатка, перед измерением обрабатывали концентрированной HNO₃ с последующим выпариванием.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение изотопного состава Sm и Nd на MC NeptunePlus

Выполнен выбор оптимальных параметров работы MC, в частности расхода плазмообразующего потока газа Ar, мощности радиочастотного генератора, конфигурации коллекторов Фарадея, количества блоков и циклов, времени интегрирования сигналов. В качестве образцов сравнения использовались андезит AGV-2 и базальт BHVO-2 (United States Geological Survey, USGS, USA, www.usgs.gov).

Ввод образца осуществлялся в виде раствора в 3% HNO₃. Результат измерения изотопных отношений Nd представлялся в виде среднего значения по 7 блокам (91 цикл) измерений со стандартной ошибкой среднего; результат измерений изотопных отношений Sm – в виде среднего значения по 63 циклам измерений со стандартной ошибкой среднего. При этом значения в рамках блоков и циклов тестировались программным обеспечением на выбросы с применением 2σ-критерия.

В результатах измерения учитывались изобарные интерференции ¹⁵²CeO⁺ на ¹⁵²Sm, которые присутствуют в процедуре коррекции масс-фракционирования, по следующему принципу: $^{152}\text{масса} = ^{152}\text{Sm} + ^{152}\text{CeO}^+$.

Воспроизводимость и правильность измерения изотопных отношений Nd оценивались по отношению ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd в стандартном растворе JNdi-1 (Tanaka et al., 2000, 2021), равному 0.512106 ± 7 (2σ, n = 27); коррекция масс-дискриминации проводилась по экспоненциальному закону с учетом того, что ¹⁴⁶Nd/¹⁴⁴Nd = 0.7219. Для оценки воспроизводимости измерения изотопных отношений Sm использовался раствор чистого Sm₂O₃. ¹⁴⁹Sm/¹⁴⁷Sm = 0.92166 ± 4 (2σ, n = 35, 2σ-критерий определения выбросов); коррекция масс-дискриминации проводилась по экспоненциальному закону по ¹⁴⁸Sm/¹⁵⁴Sm = 0.49419.

Значение холостого опыта для Sm и Nd составляло 30 и 50 пкг соответственно.

Определение изотопного состава Sm и Nd на MC TritonPlus

Выполнен выбор оптимальных параметров работы MC, в частности температуры ионизатора и испарителя, скоростей их нагрева, конфигурации коллекторов Фарадея, количества блоков и циклов, времени интегрирования сигналов. Измерения изотопных отношений Nd и Sm выполняли в статическом режиме на рениевых лентах (испаритель и ионизатор) из раствора 3% HNO₃ с активатором 0.1 М H₃PO₄.

Результат измерения изотопных отношений Nd в образце представлялся в виде среднего значения по 9 блокам измерений со стандартной ошибкой среднего (всего 90 циклов), Sm – в виде среднего значения по 60 циклам измерений со стандартной ошибкой среднего. При обработке данных учитывали выбросы по 2σ-критерию и проводили коррекцию на интерференцию по ¹⁵²CeO⁺ аналогично таковой при обработке данных, полученных на MC NeptunePlus.

Воспроизводимость и правильность измерения изотопных отношений Nd оценивались по стандарту JNdi-1; отношение ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd составило 0.512112 ± 11 (2σ, n = 47, 2σ-критерий определения выбросов); коррекция масс-дискриминации проводилась по экспоненциальному закону по ¹⁴⁸Nd/¹⁴⁴Nd = 0.241578. Для оценки воспроизводимости измерения изотопных отношений Sm использовали раствор чистого ¹⁴⁹Sm/¹⁴⁷Sm = 0.92167 ± 3 (2σ, n = 35, 2σ-критерий определения выбросов), коррекцию масс-дискриминации проводили по экспоненциальному закону по ¹⁴⁸Sm/¹⁵⁴Sm = 0.49419.

Значение холостого опыта для Sm и Nd составляло 19 и 28 пкг соответственно.

В настоящей работе для коррекции масс-дискриминации, возникающей при измерении, и получения концентраций Sm и Nd применялся метод изотопного разбавления с изотопной меткой в виде смешанного трассера ¹⁴⁹Sm и ¹⁵⁰Nd (Костицын, Журавлев, 1987).

Апробация методик определения изотопного состава Sm и Nd

Результаты, полученные для международных ОС андезита AGV-2 и базальта BHVO-2, представлены в табл. 1. Все результаты анализа тестировали на выбросы критерием 2σ. Затем по значениям, удовлетворяющим тесту, для отношения ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd рассчитывались стандартное отклонение SD и погрешность при доверительной вероятности 95%: $SD = \sqrt{1/(N-1) \times \sum_{i=1}^N (x_i - x_{av})^2}$, где N – число значений ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd после 2σ-теста на выбросы; x_i – величина i-го значения ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd; x_{av} – среднее значение величины ¹⁴³Nd/¹⁴⁴Nd, рассчитанное по всем

Таблица 1. Содержание Nd и Sm, г/т, значение отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, стандартное отклонение (повторяемость) результатов измерения (SD) в ОС AGV-2 и BHVO-2 согласно авторским данным за период с марта 2015 г. по декабрь 2023 г. в сопоставлении с опубликованными и сертифицированными данными (USGS и GeoReM)

Table 1. Nd and Sm concentration, ppm, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratio, standard deviation (repeatability) of measurement results (SD) in the AGV-2 and BHVO-2 reference materials according to the author's data for the period from March 2015 to December 2023 in comparison with published and certified data (USGS and GeoReM)

Источник данных		Nd	$\pm\Delta_{p=0.95}^*$	Sm	$\pm\Delta_{p=0.95}$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	SD
AGV-2							
Референсные значения	USGS (www.usgs.gov)	30.00	2.00	5.70	0.30	0.512786	0.000014
	GeoReM (www.georem.mpch-mainz.gwdg.de)	30.49	0.47	5.509	0.078		
Авторские данные	NeptunePlus (n = 15)**	30.31	0.47	5.47	0.080	0.512767	0.000018
	TritonPlus (n = 32)**	30.52	0.35	5.40	0.08	0.512785	0.000008
BHVO-2							
Референсные значения	USGS	25.00	1.80	6.20	0.40	0.512979	0.000014
	GeoReM	24.27	0.25	6.023	0.057		
Авторские данные	NeptunePlus (n = 21)**	24.50	0.10	6.09	0.06	0.512983	0.000015
	TritonPlus (n = 60)**	24.30	0.16	6.00	0.08	0.512982	0.000020

*Здесь и в табл. 2 в качестве погрешности для данных USGS приведено значение стандартного отклонения SD, для базы GeoReM и авторских данных – погрешность $\Delta_{p=0.95}$ при доверительной вероятности 95% (www.georem.mpch-mainz.gwdg.de).

**Здесь и в табл. 2 число измерений с учетом выбросов по 2 σ -критерию.

*Here and in the Table 2 SD (standard deviation) is indicated as an error for the USGS data, while $\Delta_{p=0.95}$ at a confidence level of 95% is indicated as an error for the GeoReM database (www.georem.mpch-mainz.gwdg.de) and author's data.

**Here and in the Table. 2 number of measurements without outliers identified using the 2 σ criterion.

значениям после 2 σ -теста на выбросы; $\Delta_{p=0.95} = Z \times \sigma / \sqrt{N}$, где Z – квантиль нормального распределения, равный при 95% доверительной вероятности 1.96; $\sigma / \sqrt{N}$ – среднеквадратическое отклонение значений от среднего.

Полученные результаты по ОС (см. табл. 1) удовлетворительно согласуются с таковыми в базе GeoReM, а также с сертифицированными значениями производителя стандартов – Геологической службы США (USGS), что позволяет использовать реализованные методики анализа изотопной системы Sm/Nd для изучения различных типов пород и минералов. Вариации по содержанию Nd и Sm, значению $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, стандартному отклонению (повторяемости) результатов измерения (SD) в ОС AGV-2 и BHVO-2 за период измерения с марта 2015 г. по декабрь 2023 г. представлены на рис. 1 и свидетельствуют об удовлетворительной долговременной сходимости результатов.

Определение изотопного состава Rb и Sr на MC TritonPlus

Для анализа Sr использовали одноленточный режим, для Rb – двухленточный источник ионов с рениевыми лентами. Фракцию Sr растворяли в 3%

HNO_3 и наносили с 1 мкл активатора оксида тантала на предварительно дегазированную ленту. Для Sr регистрировали сигналы 9 блоков по 10 циклов, для Rb измеряли 1 блок из 30 циклов (Platzner et al., 1997; Triton User Hardware Manual, 2002). Заключительная стадия анализа образцов методом двойного изотопного разбавления заключалась в математической обработке результатов измерения смесей трасер-образец с вычислением изотопных отношений Rb и Sr в образце, а также концентраций Rb и Sr в соответствии с работами (Журавлев и др., 1987).

В качестве образцов сравнения использовался андезит AGV-2 и базальты BHVO-2 (Jochum et al., 2016) (USGS, www.usgs.gov).

Холостой опыт всей аналитической процедуры на одну пробу (кислотное разложение и колоночная хроматография) составлял 0.2 нг для Rb и 1.4 нг для Sr.

Воспроизводимость и правильность измерения изотопных отношений Sr оценивались по стандарту NISTSRM987; отношение $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ составило 0.710256 ± 14 (2 σ , n = 76, 2 σ -критерий определения выбросов); коррекция масс-дискриминации проводилась по отношению $^{88}\text{Sr}/^{86}\text{Sr} = 8.3752$ по экспоненциальному закону согласно (Wasserburg et al., 1981).

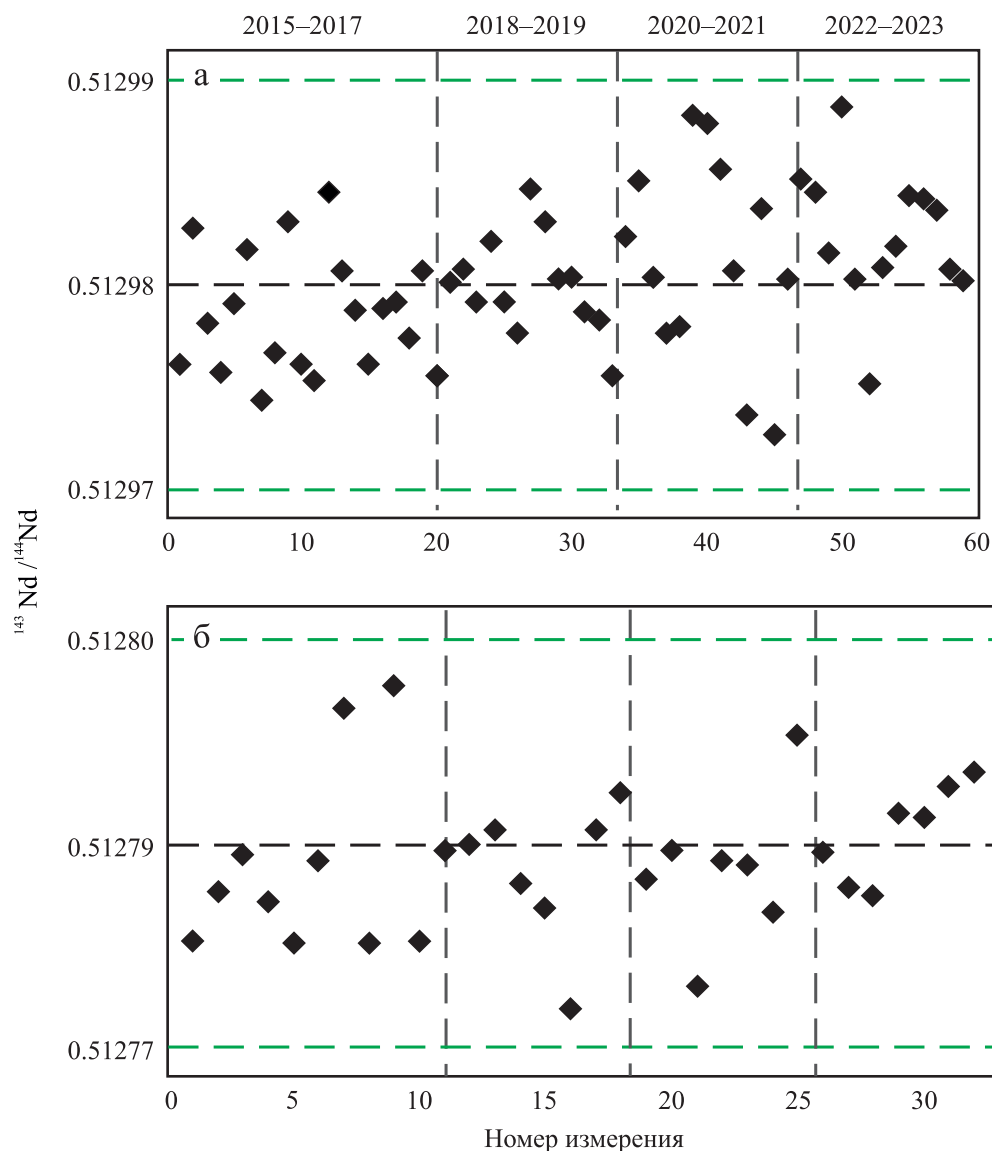


Рис. 1. Вариации изотопного отношения $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ в ОС BHVO-2 (а) и AGV-2 (б) за период с марта 2015 г. по декабрь 2023 г.

Горизонтальные черные и зеленые штриховые линии – средние значения и допустимые стандартные отклонения, согласно данным базы GeoReM.

Fig. 1. Variations in the $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ isotope ratio in the BHVO-2 (a) and AGV-2 (б) reference materials for the period from March 2015 to December 2023.

Horizontal black and green dashed lines are average values and acceptable standard deviations according to the GeoReM database.

Апробация методики определения изотопного состава Rb и Sr

Результаты контроля, полученные для разных навесок при анализе разных партий образцов за период с марта 2015 г. по декабрь 2023 г., представлены в табл. 2 и на рис. 2. Определение изотопного отношения $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ и массовых концентраций Rb

и Sr в ОС BHVO-2, AGV-2 показало, что значения удовлетворительно согласуются с таковыми в базе GeoReM, а также с сертифицированными значениями производителя стандартов – Геологической службы США (USGS), что позволяет использовать реализованные методики анализа изотопной системы Sm/Nd для изучения различных типов пород и минералов.

Таблица 2. Содержание Rb и Sr, г/т, значение отношений $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, стандартное отклонение (повторяемость) результатов измерения (SD) в ОС AGV-2 и BHVO-2 согласно авторским данным за период с марта 2015 г. по декабрь 2023 г. в сопоставлении с опубликованными и сертифицированными данными (USGS и GeoReM)

Table 2. Rb and Sr concentrations, ppm, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios, standard deviation (repeatability) of measurement results (SD) in the AGV-2 and BHVO-2 reference materials according to the author's data for the period from March 2015 to December 2023 in comparison with published and certified data (USGS and GeoReM)

Источник данных		Rb	$\pm\Delta_{p=0.95}^*$	Sr	$\pm\Delta_{p=0.95}$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	SD
AGV-2							
Референсные значения	USGS (www.usgs.gov)	68.6	2.3	658.0	17.0	0.703995	0.000060
	GeoReM (www.georem.mpch-mainz.gwdg.de)	67.79	0.66	659.5	5.7	0.703992	0.000033
Авторские данные	TritonPlus (n = 28)**	68.3	1.5	674.0	11.0	0.703973	0.000013
BHVO-2							
Референсные значения	USGS (www.usgs.gov)	9.3	0.8	391.0	10.0	0.703482	0.000034
	GeoReM (www.georem.mpch-mainz.gwdg.de)	9.261	0.096	394.1	1.7	0.703478	0.000034
Авторские данные	TritonPlus (n = 63)**	9.5	0.18	400.0	9.0	0.703470	0.000017

Практическое использование методик

Описанные методики анализа изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr использованы в ЦКП УрО РАН “Геоаналитик” за период с марта 2015 г. по декабрь 2023 г. при выполнении анализов разнообразных проб пород и минералов. В табл. 3, 4 приведены типичные результаты, полученные для гнейсов и гранитов Мурзинско-Адуйского метаморфического комплекса (Ферштатер и др., 2019). Экспериментальные данные использованы при геохронологических построениях. Определен диапазон содержания Sm и Nd в пробах, в рамках которых корректно применение реализованных методик, при этом в качестве критерия корректности и правильности полученных аналитических данных полагалось их удовлетворительное согласие с аналогичными данными, полученными в мировых лабораториях, а также с представлениями об исследованном геологическом объекте.

ВЫВОДЫ

1. В работе описаны реализация методик анализа изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr в минеральных образцах и процедура обработки данных, включающие следующие этапы: 1) хроматографическую подготовку с использованием смол Dowex 50 × 8 (BioRad), TRU, LN и Sr.Spec (Triskem); 2) измерение изотопных отношений на двух типах MC – многоколлекторного с индуктивно связанной плазмой NeptunePlus и термической ионизацией TritonPlus; 3) коррекцию масс-дискриминации результатов измерений изотопных отношений и определение концентраций Sm и Nd, Rb и Sr ме-

тодом изотопного разбавления с использованием изотопной метки смесей $^{149}\text{Sm} + ^{150}\text{Nd}$ и $^{85}\text{Rb} + ^{84}\text{Sr}$. Апробация методик выполнена на ряде международных образцов сравнения AGV-2, BHVO-2.

2. Представлены метрологические характеристики реализованных методик анализа Sm и Nd: при использовании MC Neptune повторяемость измерения изотопных отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и концентраций Sm и Nd составляет ± 0.000018 , ± 0.0004 , ± 1.3 и ± 0.3 соответственно; показатели правильности отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ – 0.001 и 0.25% и концентраций Sm и Nd – 2%. При использовании MC TritonPlus повторяемость (BHVO-2, n = 60) измерения изотопных отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ и концентраций Sm и Nd составляют ± 0.000020 , ± 0.0004 , ± 1.3 и ± 0.4 соответственно; показатели правильности определения отношений $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ и $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ – 0.001 и 0.25% и концентраций Sm и Nd – 2%. Неопределенность единичного измерения изотопного отношения, представленная стандартной ошибкой среднего единичного измерения в образце, составляет не более 0.0025%.

3. Представлены метрологические характеристики реализованных методик анализа Rb и Sr. При использовании MC TritonPlus воспроизводимость (BHVO-2, n = 63) измерения изотопных отношений $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и концентраций (Rb и Sr) составляют ± 0.0025 , ± 1.5 , $\pm 2.0\%$ соответственно. Неопределенность единичного измерения изотопного отношения, представленная стандартной ошибкой среднего единичного измерения в образце, равна не более 0.0025%.

4. Результаты по образцам сравнения удовлетворительно согласуются с таковыми в базе GeoReM,

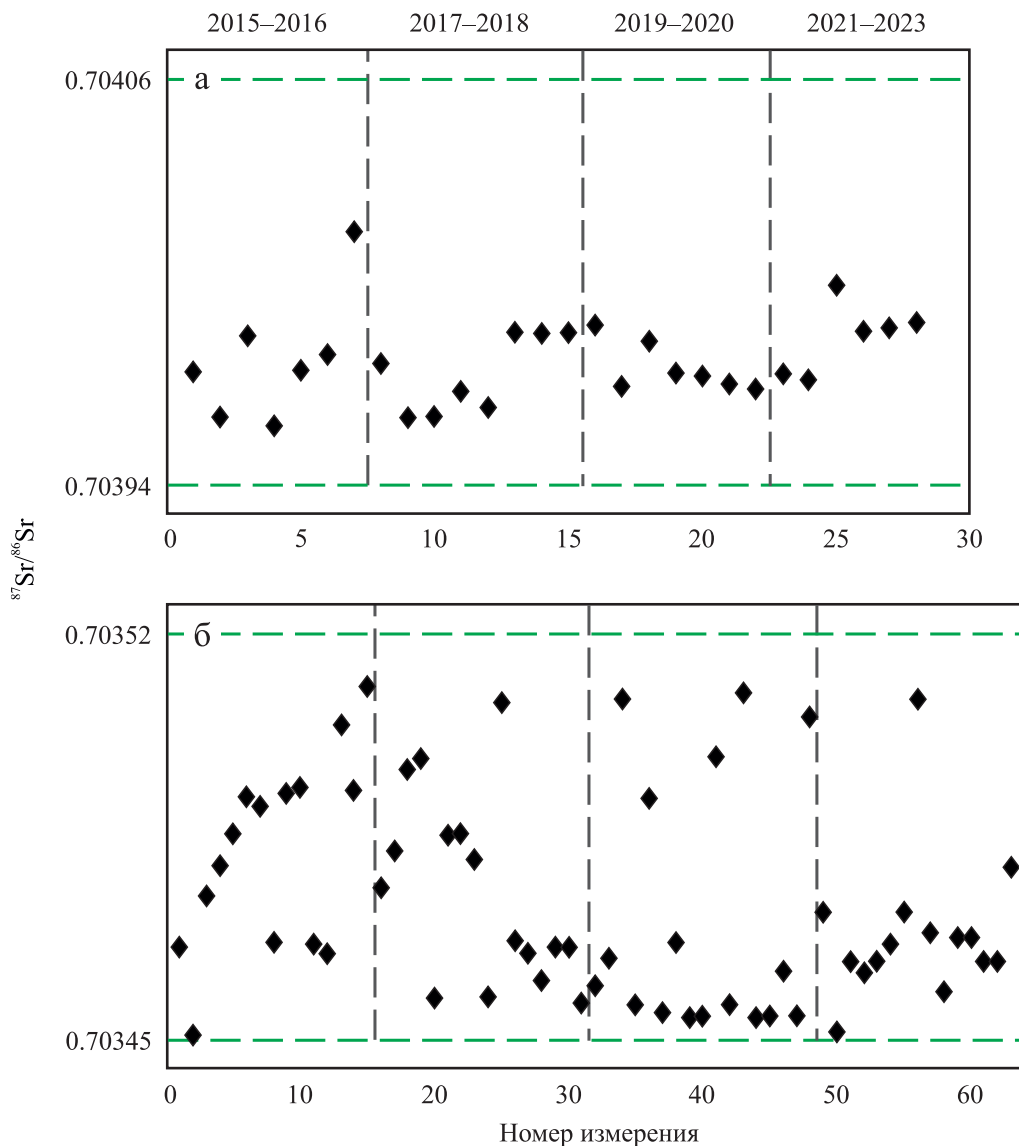


Рис. 2. Вариации изотопного отношения $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ и $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ в ОС AGV-2 (а) и BHVO-2 (б) за период с марта 2015 г. по декабрь 2023 г.

Горизонтальные зеленые штриховые линии – допустимые стандартные отклонения, согласно данным базы GeoReM.

Fig. 2. Variations in the $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratios in the AGV-2 (a) and BHVO-2 (б) reference materials for the period from March 2015 to December 2023.

Horizontal green dashed lines are acceptable standard deviations according to the GeoReM database.

а также с сертифицированными значениями производителя стандартов – Геологической службы США (USGS), что позволяет использовать реализованные методики анализа изотопной системы Sm и Nd, Rb и Sr для изучения различных типов пород и минералов.

5. Показана возможность применения реализованных методик для анализа образцов в широком диапазоне концентраций РЗЭ, а также для фракций с ультранизкими содержаниями Nd (от 0.20 г/т) и Sm (от 0.06 г/т); при этом в качестве критерия кор-

ректности полученных аналитических данных полагалось их удовлетворительное согласие с аналогичными данными, полученными в мировых лабораториях, а также с представлениями об исследованном геологическом объекте.

5. Описанные методики определения изотопного состава Sm и Nd, Rb и Sr за период с марта 2015 г. по декабрь 2023 г. использованы при выполнении в ЦКП УрО РАН “Геоаналитик” анализов разнообразных проб горных пород и минералов.

Таблица 3. Содержание Sm и Nd, г/т, значения отношений $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ для гнейсов и гранитов Мурзинско-Адуйского метаморфического комплекса (Ферштатер и др., 2019) (по данным методики на MC TritonPlus)**Table 3.** Sm and Nd concentrations, ppm, $^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$ and $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ ratios for gneisses and granites of the Murzinka-Adui metamorphic complex (Fershtater et al., 2019) (obtained by TIMS using the TritonPlus mass-spectrometer)

Проба	Sm	Nd	$^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$	$\pm 2\sigma$
<i>Гнейсы</i>						
196	4.66	33.52	0.08412	0.00025	0.512348	0.000007
144	4.51	17.88	0.15255	0.00046	0.512106	0.000006
134	4.01	15.81	0.15343	0.00046	0.512888	0.000006
210/43	3.94	24.63	0.09681	0.00029	0.513034	0.000017
220/50	4.93	24.71	0.12060	0.00036	0.512684	0.000009
93	3.74	20.75	0.10902	0.00033	0.512722	0.000014
<i>Граниты</i>						
116	1.15	5.49	0.12709	0.00038	0.512625	0.000010
846	3.17	19.96	0.09587	0.00029	0.512691	0.000014
220/38.5	13.87	125.99	0.06656	0.00020	0.511695	0.000005
128/52.2	6.84	59.69	0.06926	0.00021	0.511756	0.000006
126	2.14	14.54	0.08880	0.00027	0.511604	0.000014
78	3.30	18.08	0.11045	0.00033	0.511795	0.000008

Таблица 4. Содержание Rb и Sr, г/т, значение отношений $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$, $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ для гнейсов и гранитов Мурзинско-Адуйского метаморфического комплекса (Ферштатер и др., 2019)**Table 4.** Rb and Sr concentrations, ppm, $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios for gneisses and granites of the Murzinka-Adui metamorphic complex (Fershtater et al., 2019)

Проба	Rb	Sr	$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$	$\pm 2\sigma$
<i>Гнейсы</i>						
73	158.41	1355.20	0.3382	0.0034	0.707306	0.000014
196	5.45	55.03	0.2863	0.0029	0.706880	0.000014
144	59.16	408.30	0.4191	0.0042	0.705901	0.000013
134	74.72	376.46	0.4701	0.0057	0.706542	0.000019
93	114.41	415.04	0.7015	0.0080	0.709698	0.000016
<i>Граниты</i>						
116	25.61	612.90	0.1208	0.0012	0.704518	0.000009
163	140.10	259.40	1.5635	0.0156	0.715234	0.000013
220/38.5	133.00	374.60	1.0279	0.0103	0.717740	0.000011
128/52.2	90.00	435.90	0.5979	0.006	0.714892	0.000014
122	118.98	404.70	0.8515	0.0085	0.717887	0.000020

Благодарности

Авторы признательны С.Л. Вотякову за инициирование работы, полезное обсуждение результатов и редактирование текста, Ю.О. Ларионовой и К.Н. Шатагину – за передачу опыта и полезное обсуждение результатов, Ю.Л. Ронкину – за предоставление растворов смешанных изотопных меток, анонимным рецензентам – за конструктивные замечания, которые способствовали улучшению рукописи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Горохов И.М. (1985) Рубидий-стронциевый метод изотопной геохронологии. М.: Энергоатомиздат, 153 с.

Журавлев А.З., Журавлев Д.З., Костицын Ю.А., Чернышов И.В. (1987) Определение самарий-неодимового отношения для целей геохронологии. *Геохимия*, (8), 1115-1129.

Костицын Ю.А., Журавлев А.З. (1987) Анализ погрешностей и оптимизация метода изотопного разбавления. *Геохимия*, (7), 1024-1036.

Пупышев А.А., Сермягин Б.А. (2006) Дискриминация ионов по массе при изотопном анализе методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 132 с.

Сермягин Б.А., Пупышев А.А. (2008) Некоторые вопросы оценки погрешностей масс-спектрометрических измерений изотопного состава элементов. *Масс-спектрометрия*, 5(3), 163-184.

- Сысоев А.А., Артаев В.Б., Кашеев В.В. (1993) Изотопная масс-спектрометрия. М.: Энергоатомиздат, 288 с.
- Ферштатер Г.Б., Краснобаев А.А., Монтеро П., Беа Ф., Бородин Н.С., Вишнякова М.Д., Солошенко Н.Г., Стрелецкая М.В. (2019) Возраст и изотопно-геохимические особенности мурзинско-адуйского метаморфического комплекса в связи с проблемой формирования Мурзинского межформационного гранитного плутона. *Геология и геофизика*, **60**(3), 342-365. <https://doi.org/10.15372/GiG2019039>
- Alfing J., Bröcker M., Setiawan N.I. (2021). Rb-Sr geochronology of metamorphic rocks from the Central Indonesian Accretionary Collision Complex: additional age constraints for the Meratus and Luk Ulo complexes (South Kalimantan and Central Java). *Lithos*, **388**, 105971.
- Bai J.H., Lin M., Zhong S.X., Deng Y.N., Zhang L., Luo K., Wu H., Ma J.L., Wei G.J. (2023) High intermediate precision Sm isotope measurements in geological samples by MC-ICP-MS. *J. Analyt. Atom. Spectromet.*, **38**(3), 629-637. <https://doi.org/10.1039/D2JA00412G>
- Bai J.H., Liu F., Zhang Z.F., Ma J.L., Zhang L., Liu Y.F., Zhong S.X., Wei G.J. (2021) Simultaneous measurement stable and radiogenic Nd isotopic compositions by MC-ICP-MS with a single-step chromatographic extraction technique. *J. Analyt. Atom. Spectromet.*, **36**(12), 2695-2703. <https://doi.org/10.1039/D1JA00302J>
- Blichert-Toft J., Frei R. (2001) Complex Sm-Nd and Lu-Hf isotope systematics in metamorphic garnets from the Isua supracrustal belt, West Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**(18), 3177-3187. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00680-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00680-9)
- Carlson R.W. (2014) Thermal ionization mass spectrometry. *Treatise on Geochemistry*. (Ed. by H. Holland, K.E. Turekian). L.: Elsevier, 337-354.
- Cheng H., King R.L., Nakamura E., Vervoort J.D., Zhou Z. (2008) Coupled Lu-Hf and Sm-Nd geochronology constrains garnet growth in ultra-high-pressure eclogites from the Dabie orogen. *J. Metamorphic Geol.*, **26**(7), 741-758. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2008.00785.x>
- Gregory C.J., McFarlane C.R., Hermann J., Rubatto D. (2009) Tracing the evolution of calc-alkaline magmas: in situ Sm-Nd isotope studies of accessory minerals in the Bergell Igneous Complex, Italy. *Chem. Geol.*, **260**(1-2), 73-86. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.12.003>
- Horwitz P., Chiarizia R., Dietz M., Diamond H., Nelson D. (1993) Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography. *Analyt. Chim. Acta*, **281**(2), 361-372. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(93\)85194-O](https://doi.org/10.1016/0003-2670(93)85194-O)
- Jochum K.P., Weis U., Schwager B., Stoll B., Wilson S.A., Haug G.H., Andreae M.O., Enzweiler J. (2016) Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials. *Geostand. Geoanalyt. Res.*, **40**(3), 333-350. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2015.00392.x>
- Li C., Chu Z., Wang X., Guo J., Wilde S.A. (2021) Determination of $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios and Rb-Sr contents on the same filament loading for geological samples by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry. *Talanta*, **233**, 122537. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122537>
- Li C.F., Li X.H., Li Q.L., Guo J.H., Li X.H., Liu T. (2011) An evaluation of a single-step extraction chromatography separation method for Sm-Nd isotope analysis of micro-samples of silicate rocks by high-sensitivity thermal ionization mass spectrometry. *Analyt. Chim. Acta*, **706**(2), 297-304. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.036>
- McAlister D., Horwitz P. (2007) Characterization of Extraction of Chromatographic Materials Containing Bis(2-ethyl-1-hexyl)Phosphoric Acid, 2-Ethyl-1-Hexyl (2-Ethyl-1-Hexyl) Phosphonic Acid, and Bis(2,4,4-Trimethyl-1-Pentyl) Phosphinic Acid. *Solvent extraction and Ion exchange*, **25**(6), 757-769. <https://doi.org/10.1080/07366290701634594>
- McCulloch M.T., Bennett V.C. (1994) Progressive growth of the Earth's continental crust and depleted mantle: geochemical constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(21), 4717-4738. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90203-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90203-8)
- Mitchell R.H., Wu F.Y., Yang Y.H. (2011) In situ U-Pb, Sr and Nd isotopic analysis of loparite by LA-(MC)-ICP-MS. *Chem. Geol.*, **280**(1-2), 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.11.008>
- Pin C., Briot D., Bassin C., Poitrasson F. (1994) Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Analyt. Chim. Acta*, **298**(2), 209-217. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00274-6](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00274-6)
- Pin Ch., Zalduegui J.F.C. (1997) Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Analyt. Chim. Acta*, **399**(1-2), 79-89. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00499-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00499-0)
- Platzner I.T., Habfast K., Walder A.J., Goetz A. (1997) Modern isotope ratio mass spectrometry. N. Y.: John Wiley & Sons, 514 p.
- Raczek I., Jochum K.P., Hofmann A.W. (2003) Neodymium and Strontium Isotope Data for USGS Reference Materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, GSP-1, GSP-2 and Eight MPI-DING Reference Glasses. *Geostand. Geoanalyt. Res.*, **27**(2), 173-179. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2003.tb00644.x>
- Raczek I., Stoll B., Hofmann A.W., Jochum K.P. (2001) High-Precision Trace Element Data for the USGS Reference Materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIC-SSMS. *Geostand. Newslett.*, **25**(1), 77-86. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00789.x>
- Tanaka T., Togashi S., Kamioka H., Amakawa H., Kagami H., Hamamoto T., Yuhara M., Orihashi Y., Yoneda S., Shimizu H., Kunimaru T., Takahashi K., Yanagi T., Nakano T., Fujimaki H., Shinjo R., Asahara Y., Tanimizu M., Dragusanu C. (2000) JNdi-1: A neodymium isotope reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.*, **168**(3-4), 279-281. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00198-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00198-4)
- Triton User Hardware Manual. Rev.0. Iss. 12/2002.
- Wasserburg G.J., Jacobsen S.B., DePaolo D.J., McCulloch M.T., Wen T. (1981) Precise determination of Sm/Nd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**(12), 2311-2323. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90085-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90085-5)
- Zhang L., Yang F., Hong L.B., Zhang Y., Soldner J., Zhang Y.Q., Ren Z.Y. (2022) In situ measurement of Sm-Nd isotopic ratios in geological materials with

Nd < 100 µg g⁻¹ by LA-MC-ICP-MS. *J. Analyt. Atom. Spectromet.*, **37**(9), 1776-1786.

REFERENCES

- Alfing J., Bröcker M., Setiawan N.I. (2021). Rb-Sr geochronology of metamorphic rocks from the Central Indonesian Accretionary Collision Complex: additional age constraints for the Meratus and Luk Ulo complexes (South Kalimantan and Central Java). *Lithos*, **388**, 105971.
- Bai J.H., Lin M., Zhong S.X., Deng Y.N., Zhang L., Luo K., Wu H., Ma J.L., Wei G.J. (2023) High intermediate precision Sm isotope measurements in geological samples by MC-ICP-MS. *J. Analyt. Atom. Spectromet.*, **38**(3), 629-637. <https://doi.org/10.1039/D2JA00412G>
- Bai J.H., Liu F., Zhang Z.F., Ma J.L., Zhang L., Liu Y.F., Zhong S.X., Wei G.J. (2021) Simultaneous measurement stable and radiogenic Nd isotopic compositions by MC-ICP-MS with a single-step chromatographic extraction technique. *J. Analyt. Atom. Spectromet.*, **36**(12), 2695-2703. <https://doi.org/10.1039/D1JA00302J>
- Blichert-Toft J., Frei R. (2001) Complex Sm-Nd and Lu-Hf isotope systematics in metamorphic garnets from the Isua supracrustal belt, West Greenland. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**(18), 3177-3187. [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00680-9](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00680-9)
- Carlson R.W. (2014) Thermal ionization mass spectrometry. *Treatise on Geochemistry*. (Ed. by H. Holland, K.E. Turekian). L., Elsevier, 337-354.
- Cheng H., King R.L., Nakamura E., Vervoort J.D., Zhou Z. (2008) Coupled Lu-Hf and Sm-Nd geochronology constrains garnet growth in ultra-high-pressure eclogites from the Dabie orogen. *J. Metamorphic Geol.*, **26**(7), 741-758. <https://doi.org/10.1111/j.1525-1314.2008.00785.x>
- Fershtater G.B., Krasnobayev A.A., Borodina N.S., Vishnyakova M.D., Soloshenko N.G., Streletskaia M.V., Montero P., Bea F. (2019) Age and isotope-geochemical features of the Murzinka-Adui metamorphic complex in connection with the problem of formation of the Murzinka interformational granite pluton. *Rus. Geol. Geophys.*, **60**(3), 287-308 (translated from *Geol. Geofiz.*, **60**(3), 342-365). <https://doi.org/10.15372/RGG2019039>
- Gorokhov I.M. (1985) Rubidium-strontium method of isotope geochronology. Moscow, Energoatomizdat Publ., 153 p. (In Russ.)
- Gregory C.J., McFarlane C.R., Hermann J., Rubatto D. (2009) Tracing the evolution of calc-alkaline magmas: in situ Sm-Nd isotope studies of accessory minerals in the Bergell Igneous Complex, Italy. *Chem. Geol.*, **260**(1-2), 73-86. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2008.12.003>
- Horwitz P., Chiarizia R., Dietz M., Diamond H., Nelson D. (1993) Separation and preconcentration of actinides from acidic media by extraction chromatography. *Analyt. Chim. Acta*, **281**(2), 361-372. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(93\)85194-O](https://doi.org/10.1016/0003-2670(93)85194-O)
- Jochum K.P., Weis U., Schwager B., Stoll B., Wilson S.A., Haug G.H., Andreae M.O., Enzweiler J. (2016) Reference values following ISO guidelines for frequently requested rock reference materials. *Geostand. Geoanalyt. Res.*, **40**(3), 333-350. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2015.00392.x>
- Kostitsyn Ju.A., Zhuravlev A.Z. (1987) An analysis of errors and optimize the method of isotopic dilution. *Geokhimiya*, (7), 1024-1036. (In Russ.)
- Li C., Chu Z., Wang X., Guo J., Wilde S.A. (2021) Determination of ⁸⁷Rb/⁸⁶Sr and ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ratios and Rb-Sr contents on the same filament loading for geological samples by isotope dilution thermal ionization mass spectrometry. *Talanta*, **233**, 122537. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2021.122537>
- Li C.F., Li X.H., Li Q.L., Guo J.H., Li X.H., Liu T. (2011) An evaluation of a single-step extraction chromatography separation method for Sm-Nd isotope analysis of microsamples of silicate rocks by high-sensitivity thermal ionization mass spectrometry. *Analyt. Chim. Acta*, **706**(2), 297-304. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.036>
- McAlister D., Horwitz P. (2007) Characterization of Extraction of Chromatographic Materials Containing Bis(2-ethyl-1-hexyl)Phosphoric Acid, 2-Ethyl-1-Hexyl (2-Ethyl-1-Hexyl) Phosphonic Acid, and Bis(2,4,4-Trimethyl-1-Pentyl) Phosphinic Acid. *Solvent extraction and Ion exchange*, **25**(6), 757-769. <https://doi.org/10.1080/07366290701634594>
- McCulloch M.T., Bennett V.C. (1994) Progressive growth of the Earth's continental crust and depleted mantle: geochemical constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **58**(21), 4717-4738. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(94\)90203-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(94)90203-8)
- Mitchell R.H., Wu F.Y., Yang Y.H. (2011) In situ U-Pb, Sr and Nd isotopic analysis of loparite by LA-(MC)-ICP-MS. *Chem. Geol.*, **280**(1-2), 191-199. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2010.11.008>
- Pin C., Briot D., Bassin C., Poitrasson F. (1994) Concomitant separation of strontium and samarium-neodymium for isotopic analysis in silicate samples, based on specific extraction chromatography. *Analyt. Chim. Acta*, **298**(2), 209-217. [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)00274-6](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)00274-6)
- Pin Ch., Zaldueguil J.F.C. (1997) Sequential separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks. *Analyt. Chim. Acta*, **399**(1-2), 79-89. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(96\)00499-0](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(96)00499-0)
- Platzner I.T., Habfast K., Walder A.J., Goetz A. (1997) Modern isotope ratio mass spectrometry. N. Y., John Wiley & Sons, 514 p.
- Pupyshev A.A., Sermyagin B.A. (2006) Discrimination ions according to mass at isotopic analysis by mass spectrometry with inductively coupled plasma. Ekaterinburg, GOU VPO UGTU-UPI, 132 p. (In Russ.)
- Raczek I., Jochum K.P., Hofmann A.W. (2003) Neodymium and Strontium Isotope Data for USGS Reference Materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, GSP-1, GSP-2 and Eight MPI-DING Reference Glasses. *Geostand. Geoanalyt. Res.*, **27**(2), 173-179. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2003.tb00644.x>
- Raczek I., Stoll B., Hofmann A.W., Jochum K.P. (2001) High-Precision Trace Element Data for the USGS Reference Materials BCR-1, BCR-2, BHVO-1, BHVO-2, AGV-1, AGV-2, DTS-1, DTS-2, GSP-1 and GSP-2 by ID-TIMS and MIC-SSMS. *Geostand. Newslett.*, **25**(1), 77-86. <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.2001.tb00789.x>
- Sermyagin B.A., Pupyshev A.A. (2008) Some issues in assessing the errors of mass spectrometric measurements of the isotopic composition of elements. *Mass-spectrometriya*, **5**(3), 163-184. (In Russ.)

- Sysoev A.A., Artaev V.B., Kashcheev V.V. (1993) Isotope mass spectrometry. Moscow, Energoatomizdat Publ., 288 p. (In Russ.)
- Tanaka T., Togashi S., Kamioka H., Amakawa H., Kagami H., Hamamoto T., Yuhara M., Orihashi Y., Yoneda S., Shimizu H., Kunimaru T., Takahashi K., Yanagi T., Nakano T., Fujimaki H., Shinjo R., Asahara Y., Tanimizu M., Dragusanu C. (2000) JNdi-1: A neodymium isotopic reference in consistency with LaJolla neodymium. *Chem. Geol.*, **168**(3-4), 279-281. [https://doi.org/10.1016/S0009-2541\(00\)00198-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2541(00)00198-4)
- Triton User Hardware Manual. Rev.0. Iss. 12/2002.
- Wasserburg G.J., Jacobsen S.B., DePaolo D.J., McCulloch M.T., Wen T. (1981) Precise determination of SmNd ratios, Sm and Nd isotopic abundances in standard solutions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **45**(12), 2311-2323. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90085-5](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90085-5)
- Zhang L., Yang F., Hong L.B., Zhang Y., Soldner J., Zhang Y.Q., Ren Z.Y. (2022) In situ measurement of Sm-Nd isotopic ratios in geological materials with Nd < 100 µg g⁻¹ by LA-MC-ICP-MS. *J. Analyt. Atom. Spectromet.*, **37**(9), 1776-1786.
- Zhuravlev A.Z., Zhuravlev D.Z., Kostitsyn Ju.A., Chernyshev I.V. (1987) Determination of samarium-neodymium ratios for the purposes of geochronology. *Geokhimiya*, **8**, 1115-1129. (In Russ.)

Фосфатные минералы-геохронометры: особенности кристаллохимии и радиационного разупорядочения, методические вопросы их микрозондового неізотопного U–Th–Pb_{tot}-датирования

В. А. Булатов, Д. А. Замятин, С. Л. Вотяков, Д. Д. Коровин,
В. Н. Смирнов, С. В. Прибавкин

Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург,
ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: vladislavtatica@gmail.com

Поступила в редакцию 11.04.2024 г., принята к печати 19.04.2024 г.

Объект исследования. Фосфатные минералы-геохронометры – международный образец сравнения монацита из пегматитов Trebilcock с возрастом 272 ± 2 млн лет, монацит из пегматитов Шарташского массива, монацит, чералит и ксенотим из лейкогранита Пещернинского штока и диорита Хомутинского массива, Средний Урал. **Методы.** Химический состав минералов изучен с помощью рентгеноспектрального микроанализатора CAMECA SX 100; спектры комбинационного рассеяния получены на конфокальном спектрометре LabRAM HR800 Evolution. **Цель.** Исследование внутренней текстуры зерен фосфатных минералов-геохронометров на основе их элементного и спектроскопического картирования; анализ особенностей кристаллохимии и радиационного разупорядочения минералов; их микрозондовое неізотопное U–Th–Pb_{tot}-датирование; отработка соответствующего алгоритма использования аналитических методик. **Результаты.** Показано, что изученные монациты относятся к чериевой разновидности с содержанием ThO₂ от 1.1 до 17.2, UO₂ – от 0 до 0.8, PbO – от 0.01 до 0.23 мас. % (при пределах обнаружения 160, 230, 110 г/т); при анализе содержания PbO фоновая линия интерполирована в модели линейного (монацит Trebilcock, монацит и чералит Пещернинского штока) и экспоненциального фона (монацит Шарташского массива). Выявлено, что для монацита реализуется как хаттонитовый, так и чералитовый тип изоморфизма; параметр нестехиометричности его состава $\beta = (\text{Si} + \text{Ca})/(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb} + \text{S})$ лежит в интервале 0.95–1.05, что свидетельствует о сохранности U–Th–Pb-системы. Анализ BSE-изображений, карт распределения интенсивности РЭ-линий Th M_α и Pb M_α, точечных анализов состава и результатов спектроскопического картирования параметров колебательной моды $\nu_1(\text{PO}_4)$ свидетельствует о высокой однородности монацита Trebilcock и ярко выраженной зональности уральских монацитов. Показано, что параметры колебательной моды $\nu_1(\text{PO}_4)$ в монацитах определяются суперпозиционным влиянием двух факторов – химического и радиационного разупорядочения. Данные по содержанию U, Th, Pb для различных зон зерен монацитов использованы для выполнения неізотопного U–Th–Pb_{tot}-датирования: получены средневзвешенные значения возраста по зонам, выполнены изохронные построения на диаграмме ThO₂*–PbO. Полученные датировки по образцу Trebilcock удовлетворительно согласуются с литературными, датировки монацитов Пещернинского штока и Шарташского массива – с данными изотопных U–Pb-датировок по циркону. **Выводы.** Проанализированы физико-химические характеристики чералита, ксенотима и циркона в пробах Пещернинского штока; предприняты попытки U–Th–Pb_{tot}-датирования чералита, ксенотима и циркона. Описанный алгоритм и аналитические методики использованы в ЦКП “Геоаналитик” для микрозондового неізотопного датирования фосфатных минералов.

Ключевые слова: химическое датирование, монацит, чералит, ксенотим, ЭЗМА, спектроскопия, комбинационное рассеяние света

Источник финансирования

Исследования выполнены в рамках государственного задания ИГТ УрО РАН, темы №№ 124020300057-6 и 123011800012-9 с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГТ УрО РАН

Для цитирования: Булатов В.А., Замятин Д.А., Вотяков С.Л., Коровин Д.Д., Смирнов В.Н., Прибавкин С.В. (2024) Фосфатные минералы-геохронометры: особенности кристаллохимии и радиационного разупорядочения, методические вопросы их микрозондового неізотопного U–Th–Pb_{tot}-датирования. *Литосфера*, 24(2), 376–397. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-376-397>

For citation: Bulatov V.A., Zamyatin D.A., Votyakov S.L., Korovin D.D., Smirnov V.N., Pribavkin S.V. (2024) Phosphate geochronometer minerals: Crystal chemistry and radiation disorder, methodological issues of their microprobe non-isotope U–Th–Pb_{tot} dating. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 376–397. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-376-397>

© В.А. Булатов, Д.А. Замятин, С.Л. Вотяков, Д.Д. Коровин, В.Н. Смирнов, С.В. Прибавкин, 2024

Phosphate geochronometer minerals: Crystal chemistry and radiation disorder, methodological issues of their microprobe non-isotope U–Th–Pb_{tot} dating

Vladislav A. Bulatov, Dmitriy A. Zamyatin, Sergey L. Votyakov, Dmitriy D. Korovin,
Vladimir N. Smirnov, Sergey V. Pribavkin

A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st.,
Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: vladislavlatica@gmail.com

Received 11.04.2024, accepted 19.04.2024

Research subject. Phosphate mineral geochronometers – the international reference sample of Trebilcock monazite from pegmatites with the age of 272 ± 2 Ma, as well as samples of monazite from pegmatites of the Shartash massif and monazite, cheralite and xenotime from leucogranite of the Peshcherninsky stock and diorite of the Khomutinsky massif, Middle Urals. **Methods.** The composition of minerals was studied using CAMECA SX100 microprobe; Raman spectra were obtained using LabRAM HR800 Evolution confocal spectrometer. **Research aim.** Study of the internal texture of the grains of phosphate minerals on the basis of their elemental and spectroscopic mapping; analysis of the mineral crystal chemistry and estimation of auto-irradiation doses; microprobe non-isotopic U–Th–Pb_{tot} dating of phosphate minerals; development of the appropriate algorithm for using analytical techniques. **Results.** It has been shown that the studied monazites belong to the cerium variety with ThO₂ content from 1.1 to 17.2; UO₂ – from 0 to 0.8; PbO – from 0.01 to 0.23 wt % (detection limits 160, 230, and 110 ppm). When analyzing the PbO content, the background line was interpolated into models of linear background (Trebilcock monazite, monazite and cheralite of the Peshcherninsky stock) and exponential background (monazite of the Shartash massif). It has been shown that for monazite, both huttonite and cheralite types of isomorphism are realized; the non-stoichiometric parameter of its composition $\beta = (\text{Si} + \text{Ca})/(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb} + \text{S})$ lies in the range of 0.95–1.05, which indicates the preservation of the U–Th–Pb-system. The analysis of BSE-images, intensity distribution maps of the Th M_α and Pb M_α RE lines, compositional point analyses and the results of spectroscopic mapping of the parameters of the ν₁(PO₄) vibrational mode testify to high homogeneity of Trebilcock monazite and pronounced zoning of the Ural monazites. It has been shown that the parameters of the ν₁(PO₄) vibrational mode in monazites are determined by the superposition of two factors, i.e. chemical and radiation disorder. The data on U, Th, and Pb content for different zones of monazite grains were used to perform non-isotopic U–Th–Pb_{tot} dating: weighted average age values for the zones were obtained, and isochron plotting was made on the ThO₂* vs. PbO diagram. The datings obtained based on the Trebilcock sample are in satisfactory agreement with the literature. **Conclusions.** The dating of monazite from leucogranite of the Peshcherninsky stock and the Shartash massif are in agreement with the U–Pb isotopic dating of zircon. The physical and chemical characteristics of cheralite, xenotime, and zircon in samples from the Peshcherninsky stock were analyzed. The U–Th–Pb_{tot} dating of cheralite, xenotime, and zircon was attempted. The described algorithm and analytical methods were used at the Geoanalitik Common Use Center for microprobe non-isotopic dating of phosphate minerals.

Keywords: chemical dating, monazite, cheralite, xenotime, ESMA, spectroscopy, raman scattering

Funding information

The research was conducted within the framework of the State Assignment of the IGG Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, topics No. 124020300057-6 and 123011800012-9 using CCP equipment “Geoanalyst” IGG UB RAN

Acknowledgements

The authors are grateful to E.A. Pankrushina for her help in recording the RAMAN spectra and mapping the Trebilcock monazite.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы геохронологические исследования базируются преимущественно на локальных данных по U–Pb изотопному составу основного минерала-геохронометра циркона и в меньшей степени других акцессорных минералов-концентраторов радиоактивных элементов – монацита, бадделеита, титанита и др. Для минералов с высокими содержаниями U и Th, достаточно часто гетерохронных, неізотопное микрозондовое датирование (U–Th–Pb_{tot} dating, CHIME dating) и сегодня остается практически единственным методом

оценки их возрастной эволюции. Датировки этих минералов локальными изотопными методами требуют разработки специальных методик; напротив, методы их химического датирования достаточно низкостратны и экспрессны, что очень важно при решении прикладных геологических задач.

Число публикаций, посвященных использованию химического датирования минералов из различных геологических объектов, неуклонно растет. Опубликована серия обобщающих работ, посвященных различным аспектам химического датирования (см. например, (Boatner et al., 2002; Jercinovic, Williams, 2005; Baldwin et al., 2006; Вотяков и др.,

2011; Zamyatin et al., 2017). В большинстве прикладных геохронологических работ материалovedческие аспекты исчерпываются лишь анализом BSE-изображений зерен минерала и выделением на этой основе их неоднородной внутренней структуры и гетерохронности. Лишь в единичных работах наряду с датированием минералов-геохронометров рассматриваются особенности их кристаллохимии и спектроскопических свойств. Представляется, что и сегодня классический метод неизотопного датирования в микрозондовом варианте не утратил перспективности на фоне изотопных подходов как первичный низкочастотный экспресс-метод, основанный на использовании современных микрозондов высокой чувствительности, сопоставительных схем расчета возраста, в том числе изохронного для нескольких минералов с существенно различным содержанием U и Th в сочетании с изучением локальных спектроскопических свойств минералов и их авторырадиационного повреждения методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), фото-, катодолюминесцентной и ИК-Фурье спектроскопии, дифракции обратно-рассеянных электронов и др. (Kusiak et al., 2010; Вотяков, Щапова, Хиллер, 2011; Zamyatin et al., 2017).

Микрозондовое датирование заняло свою особую нишу среди других аналитических методик с кругом специфических задач, решение которых изотопными методами затруднено (Williams et al., 2017; Montel et al., 2018), в частности, это единственный метод для оценки возраста минералов с высоким содержанием U (Th), часто значимо гетерохронных, хотя характеристики метода, в частности невысокое возрастное разрешение, требование относительно высокого содержания радиогенного Pb выше предела обнаружения в 30–100 г/т, невозможность датировок минералов с повышенным содержанием Pb₀₆ (Montel et al., 1996; Cocherie, Legendre, 2007), существенно ниже таковых для изотопных методик. Сформулированные выше условия выполняются не всегда; требуются специальные исследования в каждом конкретном случае для оценки степени их выполнения.

Микрозондовое датирование, как правило, выполняется по монациту, ураниниту, тораниту и в меньшей степени ксенотиму и циркону, но исключительно с высоким (на уровне нескольких мас. %) содержанием Th и U (Parrish, 1990; Suzuki et al., 1991, 1994; Montel et al., 1996; Grew et al., 2001; Asami et al., 2002; Suzuki, Kato, 2008; Yokoyama et al., 2010; Вотяков и др., 2011; Королюк, Нигматулина, 2013; Вотяков и др., 2016; Zamyatin et al., 2017; Щапова и др., 2020). При содержании U, Th и в особенности Pb 0.1 мас. % и выше методика их измерения и расчета возраста достаточно проработана и надежна (см., например (Jercinovic, Williams, 2005; Вотяков и др., 2011; Montel et al., 2018)). При содержании этих элементов на пределе чувстви-

тельности микрозондов ($n \cdot 10$ г/т) требуется более тщательный учет всех возможных источников погрешности измерения: взаимного наложения характеристических рентгеноэмиссионных (РЭ) линий элементов, их сдвига, неполного соответствия стандартных и анализируемых образцов, радиационной нестабильности минерала и пучка электронов, недостаточно корректной аппроксимации фоновых линий и др. Отметим, что ошибки в измерении содержания даже на уровне $n \cdot 10$ г/т могут вызывать значимые отклонения расчетных датировок от реальных. В настоящее время решены многие вопросы устранения источников ошибки при анализе, в частности, предложено определять фоновые составляющие не в традиционном линейном приближении, а в экспоненциальном – путем анализа спектра (Jercinovic, Williams, 2005) или набора точек в области аналитической линии (“мультиточечный” метод) (Allaz et al., 2019б).

Представляется актуальным развитие методик микрозондового U–Th–Pb-датирования в приложении к минералам с номинально низким содержанием U и Th (циркона, бадделеита, ксенотима и др.), комплексирование с локальными спектроскопическими исследованиями и локальными U–Pb-изотопными ЛА-ИСП-МС-датировками минералов. Отдельный важный вопрос о разработке критериев замкнутости U–Th–Pb-системы на основе привлечения данных о внутреннем строении минералов, схемах изоморфизма и их локальных спектроскопических характеристиках; анализ влияния авторырадиационной деструкции – явления метамиктизации, типичной для минералов-концентраторов U и Th. Отметим, что монацит составляет исключение из данного правила: в природе не встречается метамиктных монацитов, так как для минерала характерно значимое термическое залечивание авторырадиационных повреждений структуры; существенную роль в процессе отжига дефектов в монаците играют высокоэнергетические α -частицы. Структурное разупорядочение монацита определяется как химическим фактором, который возникает вследствие изо- и гетеровалентных замещений в катионной подрешетке ионами различного радиуса (Silva et al., 2006; Вотяков и др., 2011), так и радиационным за счет распада U и Th (Ewing et al., 2003). Определение соотношения этих двух вкладов в нарушение периодичности является актуальной задачей для получения данных о термической истории монацита. Исследованию разупорядочения монацита с использованием спектроскопии КРС посвящены работы (Podor, 1995; Seydoux-Guillaume et al., 2002; Nasdala et al., 2010; Вотяков и др., 2011; Ruschel et al., 2012), в которых показано, что вклад химического и радиационного факторов в разупорядочение структуры монацитов соизмерим в отличие от цирконов, у которых роль изоморфных замещений в уширении линий КРС пренебрежимо ма-

ла по сравнению с радиационным дефектообразованием.

В настоящей работе представлено описание алгоритма и реализованных аналитических методик микрозондового неізотопного U–Th–Pb_{tot}-датирования фосфатных минералов-геохронометров на примере международного образца сравнения (ОС) монацита из пегматитов Trebilcock с возрастом 272 ± 2 млн лет, монацита из пегматитов Шарташского массива, монацита, чералита и ксенотима из лейкогранита Пещернинского штока и диорита Хомутинского массива, Средний Урал. Алгоритм методик включал в себя 1) исследование внутренней текстуры зерен на основе их элементного и спектроскопического картирования, 2) анализ особенностей кристаллохимии минерала, 3) дискриминацию различных зон зерна и их датирование.

АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ОБРАЗЦЫ

Аналитические данные по содержанию матричных и примесных элементов, BSE-изображения и карты распределения элементов в зернах монацита и чералита получены на микроанализаторе Cameca SX100. Калибровка содержания элементов выполнена по РЭ-линиям U M_β, Th M_α, Pb M_{α,β} с применением стандартов Th-glass, U-glass и Pyromorphite из набора Chron1 (P&H Developments); для измерения содержания Pb в монаците и чералите использовалась линия Pb M_α, в ксенотиме – Pb M_β. Ускоряющее напряжение – 15 кВ, ток зонда – 200 нА, время измерения – 140 с. Для достижения удовлетворительного отношения S/N время записи спектров в диапазонах, соответствующих линиям Pb M_{α,β}, U M_β, Th M_α, достигало 3600 с. Пределы определения Th и U – 160 и 230 г/т, Pb – 110 г/т (линия Pb M_α) и 160 г/т (линия Pb M_β) г/т; элементное картирование зерен выполнено по интенсивности линий U M_β, Th M_α, Pb M_α, Ce L_α, Y L_α, Si K_α.

Традиционно фоновые составляющие РЭ-спектра аппроксимируются в линейном приближении, что вызывает некоторое завышение интенсивности фона и, соответственно, занижение измеряемого содержания элемента. Это достаточно критично при анализе проб с низким содержанием Pb; при анализе проб с пониженным содержанием Pb более корректна аппроксимация фона экспоненциальной или полиномиальной функцией (Jercinovic, Williams, 2005). Необходимо отметить, что величина занижения содержания Pb зависит также от интервала между точками на РЭ-спектре, в которых выполнены измерения аналитической линии Pb M_α и фона. В настоящей работе фоновая линия была интерполирована в модели линейного фона для монацита Trebilcock, монацита и чералита Пещернинского штока и экспоненциального фона для монацита Шарташского массива.

Химическое датирование минералов выполнено, следуя работам (Вотяков и др., 2011; Замятин и др., 2017; Щапова и др., 2020) и используя рекомендации (Jercinovic, Williams, 2005; Jercinovic et al., 2012; Allaz et al., 2019б). Точечное датирование по единичным измерениям U, Th, Pb в зерне выполнено в предположении пренебрежимо малого содержания нерадиогенного Pb; оценка средневзвешенного значения по возрастным гистограммам проведена для каждого зерна монацита. Определение возраста по диаграмме ThO₂*–PbO, где ThO₂* – сумма измеренного и эквивалентного ThO₂, рассчитанного по содержанию UO₂, выполнено в рамках подхода (Suzuki, Kato, 2008).

Спектры КРС в области относительного волнового числа 100–1100 см⁻¹ получены с использованием конфокального спектрометра LabRAM HR800 Evolution с дифракционной решеткой 1800 штр/мм при возбуждении He-Ne-лазером (633 нм) вблизи тех же точек зерен, в которых был выполнен микрозондовый анализ. Сигнал КРС собирался объективами микроскопа Olympus 100× (NA = 0.9) и 50× (NA = 0.7) в геометрии 180° с пространственным разрешением ≈1 мкм.

Монацит Trebilcock. Отработка аналитических методик и алгоритма выполнена на примере международного ОС монацита Trebilcock из пегматитов района Topsham на юго-западе Maine (северо-восток США) с возрастом 272 ± 2 млн лет, свойства которого описаны в работах (Tomascak et al., 1996; Fisher et al., 2011; Larson et al., 2022).

Монацит Mnz70 (PS2013) из гранитных пегматитов Шарташского массива отобран в щебеночном карьере у пос. Изоплит (56°51'47"N 60°44'52"E). Пегматиты детально описаны в работе (Вотяков и др., 2016); они представляют собой крутопадающие жильные тела серой окраски; по данным U–Th–Pb_{tot}-датирования высокоуранового циркона, время формирования заключительных пневматолит-гидротермальных фаз гранитного магматизма оценено в 300–320 млн лет. В работе исследованы зерна монацита, выделенные из пегматитов и зафиксированные в эпоксидной смоле.

Монацит, ксенотим, чералит из лейкогранитов Пещернинского штока (пробы Ном-24, 25), и *чералит, циркон из диоритов Хомутинского массива* (проба Ном-12).

Изучены зерна редкоземельных фосфатов из пород небольших по размеру (от сотен метров до 5 км в поперечнике) гранитоидных и габбро-гранитоидных интрузий, которые прорывают тоналиты и трондьемиты силурийского возраста в западной части Рефтинского ареала габбро-гранитоидного магматизма Восточной зоны Среднего Урала (Смирнов и др., 2018). По данным изотопного датирования цирконов на SHRIMP-II U–Pb-возраст пород этих тел составляет 396 ± 3 млн лет (Коровин и др., 2023).

Выполненные исследования включали изучение монацита, ксенотима и чералита из лейкогранита Пещернинского штока, расположенного в северной части полосы развития этих интрузий, а также циркона и чералита из диорита Хомутинского массива, залегающего в южной части этой полосы. Место отбора проб лейкогранита (Ном-24, 25) – правый берег р. Пещерная в 200 м от устья, координаты – $57^{\circ}07.069'N$, $61^{\circ}36.286'E$. Лейкограниты представляют собой массивные мелко- до среднезернистых породы белого, желтого или светло-бежевого цвета. Главными породообразующими минералами этих пород являются кварц (40–45%), олигоклаз (30–35%), ортоклаз (12–18%) и биотит ($\approx 4\%$), акцессорные минералы представлены магнетитом, ильменитом, апатитом, цирконом, монацитом, ксенотимом и чералитом. По химическому составу лейкограниты относятся к калиево-натриевому ряду известково-щелочной серии ($Na_2O + K_2O = 6.69–7.79$ мас. %, $Na_2O/K_2O = 0.9$). Монацит из лейкогранитов образует вытянутые или округлые индивиды размером до 180 мкм, некоторые из них находятся в сростании с апатитом. Ксенотим встречается достаточно редко в виде зерен изометричной формы, обычно находящихся в сростаниях с зернами циркона. В биотите обнаружено включение зерна чералита в сростании с апатитом размером около 70 мкм. Основная часть чералита имеет размер около 15 мкм.

Место отбора пробы диорита Хомутинского массива (Ном-12) – в 1.5 км на юг от пос. Белокаменный, координаты – $56^{\circ}55.343'N$, $61^{\circ}34.315'E$. Диориты представляют собой среднезернистые породы серого цвета. Главными породообразующими минералами являются лабрадор (75–80%), амфибол (20–25%), пироксен ($<1\%$), акцессорные минералы представлены магнетитом, ильменитом, апатитом, цирконом и чералитом. По химическому составу диориты относятся к калиево-натриевому ряду известково-щелочной серии ($Na_2O + K_2O = 3.92–4.05$ мас. %, $Na_2O/K_2O = 4$). Зерно чералита в диорите располагается в интерстиции между зернами плагиоклаза в сростании с цирконом. В работе исследованы зерна чералита и циркона в плоскопараллельных полированных шлифах.

СОСТАВ, ТЕКСТУРА ЗЕРЕН, КАРТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ, МИКРОЗОНДОВОЕ U–Th–Pb_{tot}-ДАТИРОВАНИЕ МИНЕРАЛОВ: РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Монацит Trebilcock из пегматитов района Topsham (северо-восток США)

Изученный кристалл монацита относится к цериновой разновидности (Ce_2O_3 от 18.9 до 21.8 мас. %) с высоким содержанием La_2O_3 (до 8.6), Nd_2O_3 (до

10.9) и Pr_2O_3 (до 3.2 мас. %) (табл. 1, рис. 1, 2). Содержание Th составляет от 12.6 до 15.2; U – от 0.52 до 0.70; Pb – от 0.165 до 0.214 мас. % (при анализе Pb в данном монаците фоновая линия в области Pb M_a была интерполирована в рамках традиционной модели линейного фона, что вполне обоснованно, так как содержание Pb достаточно высокое). В настоящей работе в зависимости от содержания Pb в пробе фоновая линия была интерполирована как в модели линейного фона (монацит Trebilcock, монацит и чералит Пещернинского штока), так и экспоненциального (монацит Шарташского массива). Ниже показано, что при интерполяции фона линейной функцией происходит занижение содержания Pb, причем относительная величина этого занижения в первую очередь зависит от его содержания. Зависимость, представленная на рис. 6д, свидетельствует о том, что при содержании Pb выше 0.1 мас. % занижение этой величины в модели линейного фона не превышает 0.003 мас. %; при этом стандартное отклонение результатов анализа (параметр 3σ) составляет в среднем 0.008–0.01 мас. %. Заметим, что величина занижения содержания Pb зависит также от интервала между точками на РЭ-спектре, в которых выполнены измерения аналитической линии Pb M_a и фона (рис. 5а). При анализе проб с пониженным содержанием Pb применение аппроксимации фона линейной функцией некорректно (Jercinovic, Williams, 2005).

Анализ данных по составу монацита Trebilcock (см. табл. 1) позволяет предположить, что в минерале реализуются как хаттонитовая $2P3\bar{E}^{3+} \rightarrow Th^{4+}(U^{4+}) + Ca^{2+}$, так и чералитовая $P3\bar{E}^{3+} + P^{5+} \rightarrow Th^{4+}(U^{4+}) + Si^{4+}$ схемы изоморфизма (см. рис. 1). В подавляющем числе аналитических точек кристалла параметр нестехиометричности его состава $\beta = (Si + Ca)/(Th + U + Pb + S)$ лежит в интервале 0.95–1.05 (см. рис. 1), что согласно работе (Suzuki, Kato, 2008) свидетельствует о сохранности (замкнутости) U–Th–Pb-системы. Анализ BSE-изображений, карт распределения элементов и точечных анализов состава кристалла указывает на то, что он достаточно однороден, тем не менее нами дискриминированы три (I–III) зоны, в которых интенсивности РЭ-линий Th M_a и Ce L_a несколько различны (см. рис. 2а, б).

На рис. 2ж представлены типичные спектры КРС, полученные с локальностью порядка 1 мкм для монацита Trebilcock в области относительно волнового числа 100–1100 cm^{-1} , а на рис. 3в – их фрагменты в области 870–1050 cm^{-1} . Фиксируется до 10 колебательных мод, две из которых $\nu_2(PO_4)$ и $\nu_1(PO_4)$ при 418 и 974 cm^{-1} , соответственно, имеют наибольшую интенсивность. В табл. 1 представлены значения ширины линии $\nu_1(PO_4)$ на половине ее высоты (далее FWHM). На картах распределения положения и ширины FWHM линий 418 и 974 cm^{-1} во фрагменте кристалла размером 500 × 500 мкм

Таблица 1. Содержание оксидов (мас. %), возраст (млн лет), доза автооблучения (10^{18} α-распл/г) и ширина линии $\nu_1(PO_4)$ FWHM (cm^{-1}) монацитов из пегматитов Trebilcock и Шарташского массива, монацитов и чаролитов из лейкогранитов Пещеринского штока

Table 1. Oxide content (wt %), age (Ma), self-irradiation dose (10^{18} α-part/g) and linewidth $\nu_1(PO_4)$ FWHM (cm^{-1}) of Trebilcock monazites and those of the Shartash massif, monazites and charolites of the Peshcherninsky stock

Проба	Зо-на	P ₂ O ₅	Ce ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Nd ₂ O ₃	Pr ₂ O ₃	Sm ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Dy ₂ O ₃	EuO	Y ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	SrO	FeO	MnO	ThO ₂	UO ₂	PbO	SO ₂	Сум-ма	Воз-раст	Доза	FWHM
Монацит Trebilcock	I	28.17	18.88	7.03	10.23	2.89	3.53	2.54	1.08	H.o.	2.92	1.71	2.27	0.11	H.o.	0.54	17.05	0.78	0.22	0.01	100	272±2	54.0	22.55
	II	27.38	20.36	7.88	10.1	2.84	3.18	2.12	0.88	0.07	2.23	1.52	2.4	0.14	H.o.	0.53	16.45	0.69	0.21	0.01	99		50.9	21.57
	III	28.19	21.38	8.5	10.36	2.95	H.o.	1.98	0.86	0.09	2.16	1.4	2.09	0.16	H.o.	0.57	14.81	0.59	0.19	0.02	99.5		46.8	20.11
Шарташ-ский мас-сив, монацит Mnz70	I	27.77	32.81	23.11	3.95	2.00	H.o.	0.11	H.o.	0.36	0.27	0.43	1.34	H.o.	H.o.	H.o.	6.62	0.12	0.08	H.o.	99.0	306±12	21.7	12.85
	II	28.20	33.74	23.28	4.06	2.20	H.o.	0.07	H.o.	0.37	0.29	0.38	0.97	H.o.	H.o.	H.o.	4.83	0.09	0.06	H.o.	98.5	360±17	18.5	11.51
	III	28.41	33.90	23.75	4.02	2.29	H.o.	0.07	H.o.	0.38	0.21	0.31	0.85	H.o.	H.o.	H.o.	3.91	0.07	0.05	H.o.	98.2	336±17	12.0	10.71
	IV	29.67	34.47	25.53	4.26	2.19	H.o.	0.09	H.o.	0.38	0.21	0.31	0.44	H.o.	H.o.	H.o.	1.50	0.02	0.03	H.o.	99.1	363±38	6.5	8.78
Пещер-нинский шток, чаролит Chrl-I	–	24.41	6.84	3.33	2.71	0.78	0.64	H.o.	0.26	H.o.	1.42	6.83	2.68	0.36	4.50	0.23	44.77	0.06	0.07	H.o.	99.9	38.4±6	179*	–
	–	26.04	5.48	3.36	3.03	0.76	0.40	0.47	0.23	H.o.	1.75	7.22	2.51	0.43	4.37	0.17	41.25	0.36	0.12	H.o.	97.9	65.3±9	169*	–
	–	25.09	7.66	3.39	2.73	0.84	0.39	0.71	0.32	H.o.	1.61	8.14	1.68	0.27	2.78	0.20	43.34	H.o.	0.08	H.o.	99.6	43.9±8	172*	–
Пещер-нинский шток, монацит Mnz-I	I	30.13	28.92	14.48	10.59	3.43	1.42	0.91	0.4	H.o.	1.52	0.77	0.52	0.15	0.05	0.66	4.58	0.03	0.08	0.2	99.4	397±9	35.6	16.64
	II	29.93	27.68	12.95	11.08	3.35	1.75	1.12	0.55	0.10	1.95	0.91	0.71	0.12	0.02	0.71	5.91	0.02	0.10	0.15	99.6		24.6	14.83
	III	30.46	25.48	12.2	10.06	3.21	1.38	0.99	0.72	0.10	2.91	1.13	0.76	0.19	0.16	0.62	8.04	0.37	0.15	0.07	99.0		19	13.27
Пещер-нинский шток, монацит Mnz-II	I	30.37	26.51	13.02	10.14	3.33	1.66	1.07	0.62	0.11	2.62	1.06	0.74	0.17	0.11	0.65	6.89	0.47	0.14	0.15	99.8	393±10	33.1	16.64
	II	30.79	26.91	13.57	10.11	3.21	1.54	0.83	0.63	H.o.	2.78	0.94	0.52	0.15	0.02	0.66	5.76	0.37	0.12	0.08	99.7		29.6	14.83
	III	30.4	29.89	15.94	10.07	3.35	1.32	0.82	0.31	H.o.	1.12	0.7	0.42	0.24	H.o.	0.67	3.6	0.04	0.07	0.27	99.6		18.6	13.27
Пещер-нинский шток, монацит Mnz-III	–	30.54	25.98	9.06	12.49	3.65	2.89	1.69	0.79	0.08	2.81	0.9	0.72	0.17	0.05	0.73	6.71	0.1	0.13	0.05	99.5	403±9	30	–
	–	29.72	24.67	9.11	11.83	3.49	2.33	1.82	1	0.06	3.66	0.86	0.93	0.12	H.o.	0.68	7.42	0.08	0.13	0.07	98.6		–	–
	–	30.37	25.18	7.75	12.7	3.72	3.25	2.04	0.89	H.o.	3.12	1.06	0.65	0.11	0.02	0.72	7.23	0.11	0.13	0.04	99.7		–	–

Примечание. H.o. – здесь и в табл. 2 – не обнаружено; * доза автооблучения для чаралита рассчитана с использованием датировки монацита в 397.9 млн лет.

Note. H.o. – here and in the Table 2 – not detected; * self-irradiation dose for cheralite was calculated using the age of Mnz-I monazite 397.9 Ma.

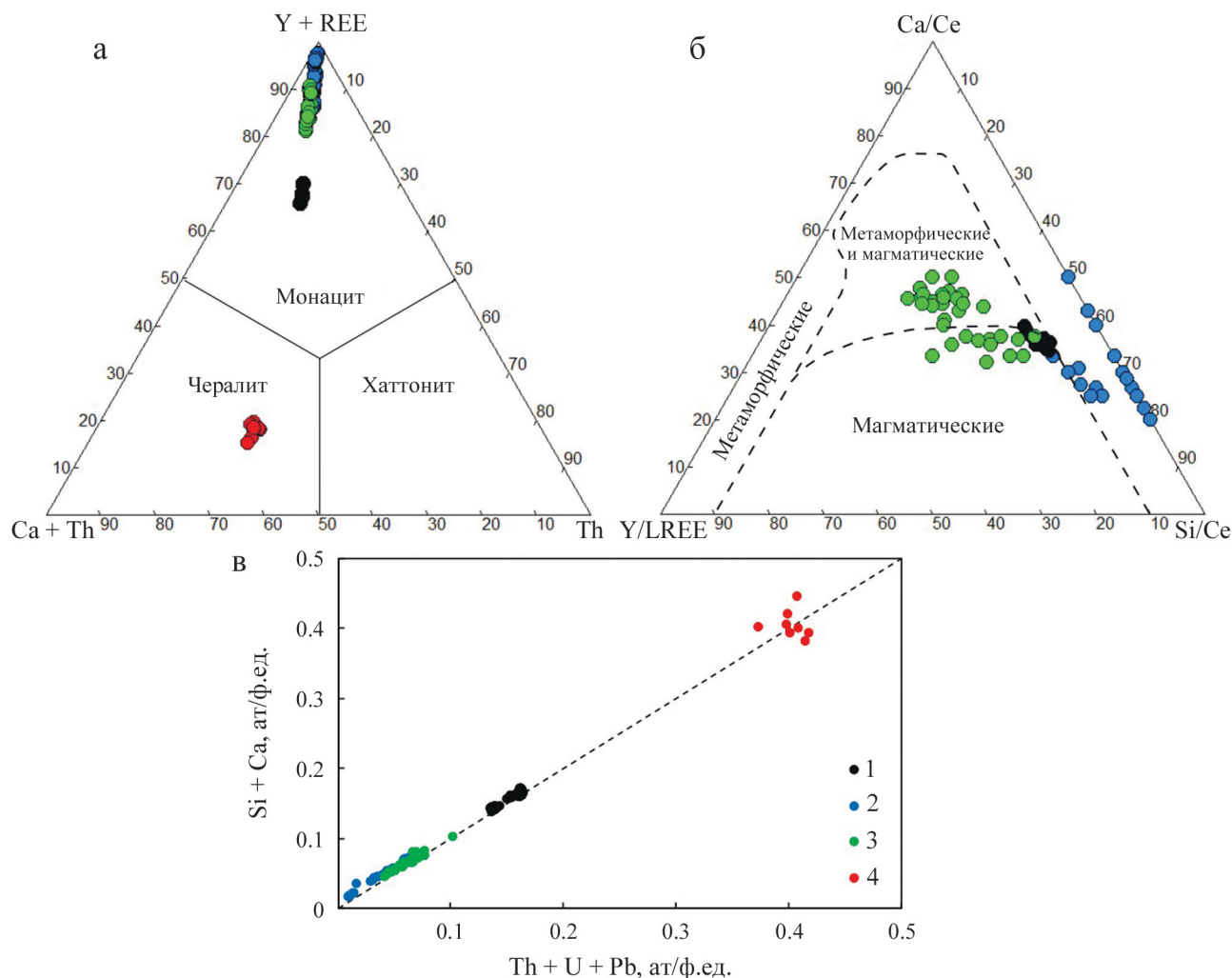


Рис. 1. Тройные диаграммы конечных членов хаттонита, чералита и монацита (а) и отношений содержания $\text{Ca/Ce-Si/Ce-Y/LREE}$ в монацитах Trebilcock (1) и Mnz70 (I–IV) Шарташского массива (2), монацитах Mnz-I–III (3) и чералите Chrl-I Пещернинского штока (4) (б); соотношение $(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb})$ vs. $(\text{Si} + \text{Ca})$ (пунктир – $(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb}) = (\text{Si} + \text{Ca})$) (в).

Зоны магматических и метаморфических монацитов согласно (Wu L.-G. et. al., 2019).

Fig. 1. Ternary diagram of monazite end-members: cheralite, huttonite, and monazite (a) and content of $\text{Ca/Ce-Si/Ce-Y/LREE}$ in Trebilcock monazites (1) and Mnz70 (I–IV) of the Shartash massif (2), Mnz-I–III monazites (3) and charolites (4) of the Peshcherninsky stock; $(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb})$ vs. $(\text{Si} + \text{Ca})$ (dotted line – $(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb}) = (\text{Si} + \text{Ca})$) (в).

Zones of igneous and metamorphic monazites according to (Wu L.-G. et. al., 2019).

(см. рис. 2в–е) отчетливо видно, что вариации параметров линий по кристаллу незначительны, что свидетельствует об его однородности. На рис. 4а представлены данные по соотношению ширины FWHM и положения колебательной линии $\nu_1(\text{PO}_4)$ в различных аналитических точках кристалла монацита Trebilcock, а также усредненные значения по трем различным зонам кристалла.

В последние годы метод конфокальной спектроскопии КРС активно применяется для характеристики структурного состояния как природных, так и синтетических монацитов (Švecová et al., 2016;

Baughman et al., 2017; Zietlow et al., 2017). Колебательные моды в кристаллической структуре монацита (Boatner et al., 1988) могут быть представлены в терминах неприводимых представлений точечной группы $C2h$ как $\Gamma = A_g(6T, 3R, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4) + A_u(5T, 3R, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4) + B_g(6T, 3R, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4) + B_u(4T, 3R, \nu_1, 2\nu_2, 3\nu_3, 3\nu_4)$, где T и R – поступательные и вращательные соответственно решеточные моды, в которых участвуют ионы Ln и PO_4 ; ν_i – собственные моды невзаимодействующих PO_4 тетраэдров ($i = 1-4$) (Silva et al., 2006). Анализ спектров КРС ортофосфатов LnPO_4 (Ln = La, Ce, Pr,

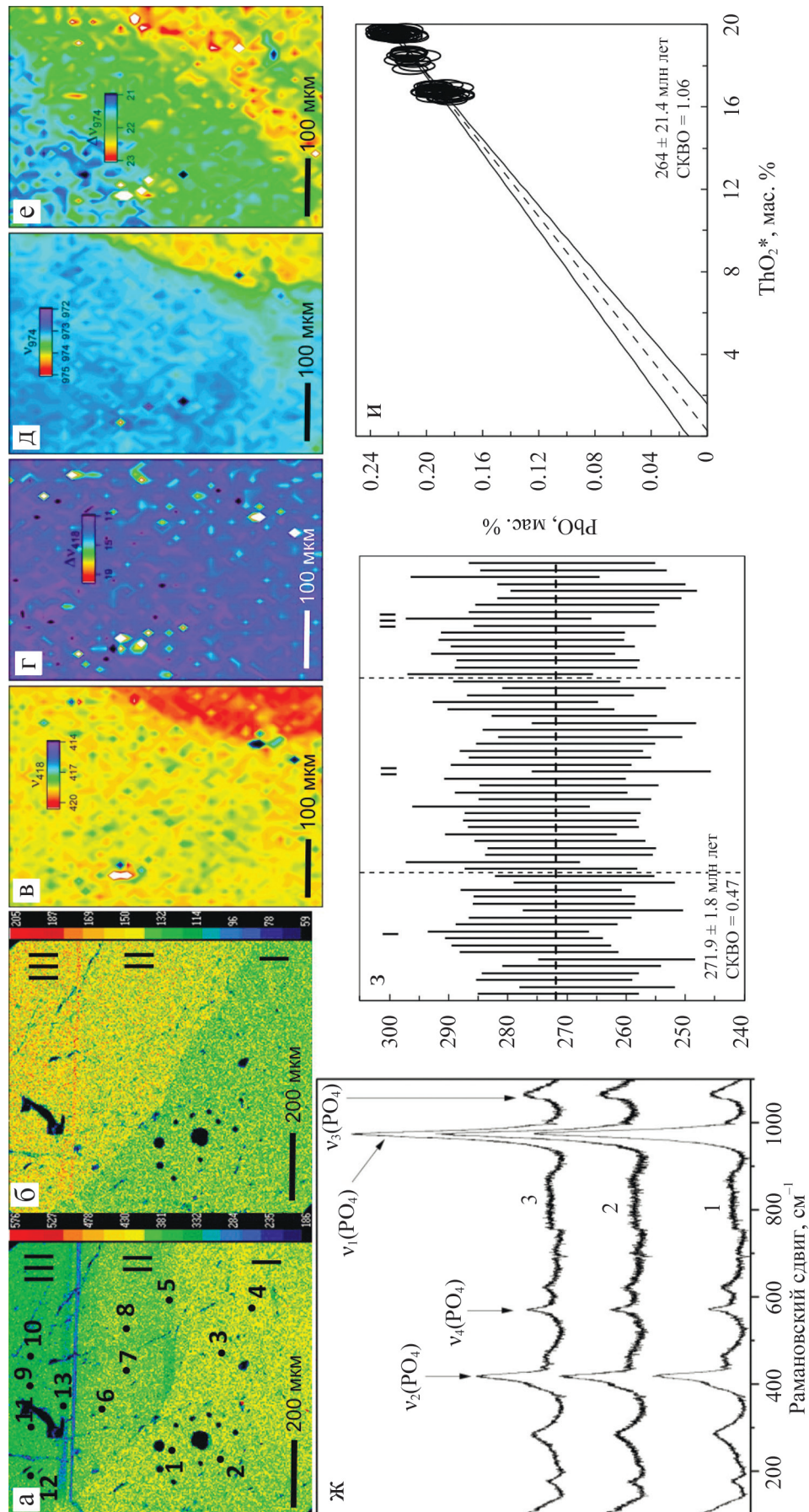


Рис. 2. Монацит Trebilcock: карты распределения интенсивности линий $Th M_{\alpha}$ (а, б); карты распределения ширины FWHM (в, г) и ширины FWHM (д, е); спектры КРС (ж); вариации $U-Th-Pb_{tot}$ -возраста для трех зон кристалла I-III (з) и диаграмма ThO_2^* vs. PbO (и).

Fig. 2. Trebilcock monazite: $Th M_{\alpha}$ (a) and $Ce L_{\alpha}$ (б) lines mapping of the crystal fragment and spectroscopic mapping of the position (в, д) and FWHM width (г, е) of vibrational modes 418 (в, г) and 974 cm^{-1} (д, е); Raman spectra (ж); $U-Th-Pb_{tot}$ age variations for different zones I-III (з) and ThO_2^* vs. PbO diagram (и).

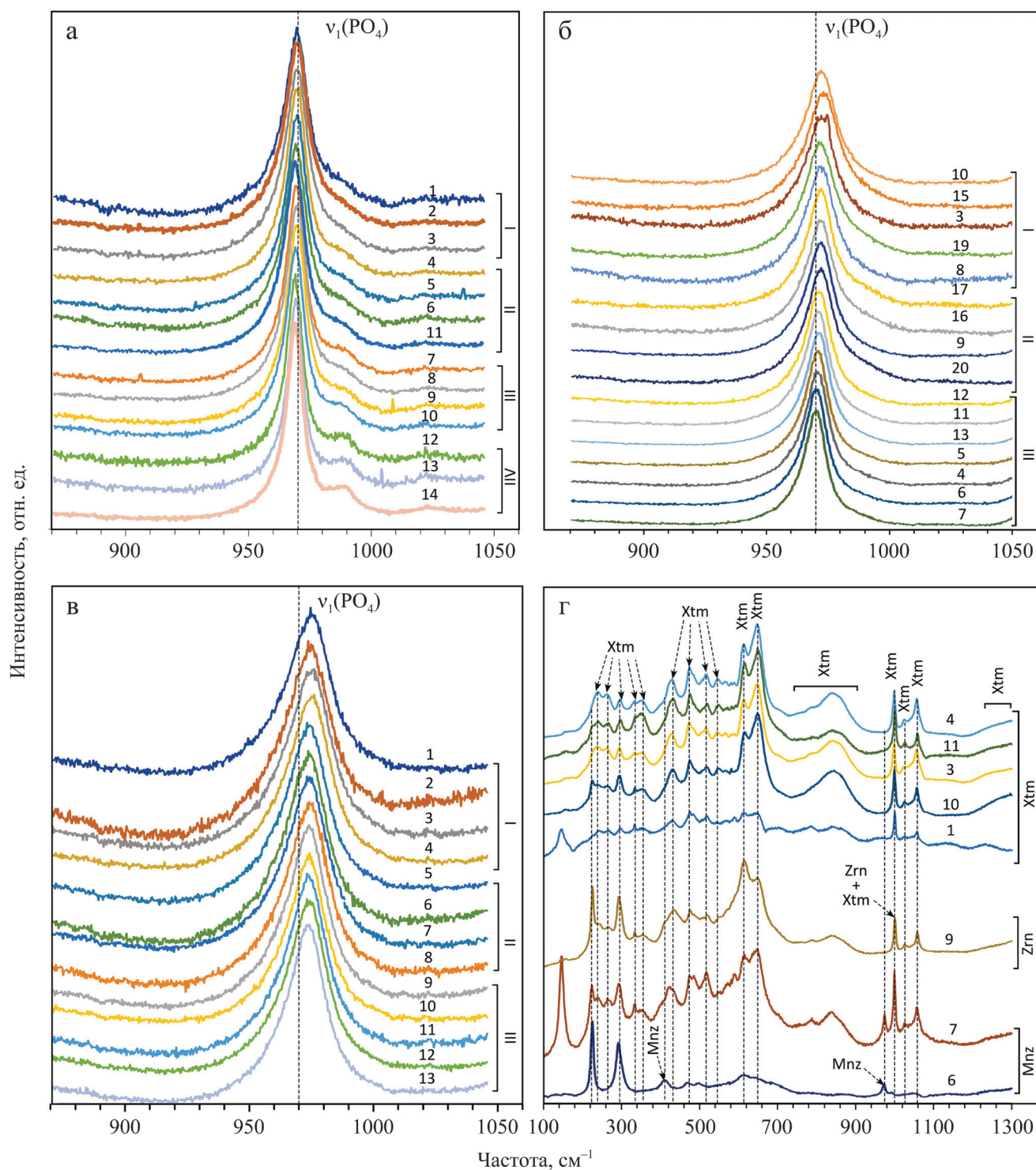


Рис. 3. Фрагменты спектров КРС в области колебательной моды $\nu_1(\text{PO}_4)$ монацитов Mnz70 Шарташского массива (а), Mnz-I-II Пещернинского штока (проба Hom-24) (б), Trebilcock (в); минералов ксенотима, циркона и монацита Пещернинского штока (проба Hom-25) (г).

Номера у спектров согласно рис. 6–9; I–IV – зоны в зернах монацита.

Fig. 3. Raman spectra near $\nu_1(\text{PO}_4)$ band in monazite Mnz70 of the Shartash massif (a), in Mnz-I-II of the Peshcherninsky stock (Hom-24 sample) (б), in Trebilcock (в); in xenotime, zircon and monazite of the Peshcherninsky shaft (Hom-25 sample) (г).

Spectrum numbers according to Fig. 6–9; I–IV – zones in monazite grains.

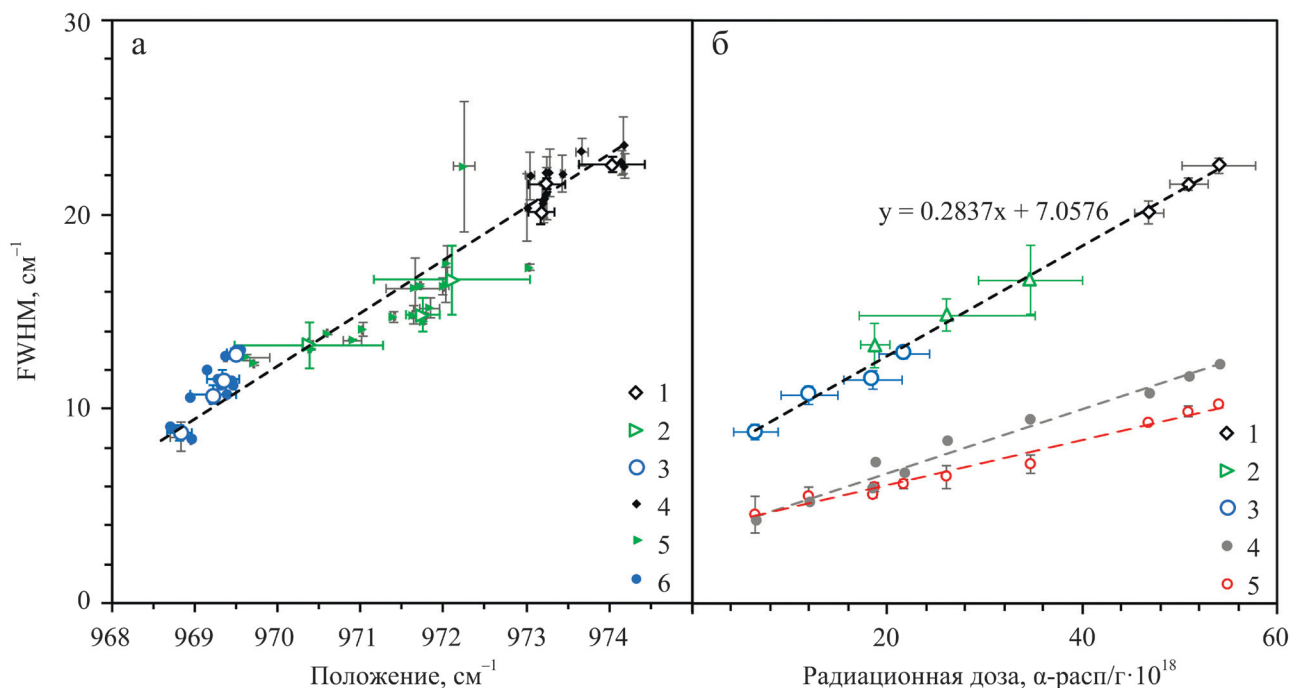


Рис. 4. Диаграмма ширина FWHM vs. положение линии $\nu_1(\text{PO}_4)$ в различных аналитических точках кристаллов монацита Trebilcock (1, 4), Mnz-I–III Пещернинского штока (2, 5) и Mnz70 Шарташского массива (3, 6) (1–3 – средние значения по различным зонам кристаллов) (а); диаграмма ширина FWHM vs. доза автооблучения для средних значений по различным зонам в монацитах Trebilcock (1), Mnz-I–III (2), Mnz70 (3) и расчетные значения радиационного (4) и химического (5) вкладов в ширину линии FWHM (б).

Fig. 4. Diagram FWHM vs. position of $\nu_1(\text{PO}_4)$ band in various analytical points of monazite crystals Trebilcock (1, 4), Mnz-I–III of the Peshcherninsky stock (2, 5) and Mnz70 of the Shartash massif (3, 6) (1–3 – average values in the different zones) (a); diagram FWHM vs. irradiation dose for average values in the different zones in monazites Trebilcock (1), Mnz-I–III (2), Mnz70 (3) and calculated values of radiation (4) and chemical (5) contributions to the linewidth FWHM (b).

Nd, Sm, Eu и Gd) представлен в работах (Begun et al., 1981; Silva et al., 2006). Установлено не менее 12 решеточных мод в области ниже 450 cm^{-1} ; мода $\approx 470 \text{ cm}^{-1}$ связана с колебанием ν_2 ; в области частот выше 970 cm^{-1} фиксируется пять мод, приписываемых ν_1 и ν_3 (Silva et al., 2006). Наиболее интенсивная линия при 970 cm^{-1} , соответствующая симметричным валентным колебаниям PO_4 -тетраэдров $\nu_1(\text{PO}_4)$; ее уширение связано с искажением ближнего порядка, в частности, длин связей P–O в тетраэдрах, находящихся вблизи дефекта; рост плотности дефектов приводит к увеличению ширины.

Вариации спектров КРС в твердых растворах РЗЭ и при гетеровалентном замещении Ln на U, Th и Ca исследованы в серии работ: $\text{La}_{1-2x}\text{Th}_x\text{Ca}_x\text{PO}_4$, $\text{La}_{1-2x}\text{U}_x\text{Ca}_x\text{PO}_4$ – в (Podor, 1995), $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{PO}_4$ – в (Schlenz et al., 2019), $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$ – в (Hirsch et al., 2017), $\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{PO}_4$ – в (Meng et al., 2016). В работе (Schlenz et al., 2019) для твердых растворов $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{PO}_4$ показано, что увеличение ширины FWHM и асимметрии полос с ростом “x” может быть связано с изменениями длины связи и вариациями локального окружения Ln–O и P–O.

Спектры КРС природных Се-монацитов изучены в работах (Вотяков и др., 2011; Ruschel et al., 2012). В первой из цитированных работ показано наличие двух трендов изменения ширины линии $\nu_1(\text{PO}_4)$ от содержания РЗЭ (La + Ce + Nd): линейного роста ширины от 12 до 23 cm^{-1} при уменьшении (Ce + La + Nd) от 0.8 до 0.6 ат/ф.ед. и отклонения от данной зависимости – существенного уширения линии в образцах с нарушением чералитовой и хаттонитовой схем зарядовой компенсации примесей. Первый тренд интерпретирован как проявление химического разупорядочения структуры, второй – как проявление вторичных химических преобразований. В работе (Ruschel et al., 2012) установлено, что “химическое” уширение линии $\nu_1(\text{PO}_4)$ в природном Се-монаците можно описать эмпирической формулой $\text{FWHM}_{\text{хим}} = 3.95 + 26.66 \cdot (\text{Th} + \text{U} + \text{Pb} + \text{Ca})$ (ат/ф.ед.). При известном составе монацита данное соотношение позволяет оценить вклады как химического, так и радиационного уширения полосы. В природном монаците с высокой накопленной дозой автооблучения радиационное разупорядочение сосуществует с химическим.

По содержанию U, Th, Pb при пределе их обнаружения 230, 160, 110 г/т для 72 аналитических точек зерна монацита выполнены расчеты средневзвешенных значений возраста; получено, что они составляют для зон I–III 271.1 ± 3.1 , 272 ± 2.7 , 272.9 ± 3.7 млн лет, соответственно, (см. рис. 2а, б); по выборке для всего зерна получена значение в 271.9 ± 1.8 млн лет (см. рис. 2з, и), что удовлетворительно согласуется с опубликованными ранее датировками в 272 ± 2 млн лет монацита Trebilcock (Tomascak et al., 1996; Fisher et al., 2011; Larson et al., 2022). Следуя работе (Ewing et al., 2003), по датировке монацита в 272 млн лет и содержанию U, Th нами рассчитана модельная радиационная доза D_α , которая могла бы быть получена минералом в результате автооблучения: она составляет $(48–55) \times 10^{18}$ α-расп/г и достаточна для полной аморфизации структуры минерала, тем не менее последний характеризуется вполне упорядоченной структурой. Известно, что в ходе геологической эволюции в монаците происходит залечивание авторадационных повреждений структуры; существенную роль в этом процессе играют высокоэнергетические α-частицы, возникающие при распаде U и Th.

На рис. 4б представлено соотношение дозы автооблучения и ширины линии КРС, полученные для трех средних значений в различных зонах монацита Trebilcock, а также значения химического вклада $FWHM_{хим}$ в ширину линии, вычисленные по приведенной выше эмпирической формуле. Оценки радиационного вклада $FWHM_{рад}$ в экспериментальную ширину линии выполнены нами по разности между наблюдаемой шириной и расчетным значением $FWHM_{хим}$. Сопоставление значений $FWHM_{хим}$ и $FWHM_{рад}$ указывает на близость радиационного и химического фактора в разупорядочении структуры монацита Trebilcock.

Монацит Mnz70 из гранитных пегматитов Шарташского массива, Средний Урал

Изученное зерно относится к цериевой разновидности монацита (Se_2O_3 до 33.8 мас. %) с высоким содержанием La_2O_3 (до 25.7), Nd_2O_3 (до 3.9) и Pr_2O_3 (до 2 мас. %) (см. табл. 1). Для зерна характерна выраженная секториальная зональность (рис. 5); на основе анализа BSE-изображений, карт распределения интенсивности Th M_α и точечных анализов состава выделяется, как минимум четыре (I–IV) зоны; содержание ThO_2 варьирует в них от 1.5 до 6.8; UO_2 – от 0.01 до 0.11; SiO_2 – от 0.36 до 1.31 мас. % (см. табл. 1); вариации по зонам содержания остальных примесей находятся в пределах погрешности измерения. Содержание Pb в зерне монацита Шарташа достаточно низкое (порядка 0.010–0.093 мас. %), вследствие чего при микрозондовом анализе Pb для определения фона нами использована экспоненциальная функция. На рис. 5а пред-

ставлены результаты аппроксимации фона экспоненциальной и линейной функциями по участкам РЭ-спектра, свободным от характеристических линий элементов, а также разница $\Delta Pb M_\alpha$ между ними в положении характеристической линии Pb M_α , которая вызывает “занижение содержания” на величину $\Delta Pb = Pb_{лин} - Pb_{нелин}$ (г/т) (здесь $Pb_{лин, нелин}$ – содержание при линейной и нелинейной аппроксимации фона). При этом нами использовано “мультиточечное” определение фона, не требующее специального программного обеспечения и заключающееся в регистрации спектра с большим шагом спектрометра (см. рис. 5). Предложенный подход позволяет достаточно экспрессно выполнять аппроксимацию фона экспоненциальной функцией.

Форма и интенсивность фоновой линии определяются значением среднего атомного номера в окрестности аналитической точки в зерне (Jercinovic, Williams, 2005), вследствие этого величина $\Delta Pb M_\alpha = (Pb_{лин} M_\alpha - Pb_{нелин} M_\alpha)$ вычислялась нами для каждого спектра в выделенных зонах I–IV зерна монацита Шарташа. Усредненные значения ΔPb составляют по зонам I–IV 35, 65, 92, 117 г/т соответственно. Очевидно, что с уменьшением абсолютного содержания Pb значимость этой поправки увеличивается (см. рис. 4д), в частности, относительное занижение $\Delta Pb/Pb$ для зоны I со средним содержанием Pb в 810 г/т составляет всего 4%; напротив, для зон II–IV с содержанием 712, 480, 204 г/т относительное занижение увеличивается до 10, 19, 58% соответственно (при расчетах содержания Pb значение интенсивности фона для РЭ-линии Pb M_α определялось как $Pb_{лин} M_\alpha + \Delta Pb M_\alpha$).

Анализ данных по составу монацита Шарташа (см. табл. 1) позволяет предположить, что в минерале реализуются как хаттонитовая, так и чералитовая схемы изоморфизма (см. рис. 1). В подавляющем числе аналитических точек зерна параметр нестехиометричности $\beta = 0.95–1.05$ (см. рис. 1), что свидетельствует о сохранности U–Th–Pb-системы.

На рис. 3а представлены фрагменты спектра КРС в области $870–1050 \text{ см}^{-1}$, полученные с локальностью порядка 1 мкм для монацита Шарташа, а на рис. 4а – данные по соотношению ширины $FWHM$ и положения колебательной линии $\nu_1(PO_4)$ в различных аналитических точках этого монацита, а также усредненные данные по четырем различным зонам кристалла (см. табл. 1).

Данные по содержанию U, Th, Pb с пределами обнаружения 317, 158, 128 г/т, полученные для 60 аналитических точек различных зон зерна, использованы для проведения возрастных оценок. Установлено, что средневзвешенные значения возраста по зонам I–IV составляют 306 ± 13 , 360 ± 17 , 338 ± 17 и 359 ± 41 млн лет, соответственно; по выборке для всего зерна – 330.5 ± 8.7 млн лет (рис. 6е). На гистограмме явно выделяется два возрастных кластера 306 ± 13 (СКВО = 0.22) и 349 ± 12 млн лет

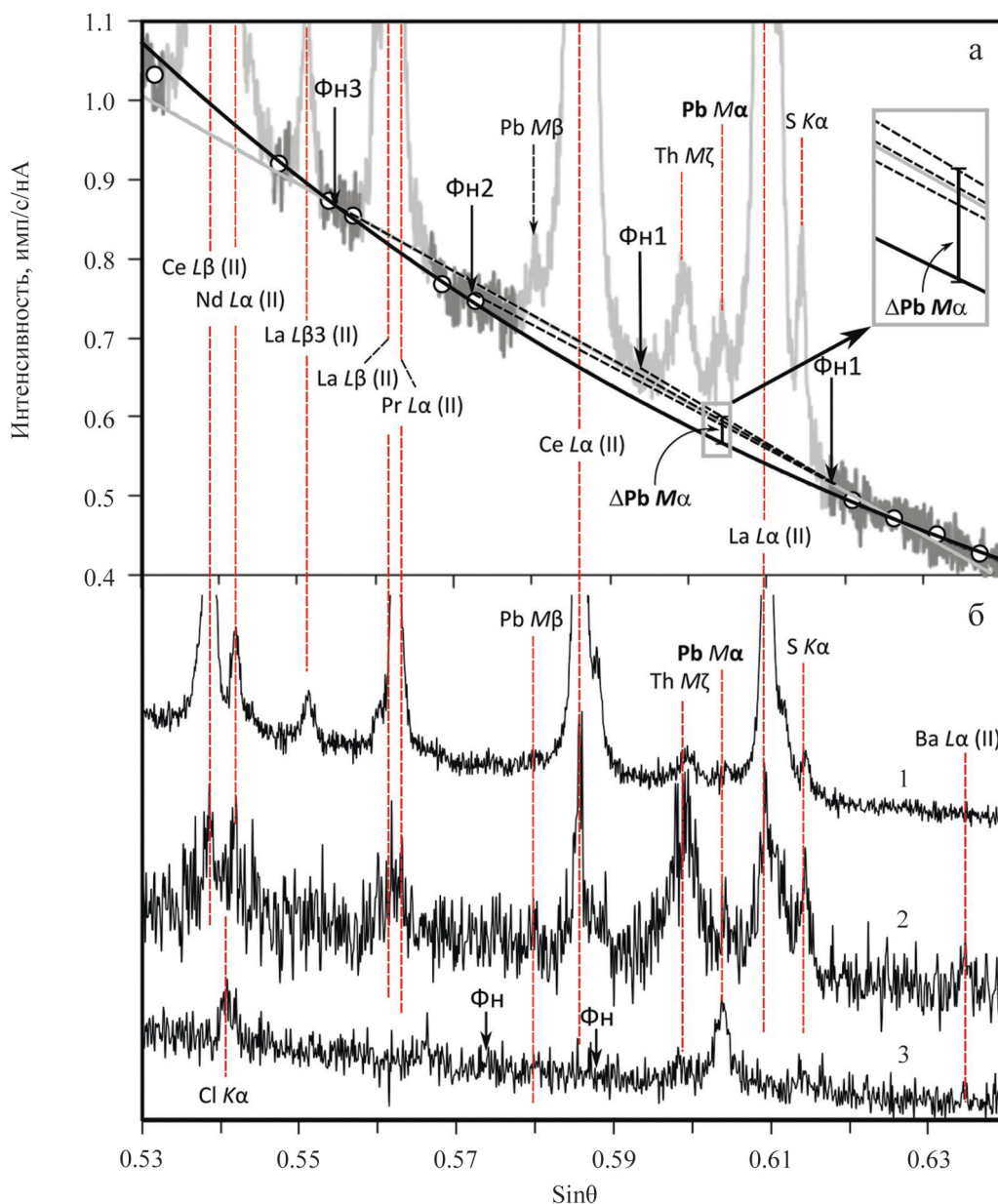


Рис. 5. РЭ-спектры в области линии $Pb\ M\alpha$ в монаците Mnz70 Шарташского массива (а), в монаците (1), чералите (2) и ксенотиме (3) Пещернинского штока (б).

ΦН – точки спектра, в которых измерялся фон линий $Pb\ M\alpha$ (а) и $Pb\ M\beta$ (б) в линейной модели; на врезке увеличенный в 4 раза фрагмент, демонстрирующий различие линий фона в зависимости от выбора точек для их аппроксимации.

Fig. 5. X-ray electron spectra near $Pb\ M\alpha$ line in monazite Mnz70 of the Shartash massif (a), in monazite (1), cheralite (2), and xenotime (3) of the Peshcherninsky spot (б).

ΦН – points of the spectrum at which the background of the $Pb\ M\alpha$ (a) and $Pb\ M\beta$ (б) lines was measured in the linear model; the inset shows a fourfold enlarged fragment of the spectrum.

(СКВО = 0.37), соответствующих зоне I и зонам II–IV, соответственно. Учитывая периферийное положение зон II–IV в зерне монацита, можно предположить, что в них могла быть нарушена $U-Th-Pb$ -система минерала. Отмечено, что первый кластер данных близок как к значениям в 305–302 млн лет,

полученным по SHRIMP-датировкам циркона из гранитов Шарташского массива, так и к микрозондовой $U-Th-Pb_{tot}$ -датировке в 303.3 ± 3.1 млн лет, полученной нами ранее для высокоуранового циркона Шарташа (Вотяков и др., 2016). Заметим, что линия регрессии на диаграмме ThO_2^* vs. PbO , по-

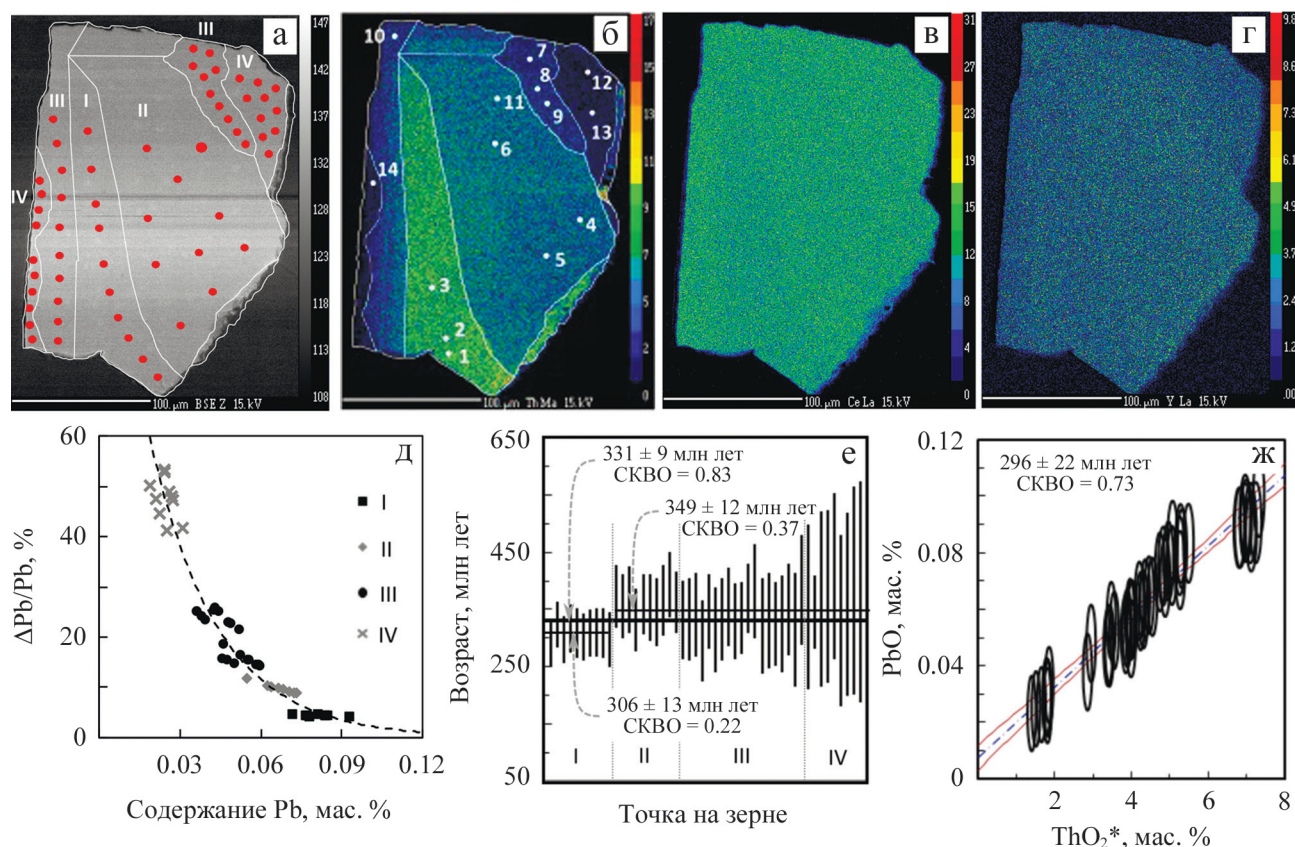


Рис. 6. Монацит Mnz70 Шарташского массива: BSE-изображение с красными точками микрозондового анализа в зонах I–IV (а); карты распределения интенсивности линий Th M α (б), Ce L α (в), Y L α (г) в зерне; соотношение содержания Pb и относительного различия в содержании Pb, рассчитанном при линейной и экспоненциальной аппроксимации фона в области линии Pb M α (д); вариации значений точечного U–Th–Pb_{tot}-возраста для различных зон I–IV (е) и диаграмма ThO₂* vs. PbO (ж).

Fig. 6. Monazite Mnz70 of the Shartash massif: BSE image with red dots of microprobe analysis in zones I–IV (a); Th M α (б), Ce L α (в), and Y L α (г) lines mapping of the grain; Pb content vs. relative difference in the Pb content calculated with linear and exponential approximation of background near Pb M α line (д); U–Th–Pb_{tot} age variations for different zones I–IV (е) and ThO₂* vs. PbO diagram (ж).

строенная по данным для всех аналитических точек из зон I–IV (рис. 6ж), дает значение “возраста” в 296 ± 22 млн лет (СКВО = 0.73), но при этом пересечение регрессии с осью PbO фиксируется выше нуля в точке 75 г/т (при пределе обнаружения Pb в 128 г/т), что может указывать как на наличие Pb_{перад}, так и на некорректность объединения данных для аналитических точек из всех зон зерна.

По полученным датировкам монацита Mnz70 и содержанию U, Th нами рассчитана модельная радиационная доза D_а, которая могла бы быть получена им в результате автооблучения: она составляет в зонах I–IV от 21.7 до 18.5, 12 и 6.5×10^{18} α-расп/г.

На рис. 4 представлено соотношение средних значений по различным зонам монацита Mnz70 дозы автооблучения и ширины линии КРС, а также рассчитанные значения химического вклада FWHM_{хим} в ширину линии. Оценки радиационного

вклада FWHM_{рад} в ширину линии выполнены нами по разности между экспериментально наблюдаемой шириной и расчетным значением FWHM_{хим}. Сопоставление значений FWHM_{хим} и FWHM_{рад} указывает на близость радиационного и химического фактора в разупорядочении структуры монацита Шарташа.

Фосфатные минералы (монацит, чералит, ксенотим) и циркон из лейкогранита Пещернинского штока и диорита Хомутинского массива, Средний Урал

В пробе лейкогранита Нот-24 обнаружены три зерна монацита (далее Mnz-I–III), имеющие размеры 50–100 мкм (рис. 7а–е); на оптическом изображении вокруг монацитов выделяются округлые и повторяющие форму зерен “радиационные дворики”, свидетельствующие о существен-

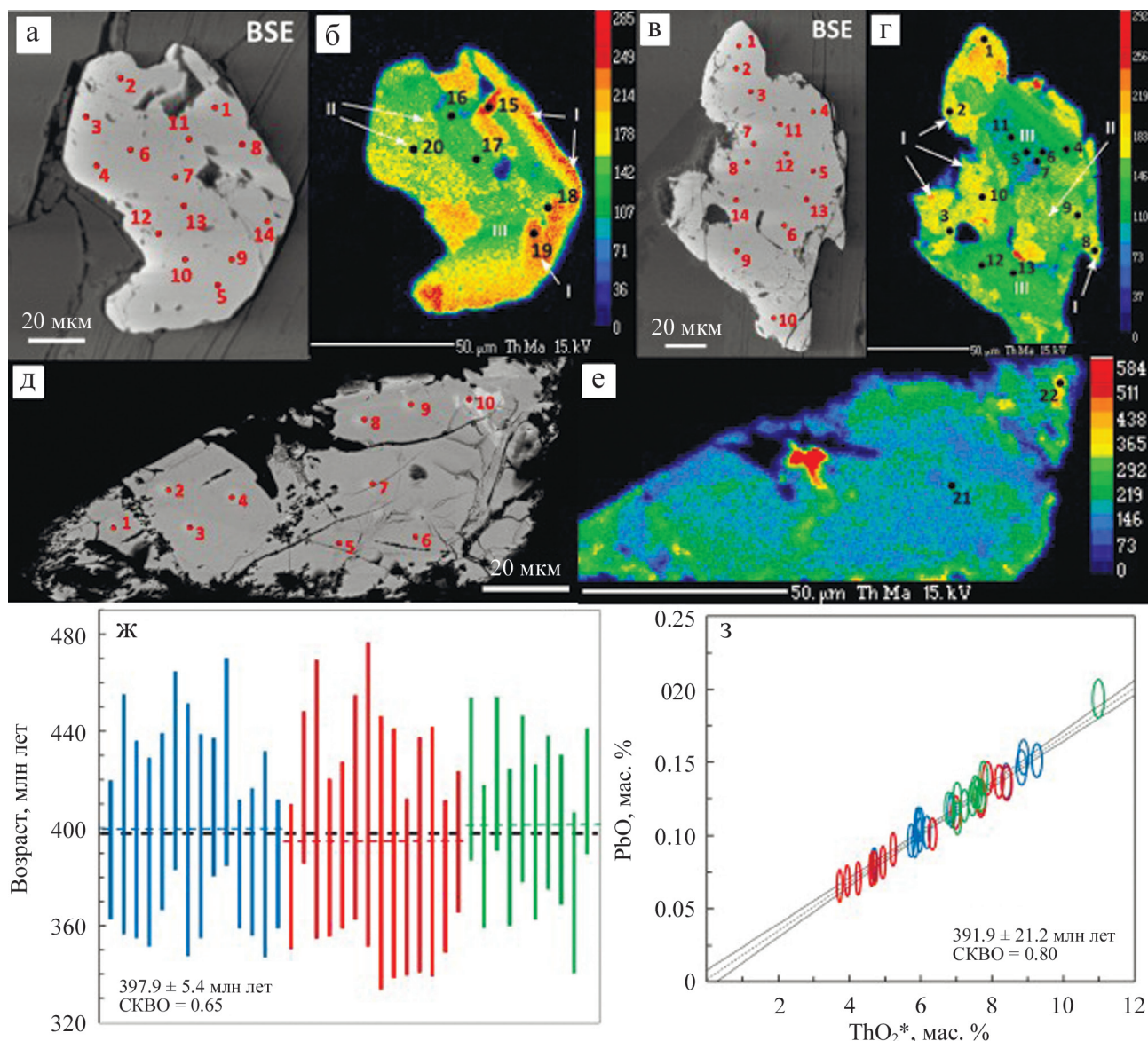


Рис. 7. Монацит в лейкограните Пещернинского штока (проба Ном-24): BSE-изображение зерен Mnz-I–III с красными точками микрозондового анализа (а, в, д); карты распределения интенсивности линии Th M_α с черными точками регистрации рамановского спектра (б, г, е); вариации $U-Th-Pb_{tot}$ -возраста (ж) и диаграмма ThO_2^* vs. PbO (з) для трех зерен Mnz-I–III (выделено голубым, красным и зеленым цветом).

Fig. 7. Monazites in the leucogranite of the Peshcherninsky stock (Hom-24 sample): BSE images of Mnz-I–III grains with red dots of microprobe analysis (a, v, d); Th M_α line mapping of the grains with black dots recording Raman spectrum (б, г, е); $U-Th-Pb_{tot}$ age variations (ж) and ThO_2^* vs. PbO diagram (з) for three Mnz-I–III grains (highlighted in blue, red and green).

ном радиационном облучении вещающей матрицы биотита. Монациты преимущественно Ce-состава (см. табл. 1): содержание Ce_2O_3 варьирует в диапазоне 24.7–29.9; La_2O_3 = 7.8–15.9; Nd_2O_3 = 9.8–12.7; Pr_2O_3 = 3.1–3.7; Sm_2O_3 = 1.2–3.2; ThO_2 = 3.6–11; UO_2 = 0.01–0.47; SiO_2 = 0.4–2.3; Y_2O_3 = 0.26–3.7; CaO = 0.26–1.2; PbO = 0.07–0.19 мас. % (данные по 38 точкам). Вследствие достаточно высокого содержания Pb в данном монаците фоновая ли-

ния в области Pb M_α была интерполирована нами в модели линейного фона. На основе анализа BSE-изображений зерен монацита, карт распределения Th, Ce, Y в зернах (см. рис. 7а–е) и точечных анализов состава выделен ряд зон, которые значительно различаются по содержанию примесей.

Анализ данных по составу монацита лейкогранита Ном-24 (см. табл. 1) позволяет предположить, что в минерале реализуются как хаттонито-

вая, так и чералитовая схемы изоморфизма. В подавляющем числе точек зерен монацита параметр нестехиометричности $\beta = 0.95\text{--}1.05$ (см. рис. 1), что свидетельствует о сохранности U–Th–Pb-системы. Представляется, что зерна монацита не подвергались существенным вторичным изменениям и сохранили возрастную информацию.

На рис. 3б представлены фрагменты спектра КРС в области $870\text{--}1050\text{ см}^{-1}$, полученные с локальностью порядка 1 мкм для зерен монацита Mnz-I–III, а на рис. 4а – данные по соотношению ширины FWHM и положения колебательной линии $\nu_1(\text{PO}_4)$ в различных аналитических точках трех зерен монацита Mnz-I–III, а также усредненные данные по различным зернам. Видно, что ширина FWHM варьируют от 15 до 27 см^{-1} . Отмечено, что линия уширена в зонах с повышенным содержанием Th.

Анализ всех данных по ширине FWHM и положению колебательной линии $\nu_1(\text{PO}_4)$, полученных нами для различных генетических типов монацитов, свидетельствует о значимой корреляции уширения и высокочастотного сдвига линии. Отметим, что уширение связано с искажением ближнего порядка, в частности, длин связей P–O в тетраэдрах, находящихся вблизи дефекта; рост плотности дефектов приводит к увеличению ширины. Частота колебательной моды зависит от приведенной массы колеблющихся атомов μ и от силовой постоянной их взаимодействия k . При замещении тяжелых атомов на более легкие (уменьшении μ), а также при формировании более сильной ковалентной связи (увеличении k) частота моды, как правило, увеличивается. Напротив, увеличение межатомных расстояний, при прочих равных условиях, приводит к уменьшению частоты колебаний.

Заметим, что на диаграмме, представляющей соотношение частоты колебательной моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ B_{1g} и ее ширины в цирконе, фиксируется тренд на уширение и смещение этой линии, но в низкочастотную область, что интерпретируется как связанное с нарушением ближнего порядка и расширением элементарной ячейки кристаллической фракции. Сдвиг колебательной моды $\nu_3(\text{SiO}_4)$ в цирконе зависит от содержания U, степени радиационных повреждений, возраста минерала, а также от распределения повреждений в образце. С увеличением возраста пробы радиационное повреждение становится основным фактором, поскольку преимущественно оно влияет на кристаллическую структуру, с которой связаны параметры спектров КРС.

По содержанию U, Th, Pb при пределе их обнаружения 230, 160, 110 г/т для 38 аналитических точек зерен монацита выполнены расчеты средневзвешенных значений возраста; они составляют по зернам Mnz-I–III 397.1 ± 8.9 , 393.1 ± 9.8 , 403.3 ± 9.4 млн лет, соответственно; по выборке для всех зерен – 397.9 ± 5.4 млн лет (рис. 7ж). Полученные датировки близки к таковым в 396 ± 3 млн лет, полу-

ченным по SHRIMP данным для сосуществующего с монацитом циркона.

Линия регрессии на диаграмме $\text{ThO}_2^* \text{ vs. PbO}$, построенная по данным для всех аналитических точек зерен Mnz-I–III (рис. 7з), дает датировку в 391.9 ± 21.2 млн лет (СКВО = 0.8), при этом пересечение регрессии с осью PbO фиксируется в точке, близкой к нулю.

По датировкам монацита в 392 млн лет и содержанию U, Th нами рассчитана модельная радиационная доза D_a , которая могла бы быть получена минералом в результате автооблучения: она составляет по различным зернам монацита Mnz-I–III от 34.7 до 26.1 и 18.7×10^{18} α -расп/г. Доза достаточна для полной аморфизации структуры минерала, тем не менее последний характеризуется вполне упорядоченной структурой.

На рис. 4 представлено соотношение средних значений по различным зернам монацита Mnz-I–III дозы автооблучения и ширины линии КРС, а также расчетные значения химического вклада $\text{FWHM}_{\text{хим}}$ в ширину линии. Оценки радиационного вклада $\text{FWHM}_{\text{рад}}$ в ширину линии выполнены по разности между экспериментально наблюдаемой шириной линии и расчетным значением $\text{FWHM}_{\text{хим}}$. Сопоставление значений $\text{FWHM}_{\text{хим}}$ и $\text{FWHM}_{\text{рад}}$ указывает на близость радиационного и химического фактора в разупорядочении структуры монацита Mnz-I–III.

В пробе лейкогранита Нот-24 обнаружены зерна чералита и апатита. На рис. 8 представлено их срастание; морфологически минералы представляют собой единое образование, верхняя часть которого имеет состав преимущественно апатита, а нижняя – чералита; средняя часть представляет собой чередование минералов. Состав чералита представлен в табл. 1: распределение элементов неоднородное – в центральной части повышено содержание Th и Ce, в краевых – Si и Y; содержание Ce_2O_3 варьирует в диапазоне 5.5–7.7; $\text{La}_2\text{O}_3 = 3.3$; $\text{Nd}_2\text{O}_3 = 2.7\text{--}3.0$; $\text{Pr}_2\text{O}_3 = 0.8$; $\text{Sm}_2\text{O}_3 = 0.4\text{--}0.6$; $\text{ThO}_2 = 41.2\text{--}44.8$; $\text{UO}_2 < 0.3$; $\text{SiO}_2 = 1.7\text{--}2.7$; $\text{Y}_2\text{O}_3 = 1.4\text{--}1.6$; $\text{CaO} = 6.8\text{--}8.1$; $\text{PbO} = 0.07\text{--}0.12$ мас. %. Чералит в отличие от монацита характеризуется повышенным содержанием Th, Ca, Fe, Si и пониженным содержанием легких РЗЭ. При этом содержание U = 0.01–0.36 и Pb = 0.06–0.14 мас. % в чералите и монаците находится на одном уровне. В отличие от монацитов Mnz-I–III “радиационные дворики” вокруг чералита Chrl-I не проявлены в явном виде и носят фрагментарный характер, несмотря на значительно более высокое содержание Th.

Параметр нестехиометричности состава чералита $\beta = (\text{Si} + \text{Ca})/(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb} + \text{S})$ существенно отклоняется от 1 (см. рис. 1), что является признаком нарушения U–Th–Pb-системы и преобразования минерала в результате вторичных процессов. Вероятно, образование чералита и апатита происходи-

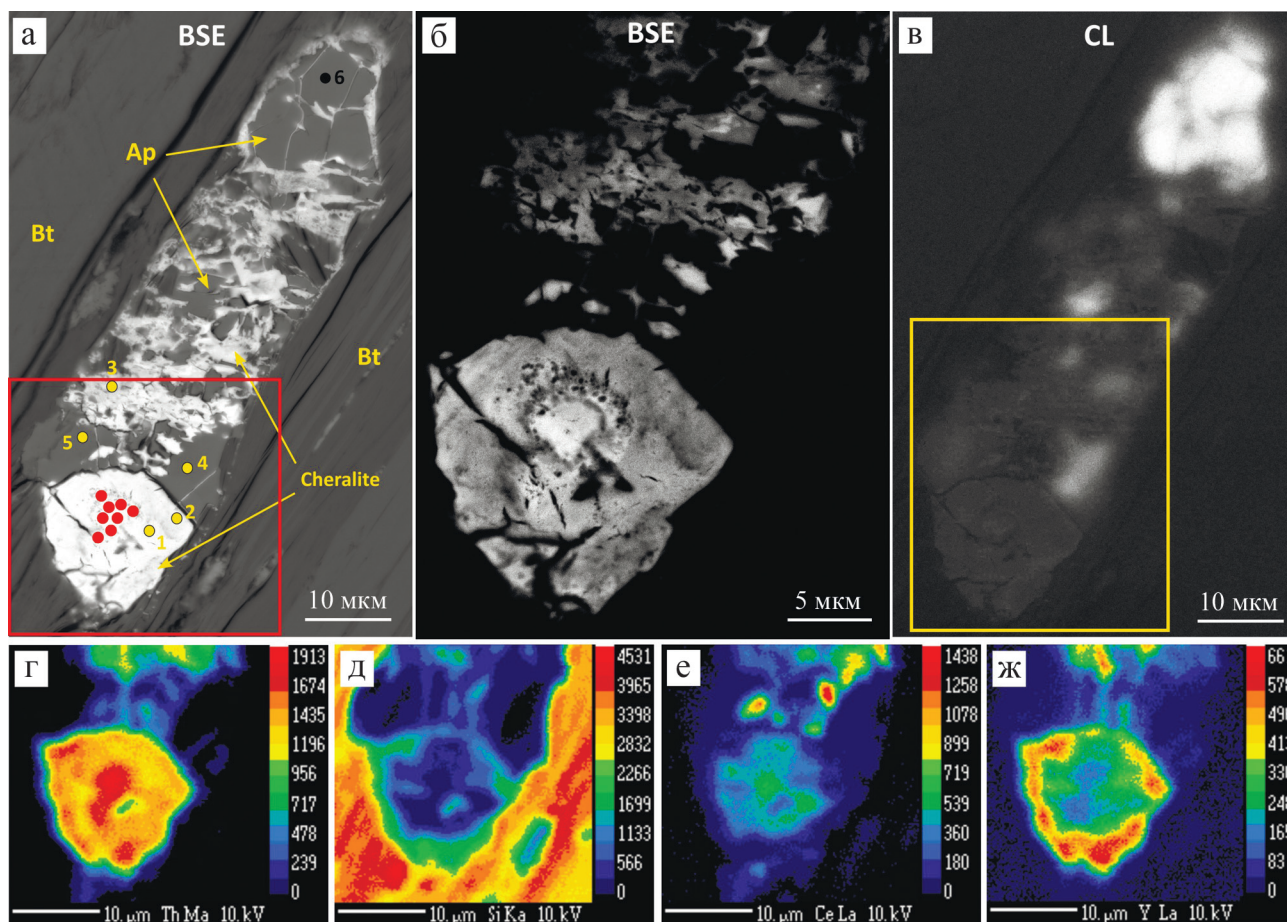


Рис. 8. Чералит и апатит в лейкограните Пещернинского штока (проба Ном-24): BSE- (а, б) и CL- (в) изображения зерна Chrl-I с красными точками микрозондового анализа и желтыми точками регистрации спектра КРС; карты распределения интенсивности линий Th M_α (г), Si K_α (д), Ce L_α (е) и Y L_α в зернах (ж).

Красный прямоугольник – область рис. 7б; желтый – область картирования рис. 7г–ж.

Fig. 8. Cheralite and apatite in the leucogranite of the Peshcherninsky stock (Hom-24 sample): BSE- (a, б) and CL- (в) images with red dots of microprobe analysis and yellow dots of Raman spectrum recording; Th M_α (г), Si K_α (д), Ce L_α (е), and Y L_α lines (ж) mapping of the grains.

The red rectangle is the region of Fig. 7б; the yellow rectangle is the mapping region of Fig. 7г–ж.

ло на поздних стадиях в результате вторичных процессов. Вопрос о механизме образования чералита требует отдельного рассмотрения.

В спектре КРС фрагмент, который, по-видимому, связан с чералитом, проявляется только один малоинтенсивный пик в области 963–965 см⁻¹, по-видимому, связанный с включениями фазы апатита. Данные спектроскопии КРС свидетельствуют о существенной радиационной деструкции чералита и наличии субмикронных включений апатита, что проявляется и на BSE-изображениях минерала (см. рис. 8б). Спектры КРС апатита типичны для минерала: наиболее интенсивная линия наблюдается в области 965–966 см⁻¹, при этом она существенно (до 15 см⁻¹) уширена, что типично для апатитов, накопивших значительную радиационную дозу.

Выполнить микрозондовое U–Th–Pb_{tot}-датирование чералита удастся лишь на качественном уровне со значительной погрешностью; полученные датировки значительно моложе таковых для монацита. По времени накопления дефектов, оцененному по датировке минерала, и содержанию в нем U, Th нами рассчитана модельная радиационная доза D_α, полученная в результате автооблучения: она составляет по различным зернам 170–178 × 10¹⁸ α-расп/г.

В пробе лейкогранита Ном-25 обнаружены монацит, ксенотим и циркон. На рис. 9 представлено срастание зерен этих минералов, имеющих размеры 5–30 мкм. Данные по составу ксенотима представлены в табл. 2. Распределение элементов U, Th, P, Si неоднородное во всем срастании; со-

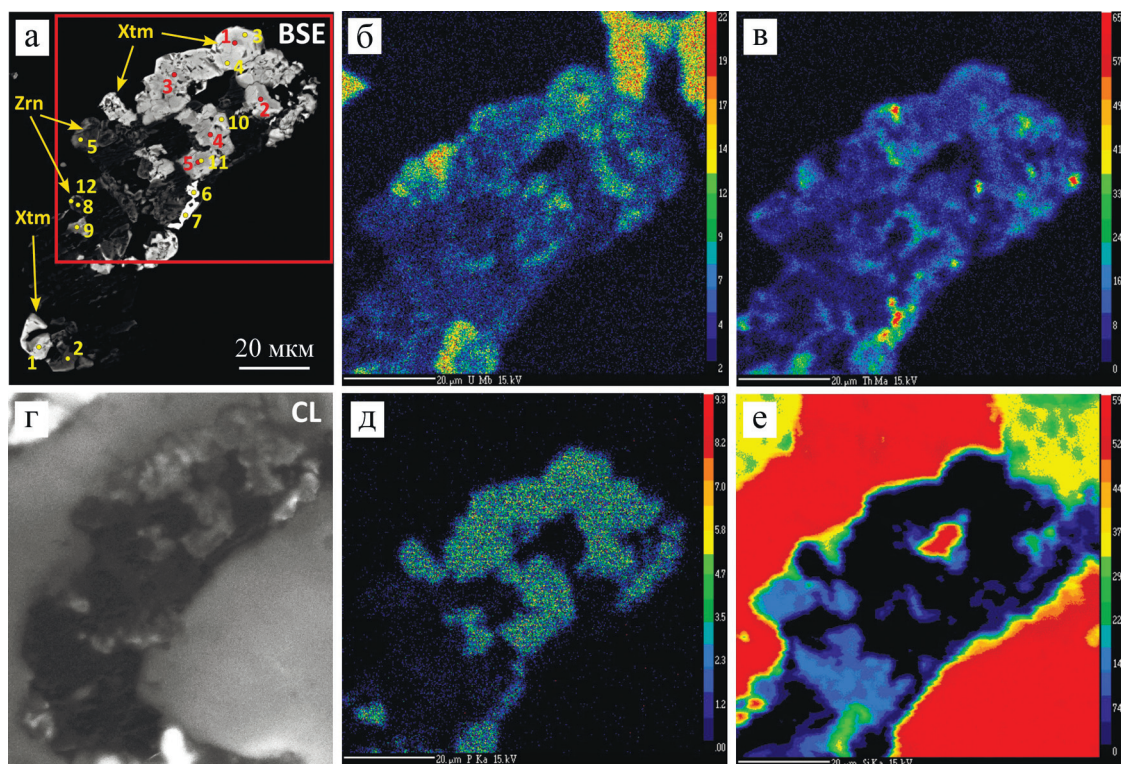


Рис. 9. Ксенотим и циркон в лейкограните Пещернинского штока (проба Ном-25): BSE- (а) и CL- (г) изображения зерен Xtm-I и Zirg-I с красными точками микрозондового анализа и желтыми точками регистрации спектра КРС; карты распределения интенсивности линий $U\ M_{\beta}$ (б), $Th\ M_{\alpha}$ (в), $P\ K_{\alpha}$ (д), $Si\ K_{\alpha}$ (е) в зернах.

Fig. 9. Xenotime and zircon in the diorite of the Peshcherninsky stock (Hom-25 sample): BSE- (a) and CL- (б) images with red dots of microprobe analysis and yellow dots for Raman spectrum recording; $U\ M_{\beta}$ (б), $Th\ M_{\alpha}$ (в), $P\ K_{\alpha}$ (д), and $Si\ K_{\alpha}$ lines mapping of grains (е).

Таблица 2. Содержание оксидов (мас. %) и возраст (млн лет) ксенотима из диорита Хомутинского массива

Table 2. Oxide content (wt %) and age (Ma) of xenotime of the Peshcherninsky stock

Проба	Точка	P_2O_5	Y_2O_3	Er_2O_3	Yb_2O_3	Dy_2O_3	Gd_2O_3	Tb_2O_3	Nd_2O_3	Pr_2O_3	Sm_2O_3	Tm_2O_3
Xtm-I	1	36.13	41.47	3.89	5.15	4.96	1.88	0.54	0.2	0.12	0.46	0.75
	2	35.51	41.03	3.61	4.74	4.92	1.97	0.62	0.27	Н.о.	0.44	0.77
	3	35.7	41.4	3.8	4.73	5.04	2.09	0.56	0.16	Н.о.	0.51	0.69
Проба	Точка	Lu_2O_3	CaO	SiO_2	FeO	TiO_2	ThO_2	UO_2	PbO	SO_2	Сумма	Возраст
Xtm-I	1	0.24	0.09	0.54	0.08	0.05	0.8	0.9	0.05	0.01	98.4	317
	2	0.31	0.3	0.73	1	0.11	0.88	0.55	0.03	0.02	97.9	294
	3	0.31	0.16	0.55	0.57	0.21	0.81	0.62	0.04	Н.о.	98.1	316

держание P_2O_5 варьирует в диапазоне 35.5–36.1; $Y_2O_3 = 41.0$ –41.5; $Er_2O_3 = 3.6$ –3.9; $Yb_2O_3 = 4.7$ –5.2; $Dy_2O_3 = 5.0$; $Gd_2O_3 = 1.9$; $Sm_2O_3 = 0.5$; $Tm_2O_3 = 0.7$; $Lu_2O_3 = 0.3$; $ThO_2 = 0.8$; $UO_2 = 0.9$; $SiO_2 = 0.5$ –0.7; $FeO < 0.57$; $TiO_2 < 0.2$; $CaO < 0.3$; $PbO = 0.03$ –0.05 мас. %. Спектры КРС в точках 3-4 и 10-11 (см. рис. 3г) соответствуют фазе ксенотима; в точке 9 – циркону с дополнительными линиями ксенотима; в точках 6-7 – монациту с дополнительными линиями циркона и ксенотима. Кроме описан-

ных в спектрах КРС наблюдается интенсивная линия в области $145\ cm^{-1}$, которая, по-видимому, обусловлена вмещающими минералами и не связана ни с цирконом, ни с монацитом, ни с ксенотимом. Отметим, что минералы срастания неоднородны и содержат включения, что проявляется в полифазных спектрах КРС циркона и монацита. Минералы значительно изменены и, по-видимому, образовались в результате более поздних вторичных процессов.

В пробе диорита Ном-12 обнаружены зерна чералита и циркона. На рис. 10 представлено срастание зерен этих минералов, имеющих форму частично идеоморфных кристаллов с проявленными границами. Циркон содержит значительное количество включений округлой формы. По BSE-изображению и карте распределения U в цирконе (см. рис. 10а, г) выделяется два домена: в первом содержание U достигает 2.53, Th – 1.22, Pb – 0.132, Fe = 0.13–0.16 и Ca = 0.035–0.1 мас. %; во втором содержание U до 0.26, Th – 0.04, Pb – 0.007, Fe = 0.19–0.2 и Ca = 0.05–0.12 мас. %. Повышенное содержание неформульных элементов Fe и Ca в цирконе указывает на изменение его состава при вторичных воздействиях. Спектры КРС минерала вырождены – колебательные линии практически не проявляются, что свидетельствует об его существенной радиационной деградации.

Выполнить микрозондовое U–Th–Pb_{tot}-датирование циркона удастся лишь на качественном уровне со значительной погрешностью; получен-

ные датировки значительно моложе таковых для монацита.

Чералит имеет выраженную фазовую неоднородность – содержит минеральные включения по всему объему (см. рис. 10а). В центре более крупное скопление минералов с низким содержанием Th (см. рис. 10в). Спектры КРС минерала вырождены – колебательные линии практически не проявляются, что свидетельствует об его радиационной деградации.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В работе представлено описание алгоритма и реализованных аналитических методик микрозондового неізотопного U–Th–Pb_{tot}-датирования фосфатных минералов – монацита, чералита и ксенотима, включающие 1) исследование внутренней текстуры зерен на основе их элементного и спектроскопического картирования; 2) анализ особенностей кристаллохимии минералов; 3) дискримина-

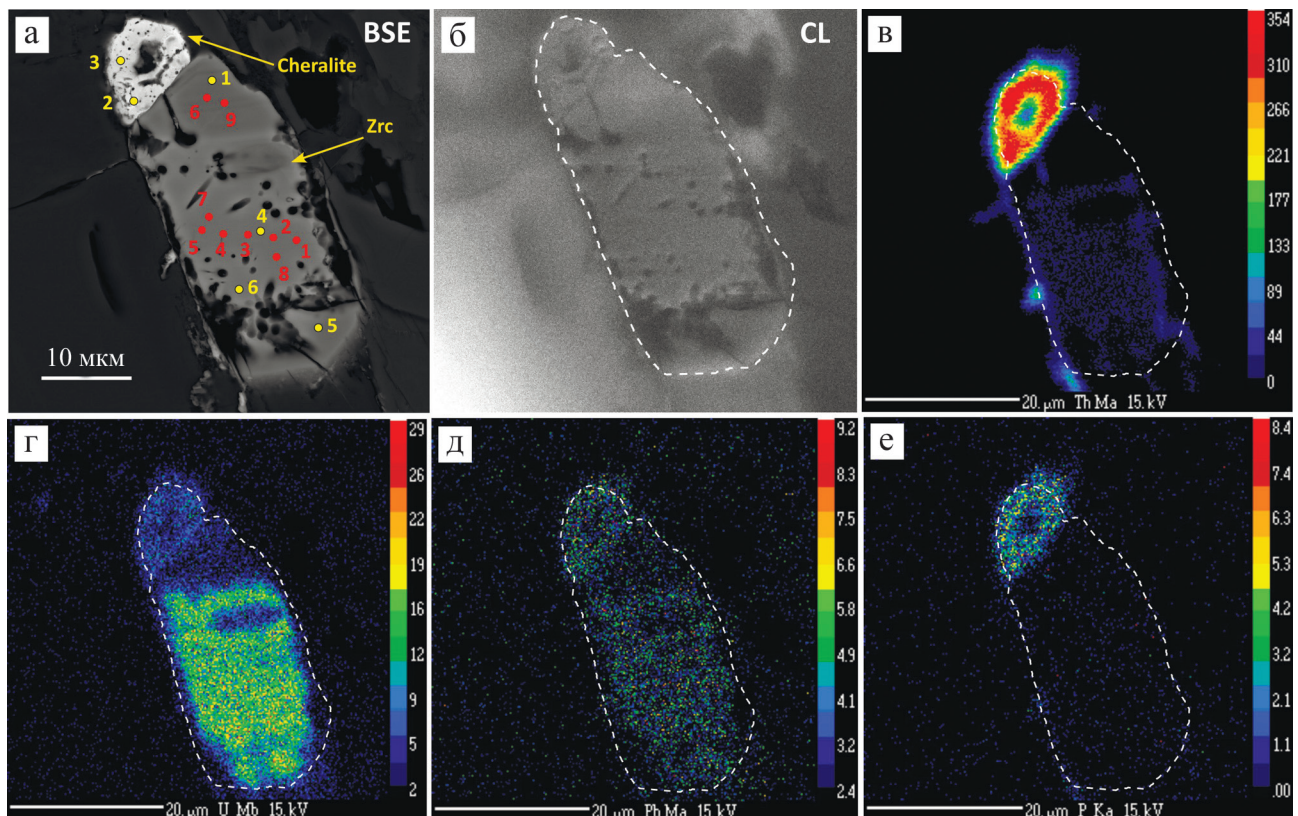


Рис. 10. Чералит и циркон в диорите Хомутинского массива (проба Ном-12): BSE- (а) и CL- (б) изображения зерен Chrl-II и Zirc-II с красными точками микрозондового анализа и желтыми точками регистрации спектра КРС; карты распределения интенсивности линий Th M_α (в), U M_β (г), Pb M_α (д) и P K_α (е) в зернах.

Fig. 10. Cheralite and zircon in the leucogranite of the Peshcherninsky stock (Hom-12 sample): BSE- (a) and CL- (б) images with red microprobe analysis dots and yellow dots for Raman spectrum recording; Th M_α (в), U M_β (г), Pb M_α (д), and P K_α (е) lines mapping of the grains.

цию различных зон зерна, их датирование, оценку доз автооблучения.

2. Апробация алгоритма и аналитических методик выполнена на примере международного образца сравнения монацита Trebilcock из пегматитов возрастом 272 ± 2 млн лет, а также образцов монацита, чералита и ксенотима из лейкогранита Пещернинского штока и диорита Хомутинского массива, монацита из пегматитов Шарташского массива, Средний Урал.

3. Показано, что изученные монациты относятся к цериевой разновидности (Ce_2O_3 до 34.4 мас. %) с содержанием ThO_2 от 1.1 до 17.2; UO_2 – от 0 до 0.8; PbO – от 0.01 до 0.23 мас. % (пределы обнаружения выше 160, 230, 110 г/т); при анализе содержания PbO фоновая линия интерполирована в модели линейного (монацит Trebilcock, монацит, чералит и ксенотима Пещернинского штока и Хомутинского массива) и экспоненциального фона (монацит Шарташского массива). Показано, что для монацита реализуется как хаттонитовый, так и чералитовый тип изоморфизма; параметр нестехиометричности его состава $\beta = (\text{Si} + \text{Ca})/(\text{Th} + \text{U} + \text{Pb} + \text{S})$ лежит в интервале 0.95–1.05, что свидетельствует о сохранности U–Th–Pb-системы.

4. Анализ BSE-изображений, карт распределения интенсивности РЭ-линий Th M_α и Pb M_α , точечных анализов состава и результатов спектроскопического картирования параметров колебательной моды $\nu_1(\text{PO}_4)$ свидетельствует о высокой однородности монацита Trebilcock и ярко выраженной зональности уральских монацитов.

5. Показано, что параметры колебательной моды $\nu_1(\text{PO}_4)$ в монацитах определяются суперпозиционным влиянием двух факторов – химического и радиационного разупорядочения.

6. Данные по содержанию U, Th, Pb для различных зон зерен монацитов использованы для выполнения неизотопного U–Th–Pb_{tot}-датирования: получены средневзвешенные значения возраста по зонам, выполнены изохронные построения на диаграмме $\text{ThO}_2^* \text{ vs. PbO}$. Полученные датировки по образцу Trebilcock удовлетворительно согласуются с литературными, датировки монацита лейкогранита Пещернинского штока и пегматитов Шарташского массива – с данными изотопных U–Pb-датировок по циркону.

7. Проанализированы физико-химические характеристики чералита, ксенотима, монацита и циркона в пробах Пещернинского штока; предприняты попытки их U–Th–Pb_{tot}-датирования.

8. Описанный алгоритм и аналитические методики использованы в ЦКП “Геоаналитик” для микрозондового неизотопного датирования фосфатных минералов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность Е.А. Панкрушиной за помощь в регистрации спектров КРС и картирование кристалла монацита Trebilcock.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Вотьяков С.Л., Прибавкин С.В., Замятин Д.А. (2016) Химическое датирование циркона из гранитных пегматитов Шарташского Массива (Средний Урал). *Докл. АН*, **470**(1), 83–86.
- Вотьяков 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 (Ред. Н.П. Юшкина). Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 336 с.
- Замятин Д.А., Вотьяков С.Л., Ферштатер Г.Б., Замятина М.Д. (2017) Химическое датирование и рамановская спектроскопия монацита из гранитов Адуйского Массива (Средний Урал). *Тр. ИГГ УрО РАН*, вып. 163, 200–209.
- Коровин Д.Д., Смирнов В.Н. (2023) Первая U–Pb (SHRIMP-II) датировка гранитов Рефтинского массива (Восточная зона Среднего Урала). *Изв. Коми НЦ УрО РАН*, **2**(60), 14–23.
- Королук В.Н., Нигматулина Е.Н. (2013) Регистрация M_α -линии свинца в фосфатах редких земель на микроанализаторе JEOL JXA-8100. *Журн. аналитич. химии*, **68**(9), 781–787.
- Смирнов В.Н., Иванов К.С., Ронкин Ю.Л., Серов П.А., Гердес А. (2018) Изотопный состав Sr, Nd и Hf в породах Рефтинского габбро-диорит-тоналитового комплекса (Восточный склон Среднего Урала): петрологические и геологические следствия. *Геохимия*, **6**(6), 499–513.
- Щапова Ю.В., Вотьяков 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.
- Allaz J.M., Jercinovic M.J., Williams M.L. (2019a) U–Th–Pb total dating of ree-phosphate by electron microprobe. *Book of Tutorials and Abstracts of the 13 EMAS Regional Workshop on “Microbeam analysis in Earth Sciences”*. Norway, Trondheim, 285–310.
- Allaz J.M., Williams M.L., Jercinovic M.J., Goemann K., Donovan J. (2019b) Multipoint background analysis: Gaining precision and accuracy in microprobe trace element analysis. *Microsc. Microanal.*, **25**(1), 30–46.
- Asami M., Suzuki K., Grew E.S. (2002) Chemical Th–U–total Pb dating by electron microprobe analysis of monazite, xenotime and zircon from the Archean Napier Complex, East Antarctica: evidence for ultra-high-temperature metamorphism at 2400 Ma. *Precamb. Res.*, **114**(3), 249–275.
- Baldwin J.A., Bowring S.A., Williams M.L., Mahan K.H. (2006) Geochronological constraints on the evolution of high-pressure felsic granulites from an integrated electron microprobe and ID-TIMS geochemical study. *Lithos*, **88**, 173–200.

- Baughman J.S., Flowers R.M., Metcalf J.R., Dhansay T. (2017) Influence of radiation damage on titanite He diffusion kinetics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **205**, 50-64.
- Begun G.M., Beall G.W., Boatner L.A., Gregor W.J. (1981) Raman spectra of the rare earth orthophosphates. *J. Raman Spectrosc.*, **11**(4), 273-278.
- Boatner L.A. (2002) Synthesis, structure and properties of monazite, pretulite and xenotime *Phosphates. Rev. Miner. Geochem.*, **48**, 87-122.
- Boatner L.A., Sales B.C. (1988) Monazite [for radwaste solidification]. *Radioactive Waste Forms for the Future*. (Eds W. Lutze, R.C. Ewing). North-Holland. Amsterdam, 495-564.
- Cocherie A., Legendre O. (2007) Potential minerals for determining U–Th–Pb chemical age using electron microprobe. *Lithos*, **93**(3-4), 288-309.
- Ewing R.C., Meldrum A., Wang L., Weber W.J., Corrales L.R. (2003) Radiation effects in zircon. *Zircon. Rev. Miner. Geochem.* (Eds J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin), **53**, 387-425.
- Fisher C.M., McFarlane C.R.M., Hanchar J.M., Schmitz M.D., Sylvester P.J., Lam R., Longerich H.P. (2011) Sm–Nd isotope systematics by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: methods and potential natural and synthetic reference materials. *Chem. Geol.*, **284**, 1-20.
- Grew E.S., Suzuki K., Asami M. (2001) CHIME ages of xenotime, monazite and zircon from beryllium pegmatites in the Napier Complex, Khmara Bay, Enderby Land, East Antarctica. *Polar Geosci.*, **14**, 99-118.
- Hirsch A., Kegler P., Alencar I., Ruiz-Fuertes J., Shelyug A., Peters L., Schreinemachers C., Neumann A., Neumeier S., Liermanne H.P., Navrotsky A., Roth G. (2017) Structural, vibrational, and thermochemical properties of the monazite-type solid solution La_{1-x}Pr_xPO₄. *J. Solid State Chem.*, **245**, 82-88.
- Jercinovic M.J., Williams M.L. (2005) Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: Background acquisition, interferences, and beam irradiation effects. *Amer. Miner.*, **90**(4), 526-546.
- Jercinovic M.J., Williams M.L., Allaz J., Donovan J.J. (2012) Trace analysis in EPMA. IOP conference series: materials science and engineering. *IOP Publ.*, **32**(1), 012012.
- Kusiak M.A., Dunkley D.J., Suzuki K., Kachlik V., Kędzior A., Lekki J., Opluštil S. (2010) Chemical (non-isotopic) and isotopic dating of Phanerozoic zircon – A case study of durbachite from the Třebíč Pluton, Bohemian Massif. *Gondw. Res.*, **17**(1), 153-161.
- Larson K.P., Shrestha S., Cottle J.M., Guilmette C., Johnson T.A., Gibson H.D., Gervais F. (2022) Re-evaluating monazite as a record of metamorphic reactions. *Geosci. Front.*, **13**(2), 101340.
- Meng C., Ding X., Zhao J., Li W., Ren C., Yang H. (2016) Preparation and characterization of cerium-gadolinium monazites as ceramics for the conditioning of minor actinides. *Progress in Nuclear Energy*, **89**, 1-6.
- Montel J.M., Foret S., Veschambre M., Nicollet C., Provost A. (1996) Electron microprobe dating of monazite. *Chem. Geol.*, **131**, 37-53.
- 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.
- Nasdala L., Ruschel K., Rhede D., Wirth R., Kerschhofer Wallner L., Kennedy A.K., Groschopf N. (2010) Phase decomposition upon alteration of radiation-damaged monazite-(Ce) from Moss, Østfold, Norway. *Chimia*, **64**, 705-711.
- Parrish R.R. (1990) U-Pb dating of monazite and its application to geological problems. *Canad. J. Earth Sci.*, **27**, 1431-1450.
- Podor R. (1995) Raman spectra of the actinide-bearing monazites. *Eur. J. Mineral.*, **7**, 1353-1360.
- Ruschel K., Nasdala L., Kronz A., Hanchar J.M., Töb-bens D.M., Škoda R., Finger F., Möller A. (2012) A Raman spectroscopic study on the structural disorder of monazite-(Ce). *Miner. Petrol.*, **105**(1-2), 41-55.
- Schlenz H., Dellen J., Kegler P., Gatzen C., Schreinemachers C., Shelyug A., Klinkenberg M., Navrotsky A., Bosbach D. (2019) Structural and thermodynamic mixing properties of La_{1-x}Nd_xPO₄ monazite-type solid solutions. *J. Solid State Chem.*, **270**, 470-478.
- Seydoux-Guillaume A.M., Paquette J.L., Wiedenbeck M., Montel J.M., Heinrich W. (2002) Experimental resetting of the U-Th-Pb systems in monazite. *Chem. Geol.*, **191**, 165-181.
- Silva E.N., Ayala A.P., Guedes I., Paschoal C.W.A., Moreira R.L., Loong C.K., Boatner L.A. (2006) Vibrational spectra of monazite-type rare-earth orthophosphates. *Optic. Mat.*, **29**(2), 224-230.
- Suzuki K., Adachi M., Kajizuka I. (1994) Electron microprobe observations of Pb diffusion in metamorphosed detrital monazite. *Earth Planet Sci. Lett.*, **128**, 391-405.
- Suzuki K., Adachi M., Tanaka T. (1991) Middle Precambrian provenance of Jurassic sandstone in the Mino Terrane, central Japan: Th-U-total Pb evidence from an electron microprobe monazite study. *Sediment. Geol.*, **75**, 141-147.
- Suzuki K., Kato T. (2008) CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: Protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data. *Gondw. Res.*, **14**, 569-586.
- Švecová E., Čopjaková R., Losos Z., Škoda R., Nasdala L., Čícha J. (2016) Multi-stage evolution of xenotime-(Y) from Písek pegmatites, Czech Republic: an electron probe micro-analysis and Raman spectroscopy study. *Miner. Petrol.*, **110**(6), 747-765.
- Tomascak P.B., Krogstad E.J., Walker R.J. (1996) U-Pb Monazite Geochronology of Granitic Rocks from Maine: Implications for Late Paleozoic Tectonics in the Northern Appalachians. *J. Geol.*, **104**(2), 185-195.
- Tomascak P.B., Krogstad E.J., Walker R.J. (1998) Sm–Nd isotope systematics and the derivation of granitic pegmatites in southwestern Maine. *Canad. Mineralog.*, **36**, 327-337.
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Mahan K.H., Dumond G. (2017) Electron microprobe petrochronology. *Rev. Miner. Geochem.*, **83**(1), 153-182.
- Wu L.-G., Li X.-H., Ling X.-X., Yang Y.-H., Li Ch.-F., Li Y.-L., Mao Q., Li Q.-L., Putlitz B. (2019) Further Characterization of the RW-1 Monazite: A New Working Reference Material for Oxygen and Neodymium Isotopic Microanalysis. *Minerals*, **9**(10), 583. <https://doi.org/10.3390/min9100583>
- Yokoyama K., Shigeoka M., Goto A., Terada K., Hidaka H., Tsutsumi Y. (2010) U–Th-total Pb ages of Uraninite and Thorite from Granitic Rocks in the Japanese Islands. *Bull. Natl. Mus. Nat. Sci.*, **36**, 7-18.

- Zamyatin D.A., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Nasdala L. (2017) Effect of radiation damage in natural zircon of the silicon K-beta X-ray emission line. *Book of Tutorials and Abstracts of the 15th European Workshop on "Modern developments and applications in microbeam analysis"* and IUMAS-7 Meeting. Germany, Konstanz, 484-485.
- Zietlow P., Beirau T., Mihailova B., Groat L.A., Chudy T., Shelyug A., Navrotsky A., Ewing R., Schlüter J., Škoda R., Bismayer U. (2017) Thermal annealing of natural, radiation-damaged pyrochlore. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **232**(1-3), 25-38.

REFERENCES

- Allaz J.M., Jercinovic M.J., Williams M.L. (2019a) U-Th-Pb total dating of ree-phosphate by electron microprobe. *Book of Tutorials and Abstracts of the 13 EMAS Regional Workshop on "Microbeam analysis in Earth Sciences"*. Norway, Trondheim, 285-310.
- Allaz J.M., Williams M.L., Jercinovic M.J., Goemann K., Donovan J. (2019b) Multipoint background analysis: Gaining precision and accuracy in microprobe trace element analysis. *Microsc. Microanal.*, **25**(1), 30-46.
- Asami M., Suzuki K., Grew E.S. (2002) Chemical Th-U-total Pb dating by electron microprobe analysis of monazite, xenotime and zircon from the Archean Napier Complex, East Antarctica: evidence for ultra-high-temperature metamorphism at 2400 Ma. *Precamb. Res.*, **114**(3), 249-275.
- Baldwin J.A., Bowring S.A., Williams M.L., Mahan K.H. (2006) Geochronological constraints on the evolution of high-pressure felsic granulites from an integrated electron microprobe and ID-TIMS geochemical study. *Lithos*, **88**, 173-200.
- Baughman J.S., Flowers R.M., Metcalf J.R., Dhansay T. (2017) Influence of radiation damage on titanite He diffusion kinetics. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **205**, 50-64.
- Begun G.M., Beall G.W., Boatner L.A., Gregor W.J. (1981) Raman spectra of the rare earth orthophosphates. *J. Raman Spectrosc.*, **11**(4), 273-278.
- Boatner L.A. (2002) Synthesis, structure and properties of monazite, pretilite and xenotime *Phosphates*. *Rev. Miner. Geochem.*, **48**, 87-122.
- Boatner L.A., Sales B.C. (1988) Monazite [for radwaste solidification]. *Radioactive Waste Forms for the Future*. (Eds W. Lutze, R.C. Ewing). North-Holland. Amsterdam, 495-564.
- Cocherie A., Legendre O. (2007) Potential minerals for determining U-Th-Pb chemical age using electron microprobe. *Lithos*, **93**(3-4), 288-309.
- Ewing R.C., Meldrum A., Wang L., Weber W.J., Corrales L.R. (2003) Radiation effects in zircon. *Zircon. Rev. Miner. Geochem.* (Eds J.M. Hanchar, P.W.O. Hoskin), **53**, 387-425.
- Fisher C.M., McFarlane C.R.M., Hanchar J.M., Schmitz M.D., Sylvester P.J., Lam R., Longerich H.P. (2011) Sm-Nd isotope systematics by laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma mass spectrometry: methods and potential natural and synthetic reference materials. *Chem. Geol.*, **284**, 1-20.
- Grew E.S., Suzuki K., Asami M. (2001) CHIME ages of xenotime, monazite and zircon from beryllium pegmatites in the Napier Complex, Khmara Bay, Enderby Land, East Antarctica. *Polar Geosci.*, **14**, 99-118.
- Hirsch A., Kegler P., Alencar I., Ruiz-Fuertes J., Shelyug A., Peters L., Schreinmachers C., Neumann A., Neumeier S., Liermanne H.P., Navrotsky A., Roth G. (2017) Structural, vibrational, and thermochemical properties of the monazite-type solid solution $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{PO}_4$. *J. Solid State Chem.*, **245**, 82-88.
- Jercinovic M.J., Williams M.L. (2005) Analytical perils (and progress) in electron microprobe trace element analysis applied to geochronology: Background acquisition, interferences, and beam irradiation effects. *Amer. Miner.*, **90**(4), 526-546.
- Jercinovic M.J., Williams M.L., Allaz J., Donovan J.J. (2012) Trace analysis in EPMA. IOP conference series: materials science and engineering. *IOP Publ.*, **32**(1), 012012.
- Korolyuk V.N., Nigmatulina E.N. (2013) Registration of the Ma-line of lead in rare earths phosphates on the JEOL JXA-8100 microanalyzer. *Zhurn. Neorg. Khimii*, **68**(9), 781-787. (In Russ.)
- Korovin D.D., Smirnov V.N. (2023) The first U-Pb (SHRIMP-II) dating of granites of the Reftinsky massif (Eastern zone of the Middle Urals). *Izvestiya Komi NTs UrO RAN*, **2**(60), 14-23. (In Russ.)
- Kusiak M.A., Dunkley D.J., Suzuki K., Kachlik V., Kędzior A., Lekki J., Opluštil S. (2010) Chemical (non-isotopic) and isotopic dating of Phanerozoic zircon – A case study of durbachite from the Třebíč Pluton, Bohemian Massif. *Gondw. Res.*, **17**(1), 153-161.
- Larson K.P., Shrestha S., Cottle J.M., Guilmette C., Johnson T.A., Gibson H.D., Gervais F. (2022) Re-evaluating monazite as a record of metamorphic reactions. *Geosci. Front.*, **13**(2), 101340.
- Meng C., Ding X., Zhao J., Li W., Ren C., Yang H. (2016) Preparation and characterization of cerium-gadolinium monazites as ceramics for the conditioning of minor actinides. *Progress in Nuclear Energy*, **89**, 1-6.
- Montel J.M., Foret S., Veschambre M., Nicollet C., Provost A. (1996) Electron microprobe dating of monazite. *Chem. Geol.*, **131**, 37-53.
- 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.
- Nasdala L., Ruschel K., Rhede D., Wirth R., Kerschhofer-Wallner L., Kennedy A.K., Groschopf N. (2010) Phase decomposition upon alteration of radiation-damaged monazite-(Ce) from Moss, Østfold, Norway. *Chimia*, **64**, 705-711.
- Parrish R.R. (1990) U-Pb dating of monazite and its application to geological problems. *Canad. J. Earth Sci.*, **27**, 1431-1450.
- Podor R. (1995) Raman spectra of the actinide-bearing monazites. *Eur. J. Mineral.*, **7**, 1353-1360.
- Ruschel K., Nasdala L., Kronz A., Hanchar J.M., Többs D.M., Škoda R., Finger F., Möller A. (2012) A Raman spectroscopic study on the structural disorder of monazite-(Ce). *Miner. Petrol.*, **105**(1-2), 41-55.
- Schlenz H., Dellen J., Kegler P., Gatzert C., Schreinmachers C., Shelyug A., Klinkenberg M., Navrotsky A., Bosbach D. (2019) Structural and thermodynamic mixing properties of $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{PO}_4$ monazite-type solid solutions. *J. Solid State Chem.*, **270**, 470-478.
- Seydoux-Guillaume A.M., Paquette J.L., Wiedenbeck M., Montel J.M., Heinrich W. (2002) Experimental resetting of the U-Th-Pb systems in monazite. *Chem. Geol.*, **191**, 165-181.

- 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.)
- Silva E.N., Ayala A.P., Guedes I., Paschoal C.W.A., Moreira R.L., Loong C.K., Boatner L.A. (2006) Vibrational spectra of monazite-type rare-earth orthophosphates. *Optic. Mat.*, **29**(2), 224-230.
- Smirnov V.N., Ivanov K.S., Ronkin Y.L., Serov P.A., Gerdes A. (2018) Isotopic composition of Sr, Nd and Hf in rocks of the Reftin gabbro-diorite-tonalite complex (Eastern slope of the Middle Urals): petrological and geological consequences. *Geokhimiya*, (6), 499-513. (In Russ.)
- Suzuki K., Adachi M., Kajizuka I. (1994) Electron microprobe observations of Pb diffusion in metamorphosed detrital monazite. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **128**, 391-405.
- Suzuki K., Adachi M., Tanaka T. (1991) Middle Precambrian provenance of Jurassic sandstone in the Mino Terrane, central Japan: Th-U-total Pb evidence from an electron microprobe monazite study. *Sediment. Geol.*, **75**, 141-147.
- Suzuki K., Kato T. (2008) CHIME dating of monazite, xenotime, zircon and polycrase: Protocol, pitfalls and chemical criterion of possibly discordant age data. *Gondw. Res.*, **14**, 569-586.
- Švecová E., Čopjaková R., Losos Z., Škoda R., Nasdala L., Čícha J. (2016) Multi-stage evolution of xenotime-(Y) from Písek pegmatites, Czech Republic: an electron probe micro-analysis and Raman spectroscopy study. *Miner. Petrol.*, **110**(6), 747-765.
- Tomascak P.B., Krogstad E.J., Walker R.J. (1996) U-Pb Monazite Geochronology of Granitic Rocks from Maine: Implications for Late Paleozoic Tectonics in the Northern Appalachians. *J. Geol.*, **104**(2), 185-195.
- Tomascak P.B., Krogstad E.J., Walker R.J. (1998) Sm–Nd isotope systematics and the derivation of granitic pegmatites in southwestern Maine. *Canad. Mineralog.*, **36**, 327-337.
- Votyakov S.L., Pribavkin S.V., Zamyatin D.A. (2016) Chemical dating of zircon from granite pegmatites of the Shartash Massif (Middle Urals). *Dokl. Akad. Nauk*, **470**(1), 83-86. (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. (Ed. N.P. Yushkina). Ekaterinburg, IGG UrO RAN, 336 p. (In Russ.)
- Williams M.L., Jercinovic M.J., Mahan K.H., Dumond G. (2017) Electron microprobe petrochronology. *Rev. Mineral. Geochem.*, **83**(1), 153-182.
- Wu L.-G., Li X.-H., Ling X.-X., Yang Y.-H., Li Ch.-F., Li Y.-L., Mao Q., Li Q.-L., Putlitz B. (2019) Further Characterization of the RW-1 Monazite: A New Working Reference Material for Oxygen and Neodymium Isotopic Microanalysis. *Minerals*, **9**(10), 583. <https://doi.org/10.3390/min9100583>
- Yokoyama K., Shigeoka M., Goto A., Terada K., Hidaka H., Tsutsumi Y. (2010) U–Th-total Pb ages of Uraninite and Thorite from Granitoid Rocks in the Japanese Islands. *Bull. Natl. Mus. Nat. Sci.*, **36**, 7-18.
- Zamyatin D.A., Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Nasdala L. (2017) Effect of radiation damage in natural zircon of the silicon K-beta X-ray emission line. *Book of Tutorials and Abstracts of the 15th European Workshop on "Modern developments and applications in microbeam analysis" and IUMAS-7 Meeting*. Germany, Konstanz, 484-485.
- Zamyatin D.A., Votyakov S.L., Fershtater G.B., Zamyatina M.D. (2017) Chemical dating and Raman spectroscopy of monazite from granites of the Adui Massif (Middle Urals). *Tr. IGG UrO RAN*, vyp. 163, 200-209. (In Russ.)
- Zietlow P., Beirau T., Mihailova B., Groat L. A., Chudy T., Shelyug A., Navrotsky A., Ewing R., Schlüter J., Škoda R., Bismayer U. (2017) Thermal annealing of natural, radiation-damaged pyrochlore. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, **232**(1-3), 25-38.

Закономерные связи состава, структуры и свойств кристаллов водородсодержащих соединений

И. П. Макарова, Е. В. Селезнева, А. Л. Толстихина, Р. В. Гайнутдинов

Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники
НИИЦ “Курчатовский институт”, 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59, e-mail: makarova@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 12.12.2023 г., принята к печати 15.01.2024 г.

Объект исследования. Кристаллы водородсодержащих соединений, принадлежащие семейству суперпротоников. **Цель.** Получение знаний о закономерных связях между составом, атомным строением, реальной структурой и физическими свойствами материалов для понимания процессов в конденсированных средах и создания научных основ для модификации известных или получения новых соединений. **Материалы и методы.** Комплекс взаимодополняющих физических методов, включая структурный анализ с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов, оптическую микроскопию, атомно-силовую микроскопию, для получения экспериментальных данных для кристаллических материалов. **Результаты.** Для кристаллов-суперпротоников получены экспериментальные данные об их атомном строении, реальной структуре и физических свойствах, в том числе о системах водородных связей и их изменениях. **Выводы.** На физические свойства кристаллов-суперпротоников существенное влияние оказывают системы водородных связей и их изменения, прежде всего формирование динамически разупорядоченных водородных связей с энергетически эквивалентными позициями атомов водорода. При проведении диагностики кристаллических образцов необходимо также учитывать их реальную структуру, в том числе строение поверхностных слоев, наличие кристаллизационной воды, которые могут влиять на измеряемые физические параметры, границы существования фаз, формирование многофазного состояния при изменении температуры.

Ключевые слова: кристаллы, атомная структура, водородные связи, структурный анализ, атомно-силовая микроскопия, фазовые переходы

Источник финансирования

Исследования проведены в рамках выполнения работ по государственному заданию НИИЦ “Курчатовский институт”

Regular relations of the composition, structure and properties of crystals of hydrogen-containing compounds

Irina P. Makarova, Elena V. Selezneva, Alla L. Tolstikhina, Radmir V. Gainutdinov

A.V. Shubnikov Institute of Crystallography of Kurchatov complex “Crystallography and photonics”
of NRC “Kurchatov Institute”, 59 Leninsky av., Moscow 119333, Russia, e-mail: makarova@crys.ras.ru

Received 12.12.2023, accepted 15.01.2024

Research subject. Crystals of hydrogen-containing compounds belonging to the superprotonic family. **Aim.** To obtain knowledge about regular relations between composition, atomic structure, real structure and physical properties of materials, with the purpose of elucidating processes occurring in condensed state and forming the basis for modification of known or obtaining new compounds. **Materials and methods.** Experimental data were obtained using a set of complementary physical methods, including structural analysis using X-rays, synchrotron radiation and neutrons, optical microscopy, and atomic force microscopy. **Results.** Experimental data on the atomic structure, real structure, and physical properties of superprotonic crystals, including systems of hydrogen bonds and their changes, were obtained. **Conclusions.** The physical properties of superprotonic crystals are significantly affected by hydrogen bonding systems and their changes, primarily by the formation of dynamically disordered hydrogen bonds with energetically equivalent positions of hydrogen atoms. When carrying out diagnostics of crystalline samples, account should be taken of their real struc-

Для цитирования: Макарова И.П., Селезнева Е.В., Толстихина А.Л., Гайнутдинов Р.В. (2024) Закономерные связи состава, структуры и свойств кристаллов водородсодержащих соединений. *Литосфера*, **24**(2), 398–405. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-398-405>

For citation: Makarova I.P., Selezneva E.V., Tolstikhina A.L., Gainutdinov R.V. (2024) Regular relations of the composition, structure and properties of crystals of hydrogen-containing compounds. *Lithosphere (Russia)*, **24**(2), 398–405. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-398-405>

© И.П. Макарова, Е.В. Селезнева, А.Л. Толстихина, Р.В. Гайнутдинов, 2024

ture, including the structure of surface layers and the presence of crystallization water. These factors may affect the measured physical parameters, the boundaries of existence of phases, the formation of a multiphase state under variations in temperature.

Keywords: *crystals, atomic structure, hydrogen bonds, structural analysis, atomic force microscopy, phase transitions*

Funding information

This work was carried out within the State Assignment of NRC "Kurchatov Institute"

Acknowledgements

The authors are grateful to A.L. Vasil'ev, I.A. Verin, V.V. Grebenev, V.V. Dolbinina and V.A. Komornikov (Shubnikov Institute of Crystallography of the Russian Academy of Sciences), V.P. Dmitriev, V.A. Dyadkin and D.Yu. Chernyshov (ESRF, Grenoble, France), I.A. Malyshkina (Lomonosov Moscow State University), N.V. Somov and E.V. Chuprunov (Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod), E. Mossou, L. Canadillas-Delgado and A. Devishvili (ILL, Grenoble, France), R. Chitra and R.R. Choudhury (BARC, Mumbai, India) for providing samples and assistance in obtaining experimental data.

ВВЕДЕНИЕ

Знания о закономерных связях между составом, атомным строением, реальной структурой и физическими свойствами кристаллических материалов являются необходимым условием для понимания процессов в конденсированных средах, создания научных основ для модификации известных или получения новых соединений с прогнозируемыми характеристиками, а также для разработки новых технологий.

Любое вещество представляет собой соединение взаимодействующих атомов, ионов или молекул. Выделение в атомной структуре водородсодержащих соединений среди взаимодействий (электростатических, ковалентных или ван-дер-ваальсовых) водородных связей как особого типа, уделяемое им не одно десятилетие большое внимание, посвященные им многочисленные статьи, монографии (см., например, Pimentel, McClellan, 1960; Gilli G., Gilli P., 2009) обусловлены тем важным влиянием, которое водородные связи оказывают на свойства кристаллических материалов самого широкого спектра, природных и синтетических, неорганических, органических и биоорганических соединений, и стремлением выявить причины этого влияния.

Запрос в базе Web of Science публикаций, в названии которых упоминается словосочетание "водородная связь", показывает порядка 1500 статей в год, а цитирований таких статей – более 50 000. Причем статистика наглядно демонстрирует возрастание активности, что обусловлено как совершенствованием оборудования и методик, позволяющих исследовать водородсодержащие соединения, так и увеличением числа материалов и процессов, в которых водород и водородные связи играют значительную роль.

Семейство кристаллов-суперпротонов, общую формулу которого можно записать $M_mH_n(AO_4)_{(m+n)/2} \cdot yH_2O$ ($M = K, Rb, Cs, NH_4$; $AO_4 = SO_4$,

$SeO_4, HPO_4, HAsO_4$), к настоящему времени объединяет соединения $MHAO_4$, $M_3H(AO_4)_2$, $M_4H_2(AO_4)_3$, $M_5H_3(AO_4)_4 \cdot yH_2O$, $M_9H_7(AO_4)_8 \cdot H_2O$, а также твердые растворы и композиты на их основе. Эти кристаллы вызывают интерес с точки зрения расширения существующих представлений о природе водородных связей и их влиянии на свойства соединений и в то же время как перспективные материалы для разработок в области водородной энергетики, создания различных электрохимических устройств, в том числе топливных элементов, обеспечивающих прямое преобразование химической энергии в электрическую. Внимание к этим материалам связано прежде всего с регистрируемой при температурах до 500 К высокой протонной проводимостью порядка $10^{-3} - 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Исследованию этих соединений посвящено большое количество публикаций, а также уделено внимание в обзорах, анализирующих материалы с протонной проводимостью (см., например, Kreuer, 1996; Pawlaczyk et al., 2010; Dupuis, 2011; Paschos et al., 2011; Colomban, 2019).

Эти кристаллы являются уникальными в классе протонных проводников, потому что их суперпротонная проводимость не связана с легирующими добавками или дефектами реальной структуры, а обусловлена структурными особенностями – формированием динамически разупорядоченной системы водородных связей, обеспечивающей дополнительные позиции и возможность перемещения протонов (Макарова, 2015). Исследования этих материалов направлены на выявление влияния водородной подсистемы на физико-химические свойства и стабилизацию фаз с высокой протонной проводимостью.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Несмотря на интенсивное развитие ионики твердого тела в последние десятилетия и накопленный экспериментальный материал для большого чис-

ла кристаллов, до сих пор имеются существенные разногласия в интерпретации связи структуры и свойств кристаллов-суперпротоников. Это связано с проблемами получения данных о структуре суперпротонных фаз, а также с плохой воспроизводимостью экспериментальных данных. Для получения соединений с улучшенными характеристиками требуются детальные исследования структурных аспектов изменений физических свойств и физико-химических процессов, протекающих в кристаллах-суперпротониках при различных температурах и влажности окружающей среды.

При установлении закономерных связей между химическим составом, структурой и физическими свойствами кристаллических материалов центральным звеном являются структурные исследования. Современный структурный анализ – один из наиболее эффективных методов установления атомной структуры кристаллов неорганических и органических соединений, включая минералы и белки. Прецизионные структурные исследования кристаллов дают возможность определить с высокой точностью координаты атомов, выявить происходящие при внешних воздействиях структурные изменения, заметить тонкие особенности химических связей. Подавляющее большинство структурных исследований проводится с использованием метода рентгеноструктурного анализа с применением рентгеновского или синхротронного излучения, что обусловлено его наибольшей эффективностью для установления атомной структуры кристаллов неорганических и органических соединений. Нужно отметить сложности при определении по рентгеновским данным атомов водорода, самого легкого элемента, что возможно, но требует более аккуратного подхода к проведению экспериментальной работы (Selezneva et al., 2023). Для определения легких атомов в присутствии более тяжелых, прежде всего атомов водорода, самым успешным считается нейтронографический метод. Применение нейтрон-дифракционных методик позволяет получать данные о локализации атомов Н и системах водородных связей с высокой точностью (Makarova et al., 2021).

На свойства кристаллических материалов и измеряемые параметры существенным образом влияет их реальная структура, в том числе поверхностные слои, которые формируются в процессе роста или под воздействием окружающей среды и могут отличаться от “идеального” строения. На воздухе поверхность образцов покрывается адсорбционными слоями и влагой, которые могут инициировать гетерогенные химические реакции с образованием неконтролируемых продуктов, например поверхностных структур, имеющих отличные структуру, химический состав и физико-химические характеристики (проводимость, поверхностный потенциал) от таковых объемной фазы. Эти отличия могут

быть причиной разброса публикуемых данных, например макроскопических измерений электропроводности. С точки зрения практических применений и создания многослойных сборок, включающих суперпротонные соединения в виде монокристаллов или порошков, наряду с атомной структурой также важны данные о строении их поверхности и процессах, происходящих на границах разделов. Это определяет востребованность высокоразрешающих методик атомно-силовой микроскопии для диагностики образцов суперпротонных соединений (Гайнутдинов и др., 2021; Gainutdinov et al., 2021).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В большинстве водородсодержащих кристаллов атомы водорода полностью занимают одну или несколько кристаллографических позиций в структуре, и водородные связи, образованные с их участием, составляют упорядоченную систему. Ноль-, одно-, дву- или трехмерные системы водородных связей объединяют структурные единицы соответственно в димеры, цепочки, слои или трехмерные структуры. “Суперпротонные” кристаллы составляют особый класс, в котором в отличие от других водородсодержащих соединений при повышении температуры в системе водородных связей происходят изменения, приводящие к радикальному изменению их физико-химических свойств. Исследования кристаллов-суперпротоников показали, что при низких температурах у них есть протонная проводимость, но она низкая, так как осуществляется за счет дефектов кристаллической структуры.

Появление аномально высокой проводимости в кристаллах-суперпротониках связано с формированием качественно новой системы динамически разупорядоченных водородных связей. Впервые такая система разупорядоченных водородных связей была обнаружена при исследовании структуры кристаллов $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ (Makarova et al., 1988), а затем подтверждена и для других соединений $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ с применением рентгеновского, синхротронного излучения и нейтронов (Макарова, 2015). При суперпротонном фазовом переходе происходит динамическое разупорядочение позиций атомов кислорода, формирующих водородные связи между тетраэдрами AO_4 . В результате формируется система связей, в которой и положения центров водородных связей, и их ориентация динамически разупорядочены, т. е. постоянно изменяются во времени. Количество кристаллографических эквивалентных, а значит и энергетически эквивалентных, позиций атомов водорода в суперпротонной фазе больше числа имеющихся в элементарной ячейке атомов Н – в кристаллах $\text{M}_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ на один атом Н приходится три позиции с заселенностью $q = 1/3$. У протонов появляется возможность перемещения,

и образуются пути с одинаковыми энергетическими барьерами между позициями Н внутри кристалла. Концентрация протонов равна стехиометрической концентрации водорода в кристалле ($\approx 10^{22} \text{ см}^{-3}$), что на несколько порядков выше концентрации дефектов. В результате в фазе с системой динамически разупорядоченных водородных связей происходит повышение протонной проводимости до $\approx 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

На рис. 1в–д показаны изменения в кристаллах $M_3H(AO_4)_2$ при суперпротонном фазовом переходе: атомная структура кристаллов и перестройка их системы водородных связей по данным рентгеноструктурного анализа (Макарова et al., 1988). Также для представителей подгруппы $M_3H(AO_4)_2$, кристаллов $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$, продемонстрированы наблюдаемые с помощью оптической микроскопии в поляризованном свете видоизменения, обусловленные изменением симметрии при переходе в супер-

протонную фазу (рис. 1а, б). На рис. 1е изображены полученные с помощью атомно-силовой микроскопии вольт-амперные характеристики образцов, свидетельствующие о суперпротонном переходе при повышении температуры. С использованием высокоразрешающих методик атомно-силовой микроскопии, включая микроскопию пьезоэлектрического отклика, в кристаллах $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ были зарегистрированы изменения их поверхности при нагреве и образование слоя непроводящей фазы переменного состава (рис. 1ж) (Гайнутдинов и др., 2021; Gainutdinov et al., 2021).

При наличии в кристаллах кристаллизационной воды нагрев будет вызывать ее диффузию из объема образцов. При этом также может происходить перестройка системы водородных связей. На рис. 2 для кристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$, выращенных в Институте кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, показаны атомная структура и ее измене-

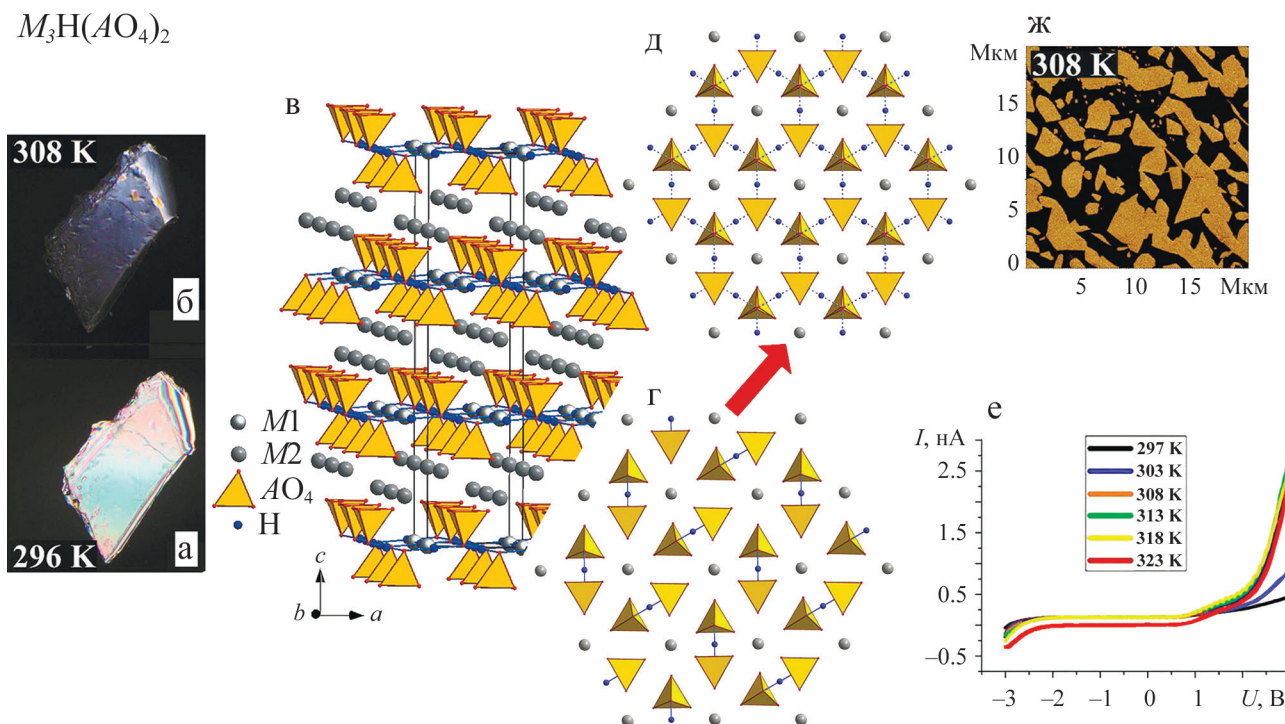


Рис. 1. Изображение монокристалла $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$, полученное в поляризованном свете в сегнетофазе при температуре 296 K (а); изображение кристалла $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ в поляризованном свете при 308 K, после перехода в суперпротонную фазу (б); атомная структура кристаллов $M_3H(AO_4)_2$ (в); система водородных связей в сегнетофазе (г); система водородных связей в суперпротонной фазе (д); вольт-амперные характеристики образца $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$, зарегистрированные при различных температурах (е); образование на поверхности образца $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ слоя непроводящей фазы переменного состава при 308 K (ж).

Fig. 1. Microphotograph of $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ single crystal in polarized light in the ferroelectric phase at 296 K (a); microphotograph of $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ crystal in polarized light at 308 K, after transition to the superprotonic phase (б); atomic structure of $M_3H(AO_4)_2$ crystals (в); system of hydrogen bonds in the ferroelectric phase (г); system of hydrogen bonds in the superprotonic phase (д); current-voltage characteristics of $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ sample recorded at different temperatures (е); formation of a layer of non-conducting phase of variable composition on the surface of $(NH_4)_3H(SeO_4)_2$ at 308 K (ж).

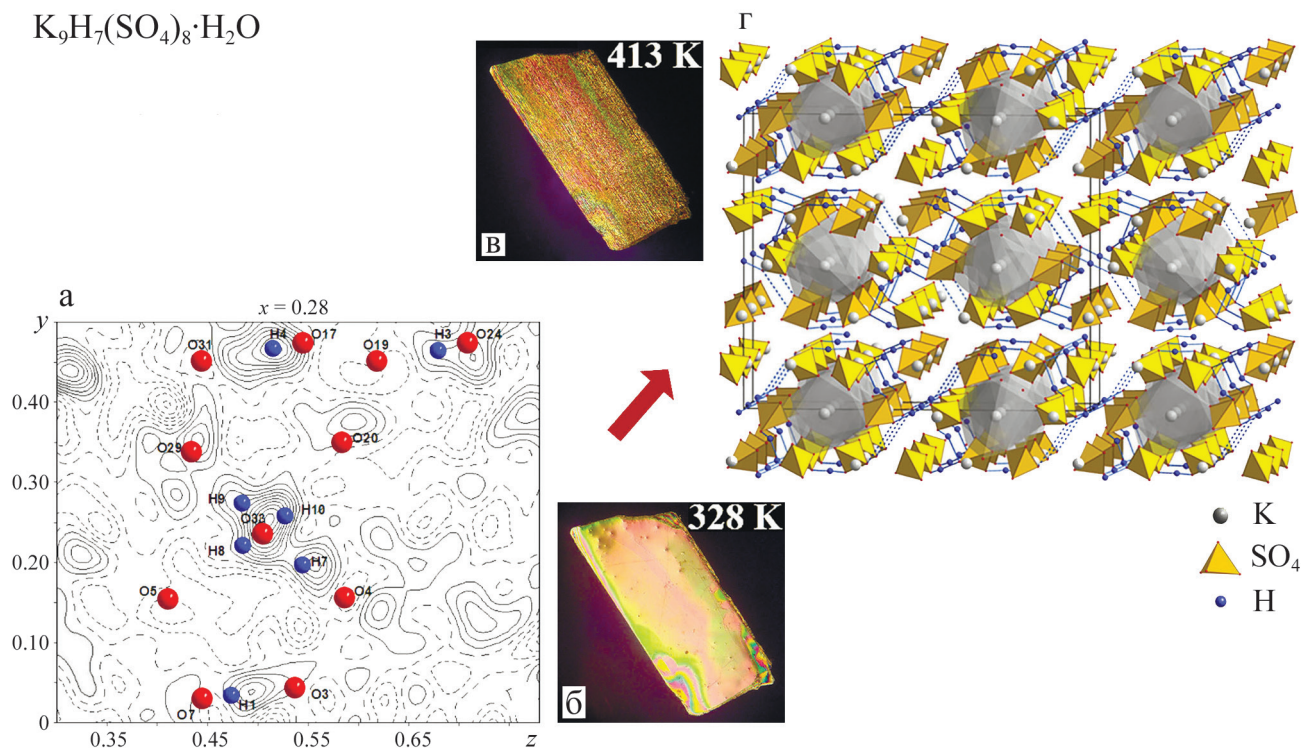


Рис. 2. Кристаллы $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

а – молекула H_2O на распределении разностной электронной плотности (изолинии проведены через $0.05 \text{ э/}\text{\AA}^3$); б – изображение монокристалла в поляризованном свете при температуре 328 К; в – изображение монокристалла в поляризованном свете при 413 К после перехода в суперпротонную фазу; г – атомная структура суперпротонной фазы. Остальные пояснения см. в тексте.

Fig. 2. $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystals.

а – the electron density peaks of H_2O molecule on the difference-Fourier maps (contour intervals are $0.05 \text{ e/}\text{\AA}^3$); б – the image of the single crystal observed by polarized light at 328 K; в – the image of the single crystal at 413 K, after transition to the superprotonic phase; г – the atomic structure of the superprotonic phase. For other explanations, see the text.

ния при повышении температуры, определенные с помощью метода структурного анализа с использованием синхротронного излучения, а также зарегистрированные с помощью оптической микроскопии изменения в образцах (Makarova et al., 2014). Благодаря высокой яркости синхротронного излучения, применению быстрых двумерных детекторов с малым шумом, развитого программного обеспечения как для автоматической сборки данных, так и для их последующего анализа, выбор синхротронного излучения является предпочтительным для экспериментов по изучению структурных переходов, включая ассоциированные с выделением кристаллизационной воды и перестройкой системы водородных связей (Дмитриев и др., 2018).

В низкотемпературной (непроводящей) фазе кристаллов $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в полости расположена молекула H_2O , связанная водородными связями ($2.624(4) - 3.119(3) \text{ \AA}$) с окружающими тетраэдрами SO_4 . Характер распределения электронной плотности позволил сделать вывод о динамическом раз-

упорядочении молекулы H_2O : возможные позиции двух атомов Н находятся на связях между атомом О молекулы воды (O33) и тремя атомами О из трех тетраэдров SO_4 , т. е. два атома водорода могут занимать любую из трех возможных позиций (H8, H9 или H10 на рис. 2а). Еще одна водородная связь O33–H7–O4 удерживает молекулу воды, колеблющуюся в полости (подобно зонтику вокруг рукоятки). При повышении температуры до $\approx 405 \text{ K}$ слабые водородные связи, удерживающие молекулы H_2O между тетраэдрами SO_4 , разрываются и вода диффундирует из кристаллов – происходит дегидратация кристаллов (см. рис. 2б, в). При этом изменяются кристаллическая структура, а также химический состав кристаллов – $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8$.

В отсутствие молекул H_2O перестраивается система водородных связей между тетраэдрами SO_4 . В структуре регистрируется динамическое разупорядочение атомов О, свидетельствующее о реориентационных движениях тетраэдров SO_4 , сопровождающееся появлением новых позиций атомов Н и

водородных связей (показаны пунктирными линиями на рис. 2г), – формируется новая система водородных связей, частично динамически разупорядоченная. Одновременно в результате диффузии молекул воды освобождается позиция, которую они занимали в низкотемпературной фазе и которую при повышении температуры начинают заполнять атомы К. Это приводит к формированию каналов с позициями К с неполной заселенностью и существенной анизотропией тепловых колебаний атомов К вдоль каналов, свидетельствующей о подвижности этих ионов. На рис. 2г координационные сферы этих атомов К выделены цветом, показывая образовавшиеся каналы. Формирование в кристаллах новой системы водородных связей с дополнительными позициями Н и каналов для возможного движения ионов К обуславливает появление высокой проводимости: $\approx 10^{-1} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.

При охлаждении кристаллов $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8$ образовавшиеся новые водородные связи между тетраэдрами SO_4 существенно затрудняют обратную диффузию воды. Это приводит к стабилизации высокотемпературной фазы и ее переохлаждению до низких температур.

Определение атомной структуры, ее уточнение и локализация атомов водорода с помощью метода структурного анализа с использованием рентгеновского излучения, нейтронов или электронов имеют свои особенности. Сравнение атомных факторов рассеяния показывает, что при $\sin \theta/\lambda > 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ доля рассеяния атомов водорода в интенсивности рентгеновских отражений становится очень малой. В случае нейтронографии амплитуда рассеяния нейтронов f_n для различных элементов несистематическим образом зависит от порядкового номера Z в периодической системе и рассеивающие способности легких и тяжелых элементов оказываются одного порядка. При этом рассеивающая способность атомов не убывает с увеличением угла рассеяния, как при использовании рентгеновского излучения. Применение нейтронографических данных позволяет намного более точно определить положение атомов водорода, параметры их тепловых колебаний и характеристики водородных связей в кристаллической структуре.

На рис. 3 представлены изображения структуры и водородных связей в кристаллах RbHSeO_4 , полученные в результате нейтронографических исследова-

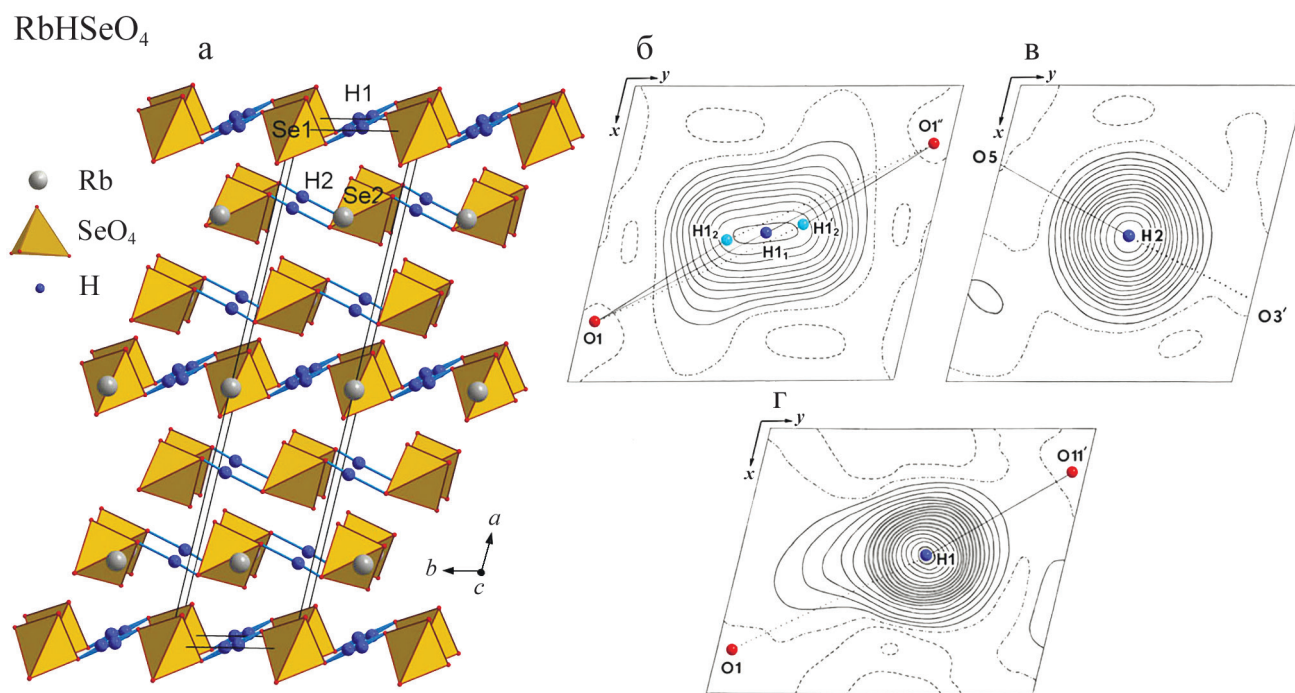


Рис. 3. Кристаллы RbHSeO_4 .

а – атомная структура; б – распределение ядерной плотности вблизи позиции Н1 в параэлектрической фазе при 383 К; в – вблизи позиции Н2 в парафазе при 383 К; г – вблизи позиции Н1 в сегнетоэлектрической фазе при 293 К (шаг изолиний $0.5 \text{ фм}/\text{\AA}^3$).

Fig. 3. RbHSeO_4 crystals.

а – the atomic structure; б – fourier syntheses of neutron scattering density near the H1 position in the paraelectric phase at 383 K; в – near the H2 position in the paraelectric phase at 383 K; г – near the H1 position in the ferroelectric phase at 293 K (contour intervals are $0.5 \text{ fm}/\text{\AA}^3$).

дований (Makarova, 1993). В этих кристаллах при температуре $T_c \approx 371$ К был зарегистрирован сегнетоэлектрический фазовый переход.

В структуре кристаллов RbHSeO_4 выявлены два типа водородных связей, соединяющих тетраэдры SeO_4 в цепочки (см. рис. 3а). На распределениях ядерной плотности отчетливо видны различия в локализации атома Н1 (см. рис. 3б) и атома Н2 (см. рис. 3в), который занимает в парафазе и сегнетофазе упорядоченную позицию на водородной связи, характеризуемой одноминимумным потенциалом. Атом Н1 в парафазе занимает динамически разупорядоченную позицию на водородной связи с двухминимумным потенциалом, и его локализация в одном из двух потенциальных минимумов (см. рис. 3г) при понижении температуры приводит к формированию структуры сегнетоэлектрической фазы с водородными связями с упорядоченными позициями Н, понижению симметрии и образованию сегнетоэлектрических доменов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования кристаллов $M_m\text{H}_n(\text{AO}_4)_{(m+n)/2} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ позволяют сделать вывод о возможном существовании в них различных структурных механизмов изменений физических свойств. При этом значительное влияние на физико-химические свойства кристаллических материалов оказывают системы водородных связей и их изменения. Появление высокой суперпротонной проводимости в кристаллах-суперпротониках связано с формированием системы динамически разупорядоченных водородных связей с энергетически эквивалентными позициями атомов водорода, перестройкой системы водородных связей, возникновением многофазного состояния, появлением каналов для движения катионов. Наличие кристаллизационной воды и ее диффузия могут существенным образом менять свойства кристаллов, их поведение при изменении температуры, границы существования фаз.

Применение комплекса взаимодополняющих физических методов, включающего прецизионный структурный анализ с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов, оптическую микроскопию, высокоразрешающие методики атомно-силовой и электронной микроскопии, диэлектрическую спектроскопию, способствует получению надежных экспериментальных данных и решению задач по установлению закономерных связей между составом, строением и свойствами кристаллов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность за предоставленные образцы и помощь в получении экспериментальных данных А.Л. Васильеву, И.А. Верину, В.В. Гребеневу, В.В. Долбининой, В.А. Коморникову (Институт кри-

сталлографии им. А.В. Шубникова РАН), В.П. Дмитриеву, В.А. Дядькину и Д.Ю. Чернышову (ESRF, Гренобль, Франция), И.А. Малышкиной (МГУ им. М.В. Ломоносова), Н.В. Сомову, Е.В. Чупрунову (ННГУ им. Н.И. Лобачевского), а также Е. Mossou, L. Canadillas-Delgado и А. Devishvili (ILL, Гренобль, Франция), R. Chitra и R.R. Choudhury (BARC, Мумбаи, Индия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гайнутдинов Р.В., Толстикова А.Л., Селезнева Е.В., Макарова И.П. (2021) Комбинированная микроскопия сегнетоэластических кристаллов $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$. *Изв. РАН. Сер. физ.*, **85**(8), 1082-1089. <https://doi.org/10.31857/S036767652108007X>
- Дмитриев В.П., Чернышов Д.Ю., Дядькин В.А., Макарова И.П., Леонтьев И.Н., Андроникова Д.А., Бронвальд Ю.А., Бурковский Р.Г., Вахрушев С.Б., Филимонов А.В., Григорьев С.В. (2018) Кристаллография с использованием синхротронного излучения: эксперименты российских пользователей на дифракционной станции BM01 ESRF. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейронные исследования*, **12**(5), 3-17. <https://doi.org/10.7868/S0207352818050013>
- Макарова И.П. (2015) Суперпротоники – кристаллы с перестраивающимися водородными связями. *Физика твердого тела*, **57**(3), 432-439.
- Colomban P. (2019) Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches. *Solid State Ionics*, **334**, 125-144. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.032>
- Dupuis A.-C. (2011) Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: materials and experimental techniques. *Progress in Materials Sci.*, **56**, 289-327. <http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.11.001>
- Gainutdinov R.V., Selezneva E.V., Makarova I.P., Vasil'ev A.L., Tolstikhina A.L. (2021) Microscopic studies of the surface layer of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ crystals subject to phase transformations. *Surfaces and Interfaces*, **23**, 100952-1-9. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100952>
- Gilli G., Gilli P. (2009) The nature of the hydrogen bond. IUCr book series. Oxford: Oxford University Press, 318 p.
- Kreuer K.-D. (1996) Proton conductivity: materials and applications. *Chem. Mater.*, **8**, 610-641. <https://doi.org/10.1021/cm950192a>
- Makarova I.P. (1993) Thermal vibrations of atoms and phase transition in RbHSeO_4 and NH_4HSeO_4 single crystals. *Acta Cryst. B*, **49**, 11-18. <http://doi.org/10.1107/S010876819200613X>
- Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E., Dolbinina V., Chernyshov D. (2014) $M_m\text{H}_n(\text{XO}_4)_{(m+n)/2}$ crystals: structure, phase transitions, hydrogen bonds, conductivity. I. $\text{K}_3\text{H}_2(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystals – a new representative of the family of solid acid conductors. *Acta Cryst. B*, **70**, 218-226. <https://doi.org/10.1107/S2052520613029892>
- Makarova I., Selezneva E., Canadillas-Delgado L., Mossou E., Vasil'ev A., Komornikov V., Devishvili A. (2021) Crystal structure, hydrogen bonds and thermal transformations of superprotonic conductor $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$.

- Acta Cryst. B*, **77**, 266-274. <https://doi.org/10.1107/S2052520621001840>
- Makarova I.P., Shuvalov L.A., Simonov V.I. (1988) Structural phase transitions in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ single crystals. *Ferroelectrics*, **79**, 111-116. <http://dx.doi.org/10.1080/00150198808229410>
- Paschos O., Kunze J., Stimming U., Maglia F. (2011) A review on phosphate based, solid state, protonic conductors for intermediate temperature fuel cells. *J. Phys.: Condens. Matter*, **23**, 234110-1-26. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/23/234110>
- Pawlaczyk Cz., Pawłowski A., Połomska M., Pogorzelec-Glaser K., Hilczer B., Pietraszko A., Markiewicz E., Ławniczak P., Szcześniak L. (2010) Anhydrous proton conductors for use as solid electrolytes. *Phase Transitions*, **83**, 854-867. <http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2010.509159>
- Pimentel G.C., McClellan A.L. (1960) The hydrogen bond. San Francisco: W.H. Freeman, 475 p.
- Selezneva E., Makarova I., Gainutdinov R., Tolstikhina A., Malyshkina I., Somov N., Chuprunov E. (2023) Conductivity, its anisotropy and changes as a manifestation of the features of the atomic and real structures of superprotonic $[\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ crystals. *Acta Cryst. B*, **79**, 46-54. <https://doi.org/10.1107/S2052520622011751>
- Gainutdinov R.V., Tolstikhina A.L., Selezneva E.V., Makarova I.P. (2021) Combined microscopy of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ ferroelastic crystals. *Bull. Rus. Acad. Sci.: Physics*, **85**(8), 841-847 (translated from *Izv. RAN. Ser. fiz.*, **85**(8), 1082-1089). <https://doi.org/10.3103/S1062873821080062>
- Gilli G., Gilli P. (2009) The nature of the hydrogen bond. IUCr book series. Oxford, Oxford University Press, 318 p.
- Kreuer K.-D. (1996) Proton conductivity: materials and applications. *Chem. Mater.*, **8**, 610-641. <https://doi.org/10.1021/cm950192a>
- Makarova I.P. (1993) Thermal vibrations of atoms and phase transition in RbHSeO_4 and NH_4HSeO_4 single crystals. *Acta Cryst. B*, **49**, 11-18. <http://doi.org/10.1107/S010876819200613X>
- Makarova I.P. (2015) Superprotonics – crystals with rearranging hydrogen bonds. *Physics of the Solid State*, **57**(3), 442-449 (translated from *Fizika Tverdogo Tela*, **57**(3), 432-439). <https://doi.org/10.1134/S1063783415030117>
- Makarova I., Grebenev V., Dmitricheva E., Dolbinina V., Chernyshov D. (2014) $M_m\text{H}_n(\text{XO}_4)_{(m+n)/2}$ crystals: structure, phase transitions, hydrogen bonds, conductivity. I. $\text{K}_9\text{H}_7(\text{SO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ crystals – a new representative of the family of solid acid conductors. *Acta Cryst. B*, **70**, 218-226. <https://doi.org/10.1107/S2052520613029892>
- Makarova I., Selezneva E., Canadillas-Delgado L., Mossou E., Vasil'ev A., Komornikov V., Devishvili A. (2021) Crystal structure, hydrogen bonds and thermal transformations of superprotonic conductor $\text{Cs}_6(\text{SO}_4)_3(\text{H}_3\text{PO}_4)_4$. *Acta Cryst. B*, **77**, 266-274. <https://doi.org/10.1107/S2052520621001840>
- Makarova I.P., Shuvalov L.A., Simonov V.I. (1988) Structural phase transitions in $\text{Rb}_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ single crystals. *Ferroelectrics*, **79**, 111-116. <http://dx.doi.org/10.1080/00150198808229410>
- Paschos O., Kunze J., Stimming U., Maglia F. (2011) A review on phosphate based, solid state, protonic conductors for intermediate temperature fuel cells. *J. Phys.: Condens. Matter*, **23**, 234110-1-26. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/23/234110>
- Pawlaczyk Cz., Pawłowski A., Połomska M., Pogorzelec-Glaser K., Hilczer B., Pietraszko A., Markiewicz E., Ławniczak P., Szcześniak L. (2010) Anhydrous proton conductors for use as solid electrolytes. *Phase Transitions*, **83**, 854-867. <http://dx.doi.org/10.1080/01411594.2010.509159>
- Pimentel G.C., McClellan A.L. (1960) The hydrogen bond. San Francisco, W.H. Freeman, 475 p.
- Selezneva E., Makarova I., Gainutdinov R., Tolstikhina A., Malyshkina I., Somov N., Chuprunov E. (2023) Conductivity, its anisotropy and changes as a manifestation of the features of the atomic and real structures of superprotonic $[\text{K}_{1-x}(\text{NH}_4)_x]_3\text{H}(\text{SO}_4)_2$ crystals. *Acta Cryst. B*, **79**, 46-54. <https://doi.org/10.1107/S2052520622011751>

REFERENCES

Colomban P. (2019) Proton conductors and their applications: A tentative historical overview of the early researches. *Solid State Ionics*, **334**, 125-144. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2019.01.032>

Dmitriev V.P., Chernyshov D.Yu., Dyadkin V.A., Makarova I.P., Leontyev I.N., Andronikova D.A., Bronvald Yu.A., Burkovsky R.G., Vakhrushev S.B., Filimonov A.V., Grigoriev S.V. (2018) Crystallography based on synchrotron radiation: experiments of russian users of the ESRF BM01 diffraction beam line. *J. of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **12**(5), 395-407 (translated from *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neironnye issledovaniya*, **12**(5), 3-17). <http://doi.org/10.1134/S1027451018030084>

Dupuis A.-C. (2011) Proton exchange membranes for fuel cells operated at medium temperatures: materials and experimental techniques. *Progress in Materials Sci.*, **56**, 289-327. <http://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.11.001>

Gainutdinov R.V., Selezneva E.V., Makarova I.P., Vasil'ev A.L., Tolstikhina A.L. (2021) Microscopic studies of the surface layer of $(\text{NH}_4)_3\text{H}(\text{SeO}_4)_2$ crystals subject to phase transformations. *Surfaces and Interfaces*, **23**, 100952-1-9. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.100952>

Синтез кристаллов сульфидных минералов инконгруэнтными методами на примере систем Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se

И. Г. Пузанова^{1,2}, Е. А. Панкрушина^{3,5}, М. С. Печурин³, Д. А. Чареев^{2,4,5,6}

¹Университет науки и технологий МИСИС, 119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4/1, e-mail: air4a@yandex.ru

²Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН, 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осипяна, 4

³Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, г. Екатеринбург, 620110, ул. Академика Вонсовского, 15

⁴Государственный университет “Дубна”, 141982, г. Дубна, ул. Университетская, 19

⁵Физико-технологический институт Уральского федерального университета, 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19

⁶Казанский (Приволжский) федеральный университет, 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

Поступила в редакцию 15.12.2023 г., принята к печати 20.02.2024 г.

Объект исследования. Понимание структуры и термодинамических свойств сульфидных минералов важно для изучения парагенезиса образования сульфидов на Земле и в космосе, а также для анализа технологических вопросов переработки руд и концентратов полисульфидного продукта. Для многих представителей систем Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se отсутствуют литературные экспериментальные и теоретические данные. **Цель.** Синтез кристаллов в системах Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se при минимально возможных температурах для последующего изучения их физических свойств, одновременно с этим решение главной задачи материаловедения в связке состав–структура–свойства. **Материалы и методы.** Синтез кристаллов проводили раствор-расплавным методом в стационарном температурном градиенте, в вакуумированных запаянных ампулах из кварцевого стекла. В эксперименте использовали два вида ампул, стандартные и длинные. Ампулы заполняли шихтой и солевой смесью RbCl–LiCl эвтектического состава, вакуумировали и запаивали, затем помещали в кварцевые или керамические стаканы по несколько штук, а стаканы – в трубчатые печи так, чтобы концы ампул с шихтой располагались ближе к центру печи, а противоположные концы ближе к краю для создания температурного градиента. Для стандартных ампул температура горячего конца составляла 520–469°C, холодного конца – 456–415°C. Для длинных: горячий конец – 470°C, холодный – 340°C. Продолжительность синтеза составляла от трех до четырех месяцев. **Результаты.** В зависимости от состава шихты получены кристаллы халькозина Cu₂S, борнита Cu₅FeS₄, халькопирита CuFeS₂, изокубанита CuFe₂S₃, железосодержащего сульфида димеди с содержанием железа до 8 ат. % и различные равновесные ассоциации с их участием, а также пирита FeS₂ и пирротин Fe_{1–x}S. В некоторых образцах найдены дендриты меди. Кроме того, получены кристаллы фазы примерного состава CuFeSe₂. Показано, что благодаря разным комбинациям степеней окисления всех трех элементов, растворенных в солевом электролите, возможно получение фаз с практически любым стехиометрическим соотношением. С помощью спектроскопии комбинационного рассеяния уверенно регистрируются халькопирит и изокубанит. При этом часть проб локально характеризуется “отсутствием” спектра, что свидетельствует, вероятно, о металлических (полуметаллических) свойствах образцов. **Выводы.** На примере систем Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se показана возможность получения кристаллов сульфидов в солевом расплаве RbCl–LiCl вплоть до температуры эвтектики 313°C. Из-за низкой температуры синтеза необходимо проводить его в течение нескольких месяцев, и в результате получают кристаллы размером в доли миллиметра.

Ключевые слова: сульфиды, медь, железо, рост кристаллов, спектроскопия комбинационного рассеяния, солевые расплавы

Источники финансирования

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ РФ № НШ-2394.2022.1.5, за счет средств Программ стратегического академического лидерства Казанского (Приволжского) федерального университета и Уральского федерального университета (ПРИОРИТЕТ-2030). КР-спектроскопия выполнена в рамках государственного задания ИГТ УрО РАН № 123011800012-9

Для цитирования: Пузанова И.Г., Панкрушина Е.А., Печурин М.С., Чареев Д.А. (2024) Синтез кристаллов сульфидных минералов инконгруэнтными методами на примере систем Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se. *Литосфера*, **24**(2), 406–415. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-406-415>

For citation: Puzanova I.G., Pankrushina E.A., Pechurin M.S., Chareev D.A. (2024) Synthesis of sulfide mineral crystals by incongruent methods using the example of Cu–Fe–S and Cu–Fe–Se systems. *Lithosphere (Russia)*, **24**(2), 406–415. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-406-415>

© И.Г. Пузанова, Е.А. Панкрушина, М.С. Печурин, Д.А. Чареев, 2024

Synthesis of sulfide mineral crystals by incongruent methods using the example of Cu-Fe-S and Cu-Fe-Se systems

Irina G. Puzanova^{1,2}, Elizaveta A. Pankrushina^{3,5}, Mikhail S. Pechurin³, Dmitriy A. Chareev^{2,4,5,6}

¹National University of Science and Technology "MISIS", 4/1 Leninsky av., Moscow 119049, Russia, e-mail: air4a@yandex.ru

²D.S. Korzhinsky Institute of Experimental Mineralogy, RAS, 4 Academician Osipyan st., Chernogolovka 142432, Russia

³A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia

⁴State University "Dubna", 19 Universitetskaya st., Dubna 141982, Russia

⁵Institute of Physics and Technology of the Ural Federal University, 19 Mira st., Ekaterinburg 620002, Russia

⁶Kazan Federal University, 18 Kremlevskaya st., Kazan 420008, Russia

Received 15.12.2023, accepted 20.02.2024

Research subject. Understanding the structure and thermodynamic properties of sulfide minerals is important for studying the paragenesis of sulfide formation on Earth and in space, as well as for analyzing technological issues in the processing of ores and polysulfide product concentrates. There is a lack of experimental and theoretical information on many representatives of the Cu-Fe-S and Cu-Fe-Se systems. **Aim.** To synthesize crystals in the Cu-Fe-S and Cu-Fe-Se systems at the lowest possible temperatures for the subsequent study of their physical properties, while solving the main problem of materials science related to interrelations between composition, structure, and properties. **Materials and methods.** Crystal synthesis was carried out by the solution-melt method in a stationary temperature gradient, in evacuated sealed quartz glass ampoules. Two types of ampoules were used in the experiment, standard and long. The ampoules were filled with a charge and a salt mixture of RbCl-LiCl of eutectic composition, evacuated and sealed, then placed in several quartz or ceramic glasses. The glasses were placed in tubular furnaces such that the ends of the ampoules with the charge were located closer to the center of the furnace, and the opposite ends were closer to the edge to create a temperature gradient. For standard ampoules, the hot end temperature was 520–469°C, and the cold end was 456–415°C. For long ones: 470°C – hot end and 340°C – cold. The synthesis duration ranged from three to four months. **Results.** Depending on the composition of the charge, crystals of chalcocite Cu₂S, bornite Cu₅FeS₄, chalcopyrite CuFeS₂, isocubanite CuFe₂S₃, and iron-containing dicopper sulfide with an iron content of up to 8 at % and various equilibrium associations with their participation and with the participation of pyrite FeS₂ and pyrrhotites Fe_{1-x}S were obtained. Copper dendrites were also found in some samples. In addition, crystals of a phase with the approximate composition of CuFeSe₂ were obtained. It is shown that due to different combinations of oxidation states of all three elements dissolved in a salt electrolyte, it is possible to obtain phases with almost any stoichiometric ratio. Chalcopyrite and isocubanite are reliably detected using Raman spectroscopy. In this case, some samples are locally characterized by the "absence" of a spectrum, which probably indicates the metallic (semi-metallic) properties of the samples. **Conclusion.** Using the Cu-Fe-S and Cu-Fe-Se systems as an example, the possibility of obtaining sulfide crystals in a RbCl-LiCl salt melt up to a eutectic temperature of 313°C is shown. Due to the low synthesis temperature, the synthesis should be carried out over several months, resulting in crystals a fraction of a millimeter in size.

Keywords: sulfides, copper, iron, crystal growth, Raman spectroscopy, molten salts

Funding information

The work was supported by the Grant of the President of the Russian Federation for state support of leading scientific schools of the Russian Federation No. NSh-2394.2022.1.5, with funds from the Strategic Academic Leadership Programs of the Kazan (Volga Region) Federal University and the Ural Federal University (PRIORITY-2030). Raman spectroscopy was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences No. 123011800012-9

ВВЕДЕНИЕ

Изучение физических свойств отдельных минералов и выяснение фазовых отношений в минеральных системах возможны с помощью природных и синтетических объектов. Природные образцы необходимы, если в лабораторных условиях из-за кинетических затруднений невозможно получить низкотемпературные фазы и ассоциации. Природные объекты часто содержат примесные элементы, что мешает многим экспериментам. Напротив, синтетические объекты обладают нужной химической чистотой. Кроме того, они получены в известных физико-химических условиях.

Понимание структуры и термодинамических свойств сульфидных минералов важно для изучения парагенезиса образования сульфидов на Земле и в космосе, а также для анализа технологических вопросов переработки руд и концентратов полисульфидного продукта, основанных, в частности, на применении атмосферного окисления при обжиге.

Исследование таких систем, как Cu-Fe-S и Cu-Fe-Se, экспериментальными методами – непростая задача. Часто результаты неоднозначны (как пример можно рассмотреть суперпозиционный комбинационного рассеяния (КР) спектр кубанита CuFe₂S₃ (RRUFF ID: R061068) в базе дан-

ных RRUFF, характеризующийся наличием артефактных линий ковеллина CuS). Для многих представителей систем Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se отсутствуют литературные экспериментальные и теоретические данные, несмотря на то что изучение фазовых отношений в системе Cu–Fe–S было начато уже в начале прошлого столетия (Merwin, Lombard, 1937). В последние же годы растет интерес к исследованию свойств основного состояния соединений переходных металлов и, соответственно, представителей Cu–Fe–S системы, в которых орбитальные степени свободы играют доминирующую роль (Jackeli, Khaliullin, 2009; Liu, Khaliullin, 2018; Feiguin et al., 2019; Khomskii, Streltsov, 2020). Особенно интересен направленный характер орбиталей, который может приводить к образованию различных электронных и магнитных основных состояний (Khomskii, Streltsov, 2020).

В ряде работ показано, что железо в кубаните проявляет дробную степень окисления +2.5 из-за так называемого эффекта “быстрого обмена электронами” между Fe^{2+} и Fe^{3+} в димерах Fe–Fe (Imbert, Wintenberger, 1967; Greenwood, Whitfield, 1968). Такая быстрая электронная флуктуация характеризует кубанит как минерал с металлическими свойствами. Напротив, исследование удельного сопротивления природного монокристалла CuFe_2S_3 свидетельствует о нем как полупроводнике n-типа (Sleight, Gillson, 1973). Отсутствовала информация и о колебательных свойствах кубанита, лишь в ряде работ говорилось о спектрах КР, “напоминающих” спектр кубанита, без ссылки на первоисточник (Chandra et al., 2011; Iordanidis et al., 2013). О физических свойствах ряда селенидов, как например, эскеборнит CuFeSe_2 , до сих пор ведутся споры. Например, в монокристаллическом состоянии эскеборнит имеет металлический характер и при 70 К происходит магнитное упорядочение (Jaimes et al., 1994; Polubotko, 2011), тогда как ряд пленок и нанокристаллов эскеборнита демонстрирует полупроводниковое поведение (Hamdadou et al., 2006).

В работах последних лет такие пробелы восполнены для природного кубанита (Pankrushina et al., 2022, 2023), в этой связи, полагаясь на предыдущий опыт, актуально продолжить подобного рода работы, расширяя представление о системах Cu–Fe–S и Cu–Fe–Se, об их физических свойствах, решая при этом главную задачу материаловедения в связке состав–структура–свойства. Важным вопросом является выбор метода синтеза образцов. Исследование продуктов синтеза халькогенидов, проводимого при контролируемых РТХ-условиях, применимо к анализу процессов природного минерало- и рудообразования, обогащает наши знания в таких областях геологии, как минералогия, геохимия, сульфидная петрология.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Получение большого количества низкотемпературных фаз и минералов в различных системах при помощи конгруэнтной кристаллизации ($L = S$) оказывается невозможным, поскольку они не находятся в равновесии с расплавом аналогичного состава. По этой причине для получения подобных кристаллов необходимо использовать исключительно инконгруэнтные методы. К основным инконгруэнтным методам относятся методы газового транспорта, гидротермальный и раствор-расплавный. Основное преимущество использования инконгруэнтных методов кроется в возможности получения кристаллов, которые не находятся в равновесии с собственным расплавом.

Суть метода газового транспорта (Schafer, 1962) заключается в том, что в процессе обратимой химической реакции исходного твердого вещества в порошкообразном состоянии (шихта) с транспортным реагентом образуются газообразные продукты, которые переносятся в другую часть реакционной системы с другими физико-химическими условиями, где образуется кристалл исходного вещества. Главными условиями осуществления транспорта являются наличие градиента концентраций и обратимость реакции перехода в газообразное состояние. Движение газа может происходить посредством диффузии в горизонтальном замкнутом цилиндрическом сосуде, конвекции в вертикальном замкнутом сосуде или с помощью организации газового потока. Метод газового транспорта с использованием некоторых транспортных реагентов позволяет выращивать кристаллы халькогенидов переходных металлов при температуре 300–350°C. Например, при использовании в качестве транспортного реагента безводных AlCl_3 или AlBr_3 можно вырастить кристаллы халькогенидов железа размером до миллиметра (Böhmer et al., 2016).

Вторым основным методом получения кристаллов халькогенидов в водных растворах при комнатной и повышенных температурах является гидротермальный метод. Продемонстрировано, что рост кристаллов при повышенных температурах обычно происходит в пределах постоянного температурного градиента. Преимущества гидротермального метода очевидны. Прежде всего, он позволяет производить кристаллы при самых низких температурах, даже при комнатной температуре. Существенным преимуществом для геохимических экспериментов является то, что условия гидротермального синтеза можно максимально приблизить к природным. Однако способ имеет свои сложности, в том числе громоздкость и высокую стоимость оборудования: автоклавов, экзоклавов и др. Особенно это актуально для кристаллов халькогенидов, вырастить которые часто можно только внутри герметичных,

а значит, одноразовых ампул из благородных металлов. Другим недостатком гидротермального метода является сложный химизм гидротермальных систем, не позволяющий одновременно задавать и рассчитывать активности компонентов, например серы, меди и железа.

Метод получения кристаллов из растворов в расплавах (Вильке, 1977; Тимофеева, 1978) осуществляется в сложных многокомпонентных расплавах, из которых при изменении внешних условий происходит образование кристаллов определенных веществ. Ввиду сложности многокомпонентной системы состав образующихся кристаллов не совпадает с составом расплава.

Основными преимуществами метода кристаллизации из раствора в расплаве, по сравнению с гидротермальным, являются широкий диапазон температур и разнообразие возможных растворителей: различные комбинации оксидов, солей, гидроксидов и других гетерополярных соединений. Кроме того, существует несколько вариантов создания пересыщения.

Обычно метод предполагает постепенное охлаждение многокомпонентного расплава. При понижении температуры растворимость компонентов в расплаве снижается, что приводит к образованию кристаллов определенных веществ. Второй путь создания пересыщения предполагает постепенное испарение растворителя, что увеличивает концентрацию нелетучих компонентов расплава и приводит к их кристаллизации. Третий вариант – перенос вещества из более горячей зоны в более холодную при градиенте температур (Chareev, 2016; Chareev et al., 2016).

Существуют и другие варианты создания пересыщения, например комбинации этих трех методов. Метод испарения растворителя и метод переноса в градиенте имеют важное преимущество: рост кристаллов происходит при постоянной температуре и других физико-химических параметрах, что снижает вероятность образования зональных структур (кристаллов с плавным или периодическим изменением состава).

Из-за низкой температуры устойчивости многих фаз системы Cu–Fe–S синтез их монокристаллов достаточно сложен. В литературе представлены данные, например, синтеза изокубанита при 973 К при взаимодействии сульфидных компонентов и серы в вакуумированных кварцевых трубках (Kamal et al., 1999). Опыты по отжигу изокубанита проводили при 458 К в течение 4, 8, 12, 24 и 32 сут, следствием которого было образование пластинок халькопирита, распределенных параллельно плоскостям (111) и (110) в изокубанитовой матрице. Образование пирротина свидетельствует о том, что халькопирит образуется не за счет простого распада, а за счет реакции распада: $\text{CuFe}_2\text{S}_3 = \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}$ (пирротин). Повторная гомогенизация и от-

жиг привели к утолщению ламелей халькопирита. В статье (Pruseth et al., 1999) предложен механизм образования сростания ромбического кубанита с халькопиритом, характерного для древних гидротермальных месторождений.

В литературе описано несколько способов синтеза для системы Cu–Fe–Se. Фазовые равновесия в системе Cu–Fe–Se (твердофазный синтез в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла) и поле устойчивости промежуточного твердого раствора в системе исследованы при 573 К. В богатой Se области системы твердый раствор $(\text{Cu,Fe})\text{Se}_{2-x}$ стабильно сосуществует с Cu_{2-x}Se , CuSe , CuSe_2 , FeSe_2 и Se-iss, а в центральной части последняя фаза сосуществует с $(\text{Cu,Fe})\text{Se}_{2-x}$, FeSe_2 , $\gamma\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$, $\delta\text{-Fe}_{1-x}\text{Se}$ и Cu_{2-x}Se . Установлено также, что $\beta\text{-FeSe}$ растворяет при 573 К до 11.5 ат. % Cu (Bernardini et al., 1982). Сухой синтез системы Cu–Fe–Se ранее уже выполнен в вакуумированных трубках из кварцевого стекла при 1173, 1023, 873., 773, 623, 350 и 573 К с различным отношением Cu, Fe и Se (Makovicky, Karup-Møller, 2020). Также ранее применялся раствор-расплавный метод в горизонтальной конфигурации в стационарном температурном градиенте с использованием эвтектической смеси AlCl_3/KCl для выращивания однородных по составу монокристаллов эскеборнита CuFeSe_2 миллиметрового размера (Ma et al., 2023).

Система Cu–Fe–Se, кроме того, изучена в работе (Makovicky, Karup-Møller, 2020) “сухим” методом в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла при 1173, 1023, 873, 773, 623, 350 и 573 К при различных соотношениях Cu, Fe и Se. В работе М. Ма с соавторами (2023) раствор-расплавным методом (горизонтальная конфигурация, стационарный температурный градиент, эвтектическая смесь AlCl_3/KCl) удалось получить однородные по составу монокристаллы эскеборнита CuFeSe_2 миллиметрового размера.

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ

Синтез кристаллов проводили раствор-расплавным методом в стационарном температурном градиенте, в вакуумированных запаянных ампулах из кварцевого стекла (Chareev, 2016; Chareev et al., 2016). В эксперименте использовали два вида ампул, стандартные и длинные. Все ампулы имели внутренний диаметр 8 мм и толщину стенки 2 мм, стандартные имели длину 110 мм (рис. 1а, б), длинные ампулы – 200 мм (рис. 1в).

Ампулы заполняли шихтой и солевой смесью RbCl-LiCl эвтектического состава, вакуумировали, запечатывали на кислородной горелке, затем помещали в кварцевые или керамические стаканы по несколько штук, а стаканы – в трубчатые печи так, чтобы концы ампул с шихтой располагались ближе к центру печи, а противоположные концы

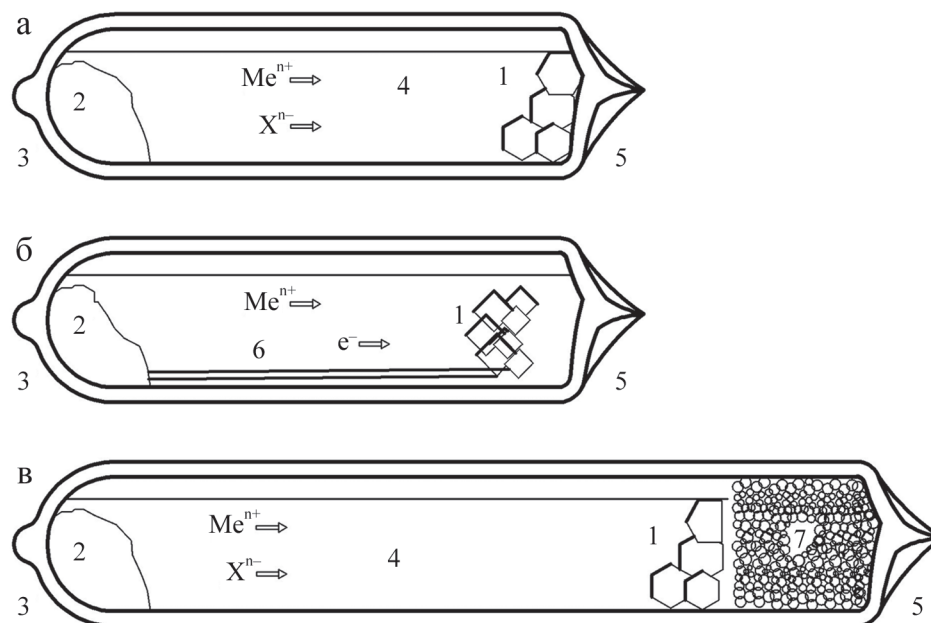


Рис. 1. Ампулы из кварцевого стекла для синтеза в условиях температурного градиента.

а – стандартная; б – стандартная, содержащая железную проволоку для увеличения активности железа и передачи заряда; в – удлиненная для роста кристаллов при минимальной температуре. 1 – кристаллы, 2 – порошкообразная шихта, 3 – горячий конец ампулы, 4 – солевой расплав, 5 – холодный конец ампулы, 6 – железная проволока, 7 – твердая солевая смесь.

Fig. 1. Quartz ampoules for synthesis under temperature gradient conditions:

а – standard; б – containing iron wire to increase the activity of iron and charge transfer; в – elongated for crystal growth at minimum temperature. 1 – crystals, 2 – powdery mixture, 3 – hot end of the ampoule, 4 – salt melt, 5 – cold end of the ampoule, 6 – iron wire, 7 – solid salt mixture.

ближе к краю для создания температурного градиента. Для стандартных ампул температура горячего конца составляла 520–469°C, холодного конца –456–415°C. Для длинных: горячий конец – 470°C, холодный – 340°C. Продолжительность синтеза от трех до четырех месяцев. Составы шихт и условия синтезов приведены в табл. 1. В некоторые ампулы помещалась железная проволока диаметром 1 мм для переноса электронов к месту кристаллизации и увеличения активности железа (Chareev, 2016).

После температурного отжига ампулы извлекали из печи и охлаждали водой. Затем ампулы вскрывали, солевой расплав растворяли в дистиллированной воде, кристаллы промывали несколько раз в спирте и ацетоне. Остатки ацетона испарялись в процессе кратковременного нагрева в сушильном шкафу при температуре $\approx 70^\circ\text{C}$. Полученные кристаллы хранились в вакуумированных запаянных ампулах.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический состав полученных кристаллов определяли методом РСМА (рентгеноспектрального микроанализа) при помощи сканирующего

электронного микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy 450 при ускоряющем напряжении 20 кВ. Исследовались как наклеенные на проводящую подложку кристаллы, так кристаллы в виде полированных шашек.

Кристаллическая структура полученных образцов проверялась методом спектроскопии комбинационного рассеяния с использованием спектрометра Horiba Lab Ram HR800 Evolution (дифракционная решетка 600 шт/мм), оборудованного микроскопом Olympus BX-FM и Ar-лазером (длина волны излучения 633 нм, мощность лазера от 0.06 до 4 мВт) в режиме конфокальной съемки при пространственном разрешении порядка 1 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В зависимости от состава шихты получены кристаллы халькозина Cu_2S (рис. 2а), борнита Cu_5FeS_4 (рис. 2б, в), халькопирита CuFeS_2 (рис. 3а, б), изокубанита CuFe_2S_3 (рис. 3в), железосодержащего сульфида димеди с содержанием железа до 8 ат. % (рис. 4а) и различные равновесные ассоциации с их участием, а также пирита FeS_2 и пирротин Fe_{1-x}S .

Таблица 1. Состав образцов и параметры синтеза

Table 1. Sample composition and synthesis parameters

Состав шихты	Добавки	Время синтеза, недели	Длина ампулы, мм	Т горячего и холодного концов ампул, °С	Состав кристаллов, РСМА
Cu_2S	—	12	110	520–456	Cu_2S
CuFe_2S_3	—	12	200	470–329	$\text{Cu}_{17}\text{Fe}_{32}\text{S}_{51}$
CuFe_2S_3	+Fe проволока (100 мм)	12	200	470–329	Кристаллов нет
CuFe_2S_3	+Fe проволока (200 мм)	12	200	470–329	То же
CuFe_2Se_3	—	16	110	508–415	$\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{24}\text{Se}_{46}$
CuFe_2Se_3	—	12	200	470–329	Кристаллов нет
$\text{Cu}_{53.03}\text{Fe}_{10}\text{S}_{6.97}$	—	16	110	469–420	$\text{Cu}_{57}\text{Fe}_6\text{S}_{37}$
$\text{Cu}_{53.03}\text{Fe}_{10}\text{S}_{6.97}$	—	16	200	469–340	$\text{Cu}_{60}\text{Fe}_4\text{S}_{36}$
$\text{Cu}_{13.25}\text{Fe}_{39.1}\text{S}_{47.65}$	—	16	110	469–420	$\text{Cu}_{44}\text{Fe}_{13}\text{S}_{41}$
$\text{Cu}_{13.25}\text{Fe}_{39.1}\text{S}_{47.65}$	—	16	200	469–340	Cu_5FeS_4
Смесь $\text{Cu}_{53.03}\text{Fe}_{10}\text{S}_{6.97}$ и $\text{Cu}_{13.25}\text{Fe}_{39.1}\text{S}_{47.65}$	+Au порошок +Au проволока	16	110	469–420	$\text{Cu}_{73}\text{Fe}_{11}\text{S}_{16}$
CuFeS_2	—	16	110	469–420	$\text{Cu}_3\text{FeS}_4 + \text{FeS}_2 + \text{CuFeS}_2$
CuFeS_2	+Au порошок +Au проволока	16	110	469–420	$\text{CuFeS}_2 + \text{Au}$
$\text{Cu}_{32.7}\text{Fe}_{25.3}\text{S}_{42}$	—	16	200	469–340	$\text{Cu}_{60}\text{Fe}_5\text{S}_{35} + \text{Cu}$
$\text{Cu}_{32.7}\text{Fe}_{25.3}\text{S}_{42}$	—	16	110	469–420	$\text{Cu}_{63}\text{Fe}_7\text{S}_{30}$
Смесь CuFeS_2 и $\text{Cu}_{32.7}\text{Fe}_{25.3}\text{S}_{42}$	—	16	110	469–420	$\text{Cu}_{56}\text{Fe}_8\text{S}_{36}$

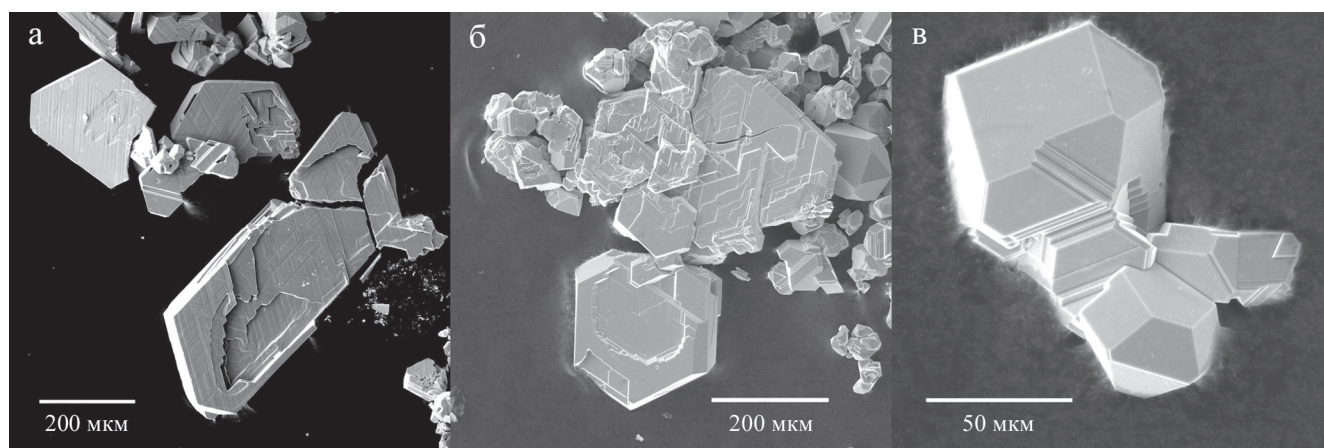


Рис. 2. Изображения во вторичных электронах кристаллов халькозина Cu_2S (а) и борнита Cu_5FeS_4 (б, в).

Fig. 2. Images in secondary electrons of crystals of chalcocite Cu_2S (a), and bornite Cu_5FeS_4 (б, в).

В некоторых образцах найдены дендриты меди (рис. 4б).

Кроме того, получены кристаллы фазы примерного состава $\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{24}\text{Se}_{46}$ (рис. 4в) в длинной ампуле без железной проволоки. Известно, что в систе-

ме Cu-Fe-Se при температуре синтеза существуют только две тройные фазы – CuFeSe_2 с заметной областью гомогенности и $\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Se}_2$ с небольшой областью гомогенности по соотношению железа и меди (База данных Springer Materials: <https://materials.springer.com>).

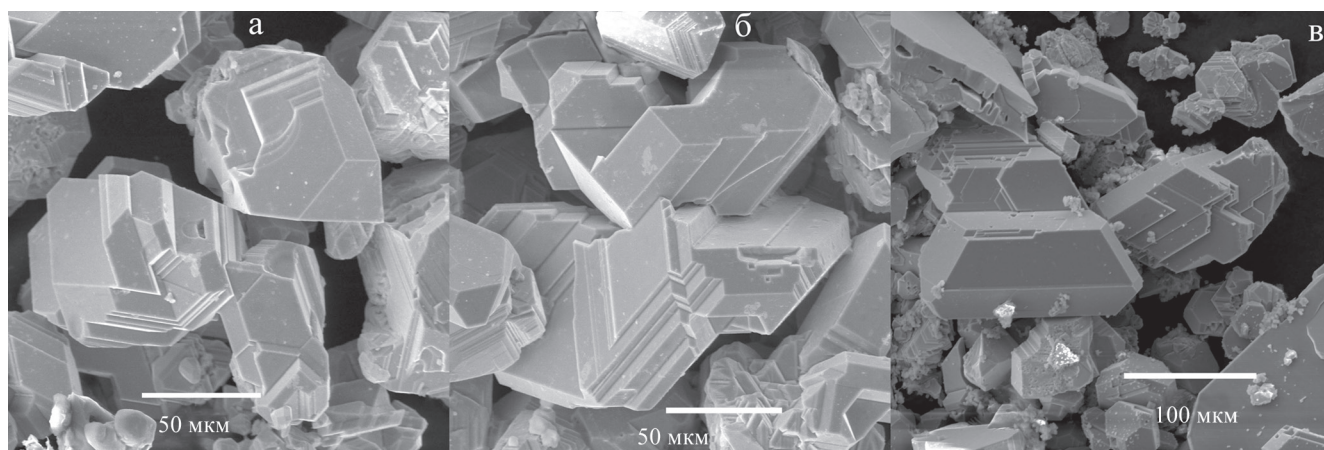


Рис. 3. Изображения во вторичных электронах кристаллов халькопирита CuFeS_2 (а, б) и изокубанита CuFe_2S_3 (в).

Fig. 3. Images in secondary electrons of crystals of chalcopirite CuFeS_2 (а, б), and isocubanite CuFe_2S_3 (в).

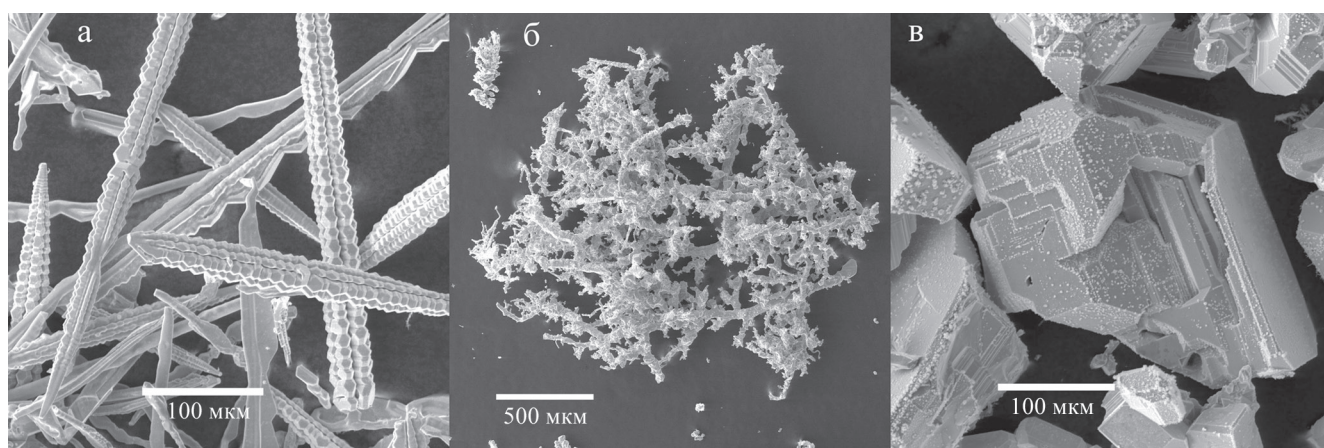


Рис. 4. Изображения во вторичных электронах кристаллов сульфида димеди с 8 ат. % Fe (а), дендритов меди (б), CuFeSe_2 (в).

Fig. 4. Secondary electron images of dicopper sulfide crystals with 8 at. % Fe (а), copper dendrites (б), CuFeSe_2 (в).

rials.springer.com). Таким образом, нами получены кристаллы фазы CuFeSe_2 с небольшим отклонением от стехиометрии.

В ампулах, содержащих железную проволоку, в основном обнаружены кристаллы железа, быстро ржавеющие на воздухе. Наличие ржавчины и железа препятствовало механическому отделению других продуктов. В целом использование проводящего контура для синтеза кристаллов фаз в системах Cu-Fe-S и Cu-Fe-Se себя не оправдало. Во-первых, в расплаве RbCl-LiCl и медь, и железо в одинаковой степени растворялись и переносились, поэтому нет нужды в искусственном увеличении активности одного из этих двух металлов. Во-вторых, вероятно, любую из фаз данных систем можно растворить и, соответственно, кристаллизовать

с использованием определенного отношения устойчивых ионов без необходимости отдельного переноса электронов. Например, халькозин Cu_2S должен переноситься с помощью ионов $2\text{Cu}^+ + \text{S}^{2-}$, а борнит Cu_5FeS_4 может переноситься и с помощью ионов $5\text{Cu}^+ + \text{Fe}^{3+} + 4\text{S}^{2-}$, и с помощью $4\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+} + \text{Fe}^{2+} + 4\text{S}^{2-}$. Наличие нескольких вариантов повышает вероятность переноса элементов в нужных соотношениях (Chareev et al. 2019).

По данным КР спектроскопии ряд образцов локально деградирует или окисляется под лазерным пучком по причине локального перегрева, в этой связи необходимо было уменьшить мощность лазера вплоть до ≈ 60 мкВт, что повлекло за собой малое отношение сигнала к шуму. На рис. 5 приведены КР-спектры, взятые в точках с составом

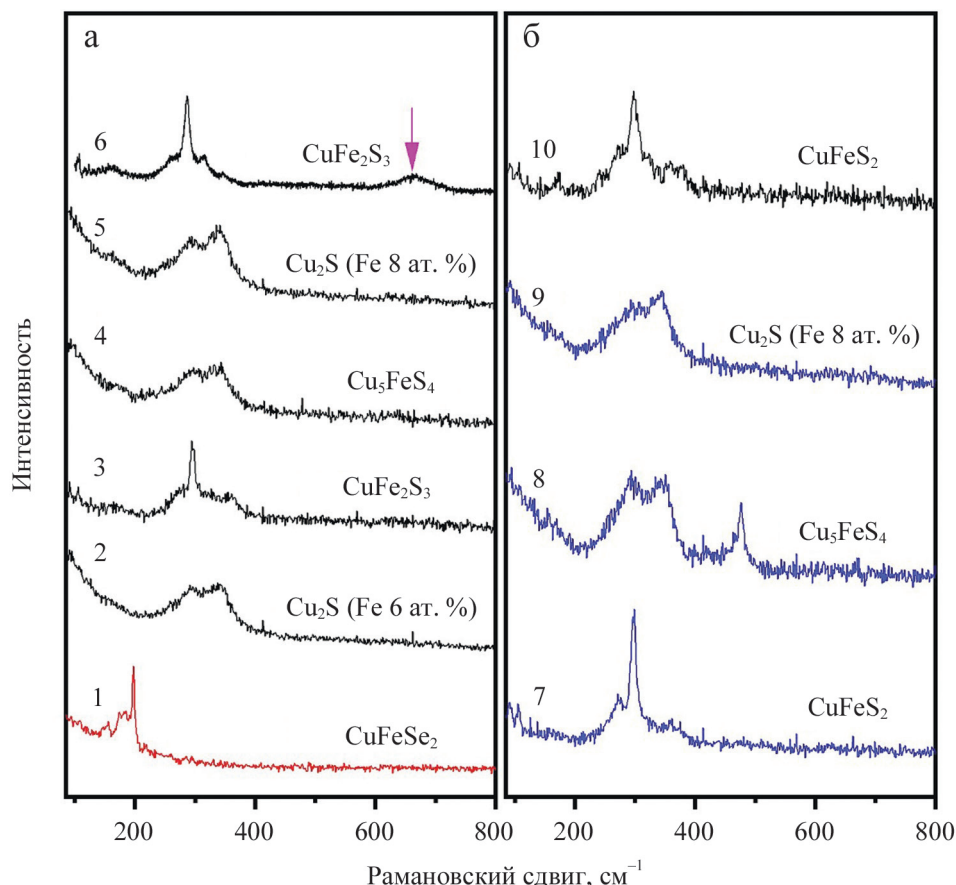


Рис. 5. КР спектры фаз составов CuFeSe_2 (1), Cu_2S (Fe 6 ат. %) (2), CuFe_2S_3 (3), Cu_5FeS_4 (4), Cu_2S (Fe 8 ат. %) (5), CuFe_2S_3 (6), $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2$ (7–9), CuFeS_2 (10).

Розовой стрелкой показаны спектральные признаки окисления (вероятно, присутствие Cu_2O $\approx 665 \text{ cm}^{-1}$) (Solache-Carranco et al., 2009), возникшие из-за локального перегрева.

Fig. 5. Raman spectra of phases of the compositions CuFeSe_2 (1), Cu_2S (Fe 6 at. %) (2), CuFe_2S_3 (3), Cu_5FeS_4 (4), Cu_2S (Fe 8 at. %) (5), CuFe_2S_3 (6), $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2$ (7–9), CuFeS_2 (10).

The pink arrow shows spectral signatures of oxidation (probably the presence of Cu_2O $\approx 665 \text{ cm}^{-1}$) (Solache-Carranco et al., 2009), resulting from local overheating.

$\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{24}\text{Se}_{46}$ (CuFeSe_2), $\text{Cu}_{61}\text{Fe}_6\text{S}_{33}$ и $\text{Cu}_{56}\text{Fe}_8\text{S}_{36}$ (сульфид димеди с железом), Cu_3FeS_4 , CuFe_2S_3 , $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2$, CuFeS_2 . По данным PCMA, в целом кристаллы являются однородными по химическому составу, кроме $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2$ (на рис. 5 представлены КР-спектры в разных аналитических точках с разным химическим составом). Стоит отметить, что КР-спектр $\text{Cu}_{30}\text{Fe}_{24}\text{Se}_{46}$ получен впервые. Интересно, что для чистого Cu_2S качественный КР-спектр не зарегистрирован, вероятно, из-за его металлических свойств, однако внедрение в его структуру даже небольшого количества атомов Fe, по всей видимости, так или иначе оказывает влияние на электронную структуру Cu_2S . Согласно (Mikuła, Koleżyński, 2019), допирование структуры сульфида меди примесью железа приведет к образованию композита $\text{Cu}_2\text{S} +$

$+\text{Cu}_5\text{FeS}_4$. Согласно DFT-расчетам, наиболее энергoeffективной системой, легированной Fe, является та, в которой атомы железа стремятся образовывать отдельную катионную подрешетку с одновременным созданием вакансий в исходных узлах Cu. Этим объясняется сходство КР-спектров Cu_5FeS_4 и Cu_2S допированного Fe. Детально рассмотрев КР-спектры состава $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2$ (см. рис. 5б), остаются вопросы о природе самого высокочастотного спектрального пика ($\approx 500 \text{ cm}^{-1}$) для аналитической точки с составом Cu_3FeS_4 . Возможно, это также связано с образованием композита $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Cu}_5\text{FeS}_4$ и в целом требует детального исследования таких структур.

Уверенно можно идентифицировать КР спектры халькопирита (Parker et al., 2008) (в образцах состава CuFeS_2 , $\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{CuFeS}_2 + \text{FeS}_2$) и изокубанит

(фаза состава CuFe_2S_3) (Pankrushina et al., 2023). Для подробного отождествления КР спектров остальных кристаллов представленных фаз необходимо четкое понимание их структурных особенностей, расчет электронной структуры и фононных спектров. Тем не менее полученные данные можно использовать в качестве эталонных при исследовании фаз в системе Cu-Fe-S(Se) с разным соотношением химических элементов.

Таким образом, на примере систем Cu-Fe-S и Cu-Fe-Se показана возможность получения кристаллов сульфидных минералов в солевом расплаве RbCl-LiCl начиная с температуры эвтектики 313°C . Из-за низкой температуры синтеза его необходимо проводить в течение нескольких месяцев, в результате чего образуются кристаллы размером в доли миллиметра. Кроме того, получены спектры комбинационного рассеяния для синтезированных кристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

База данных Springer Materials: <https://materials.springer.com>

Вильке К.-Т. (1977) Выращивание кристаллов (Ред. Т.Г. Петров, О.Ю. Пунин). Л.: Недра, 600 с.

Тимофеева В.А. (1978) Рост кристаллов из растворов-расплавов. М.: Наука, 266 с.

Bernardini G.P., Corsini F., Mazzetti G., Trosti-Ferroni R. (1982) Phase relations in the CuFeSe system at 300°C . *Mat. Res. Bull.*, **17**(8), 981-991.

Böhmer A.E., Taufour V., Straszheim W.E., Wolf T., Canfield P.C. (2016) Variation of transition temperatures and residual resistivity ratio in vapor-grown FeSe . *Phys. Rev. B*, **94**(2), 024526.

Chandra U., Singh N., Sharma P., Parthasarathy G. (2011) High-Pressure Studies on Synthetic Orthorhombic Cubanite (CuFe_2S_3). *AIP Conf. Proceed. Amer. Inst. Phys.*, **1349**(1), 143-144.

Chareev D.A., Volkova O.S., Geringer N.V., Evstigneva P.V., Zgurskiy N.A., Koshelev A.V., Nekrasov A.N., Osadchii V.O., Filimonova O.N. (2019) The Synthesis of Crystals of Chalcogenides of K, Zr, Hf, Hg, and Some Other Elements in Halide Melts under Conditions of Stationary Temperature Gradient. *Cryst. Rep.*, **64**, 996-1002.

Chareev D.A. (2016) General principles of the synthesis of chalcogenides and pnictides in salt melts using a steady-state temperature gradient. *Cryst. Rep.*, **61**(3), 506-511.

Chareev D.A., Volkova O.S., Geringer N.V., Koshelev A.V., Nekrasov A.N., Osadchii V.O., Osadchii E.G., Filimonova O.N. (2016) Synthesis of chalcogenides and pnictides in salt melts using a steady-state temperature gradient. *Cryst. Rep.*, **61**(4), 682-691.

Feiguin A.E. et al. (2019) Quantum liquid with strong orbital fluctuations: the case of a pyroxene family. *Phys. Rev. Lett.*, **123**(23), 237204.

Greenwood N.N., Whitfield H.J. (1968) Mössbauer effect studies on cubanite (CuFe_2S_3) and related iron sulphides. *J. Chem. Soc. A: Inorgan., Phys., Theor.*, 1697-1699.

Hamdadou N. et al. (2006) Fabrication of n- and p-type doped CuFeSe_2 thin films achieved by selenization of metal pre-

cursors. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**(6), 1042.

Imbert P., Wintenberger M. (1967) Étude des propriétés magnétiques et des spectres d'absorption par effet Mössbauer de la cubanite et de la sternbergite. *Bulletin de Minéralogie*, **90**(3), 299-303.

Iordanidis A., Garcia-Guinea J., Strati A., Gkimourtzina A. (2013) Gold gilding and pigment identification on a post-byzantine icon from Kastoria, Northern Greece. *Analyt. Lett.*, **46**(6), 936-945.

Jackeli G., Khaliullin G. (2009) Magnetically Hidden Order of Kramers Doublets in d 1 Systems: Sr_2VO_4 . *Phys. Rev. Lett.*, **103**(6), 067205.

Jaimes E., Gonzalez-Jimenez F., D'Onofrio L., Iraldi R., Quintero M., Gonzalez J. et al. (1994) Evidence for the existence of two electronic states in the chalcopyrite-type alloys $\text{CuFe}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$. *Hyperfine Interact.*, **91**, 607-612.

Khomskii D.I., Streltsov S.V. (2020) Orbital effects in solids: Basics, recent progress, and opportunities. *Chem. Rev.*, **121**(5), 2992-3030.

Liu H., Khaliullin G. (2018) Pseudospin exchange interactions in d 7 cobalt compounds: Possible realization of the Kitaev model. *Phys. Rev. B*, **97**(1), 014407.

Ma M., Ruan B., Zhou M., Gu Y., Dong Q., Yang Q., Wang Q., Chen L., Shi Y., Yi J., Chen J., Ren Z. (2023) Growth of millimeter-sized high-quality CuFeSe_2 single crystals by the molten salt method and study of their semiconducting behavior. *J. Cryst. Growth*, **622**, 127398.

Makovicky E., Karup-Møller S. (2020) The central portions of the Cu-Fe-Se phase system at temperatures from 900 to 300°C . *Canad. Miner.*, **58**(2), 203-221.

Merwin H.E., Lombard R.H. (1937) The system Cu-Fe-S . *Econ. Geol.*, **32**(2 Suppl), 203-284.

Mikuła A., Koleżyński A. (2019) First principles studies of Fe-doped Cu_2S —Theoretical investigation. *Solid State Ionics*, **334**, 36-42.

Pankrushina E.A., Votyakov S.L., Aksenov S.M., Komleva E.V., Uporova N.S., Vaitieva Y.A. (2023) In situ therm-Raman spectroscopy and ab initio vibrational assignment calculations of cubanite CuFe_2S_3 . *Raman Spectrosc.*, **54**(7), 769.

Pankrushina E.A., Ushakov A.V., Abd-Elmeguid M.M., Streltsov S.V. (2022) Orbital-selective behavior in cubanite CuFe_2S_3 . *Phys. Rev. B*, **105**(2), 024406.

Parker G.K., Woods R., Hope G.A. (2008) Raman investigation of chalcopyrite oxidation. *Coll. Surf. A: Physicochem., Eng. Aspects*, **318**(1-3), 160-168.

Polubotko A.M. (2011) Ferron-type conductivity in metallic CuFeSe_2 . *The Phys. Metals Metallogr.*, **112**, 589-590.

Pruseth K.L., Mishra B., Bernhardt H.-J. (1999) An experimental study on cubanite irreversibility: implications for natural chalcopyrite-cubanite intergrowths. *Eur. J. Mineral.*, **11**(47), 471-476.

Schafer H. (1962) Chemische Transportreaktionen. Weinheim; Bergstr: Verlag Chemie, MnBH, 190 p.

Sleight A.W., Gillson J.L. (1973) Electrical resistivity of cubanite: CuFe_2S_3 . *J. Solid State Chem.*, **8**(1), 29-30.

Solache-Carranco H. et al. (2009) Photoluminescence and X-ray diffraction studies on Cu_2O . *J. Luminesc.*, **129**(12), 1483-1487.

REFERENCES

Bernardini G.P., Corsini F., Mazzetti G., Trosti-Ferroni R. (1982) Phase relations in the CuFeSe system at 300°C .

- Mat. Res. Bull.*, **17**(8), 981-991.
- Böhmer A.E., Taufour V., Straszheim W.E., Wolf T., Canfield P.C. (2016) Variation of transition temperatures and residual resistivity ratio in vapor-grown FeSe. *Phys. Rev. B*, **94**(2), 024526.
- Chandra U., Singh N., Sharma P., Parthasarathy G. (2011) High-Pressure Studies on Synthetic Orthorhombic Cubanite (CuFe₂S₃). *AIP Conf. Proceed. Amer. Inst. Phys.*, **1349**(1), 143-144.
- Chareev D.A., Volkova O.S., Geringer N.V., Evstigneeva P.V., Zgurskiy N.A., Koshelev A.V., Nekrasov A.N., Osadchii V.O., Filimonova O.N. (2019) The Synthesis of Crystals of Chalcogenides of K, Zr, Hf, Hg, and Some Other Elements in Halide Melts under Conditions of Stationary Temperature Gradient. *Cryst. Rep.*, **64**, 996-1002.
- Chareev D.A. (2016) General principles of the synthesis of chalcogenides and pnictides in salt melts using a steady-state temperature gradient. *Cryst. Rep.*, **61**(3), 506-511.
- Chareev D.A., Volkova O.S., Geringer N.V., Koshelev A.V., Nekrasov A.N., Osadchii V.O., Osadchii E.G., Filimonova O.N. (2016) Synthesis of chalcogenides and pnictides in salt melts using a steady-state temperature gradient. *Cryst. Rep.*, **61**(4), 682-691.
- Feiguin A.E. et al. (2019) Quantum liquid with strong orbital fluctuations: the case of a pyroxene family. *Phys. Rev. Lett.*, **123**(23), 237204.
- Greenwood N.N., Whitfield H.J. (1968) Mössbauer effect studies on cubanite (CuFe₂S₃) and related iron sulphides. *J. Chem. Soc. A: Inorgan., Phys., Theor.*, 1697-1699.
- Hamdadou N. et al. (2006) Fabrication of n-and p-type doped CuFeSe₂ thin films achieved by selenization of metal precursors. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **39**(6), 1042.
- Imbert P., Wintenberger M. (1967) Étude des propriétés magnétiques et des spectres d'absorption par effet Mössbauer de la cubanite et de la sternbergite. *Bulletin de Minéralogie*, **90**(3), 299-303.
- Iordanidis A., Garcia-Guinea J., Strati A., Gkimourtzina A. (2013) Gold gilding and pigment identification on a post-byzantine icon from Kastoria, Northern Greece. *Analyt. Lett.*, **46**(6), 936-945.
- Jackeli G., Khaliullin G. (2009) Magnetically Hidden Order of Kramers Doublets in d 1 Systems: Sr₂VO₄. *Phys. Rev. Lett.*, **103**(6), 067205.
- Jaimes E., Gonzalez-Jimenez F., D'Onofrio L., Iraldi R., Quintero M., Gonzalez J. et al. (1994) Evidence for the existence of two electronic states in the chalcopyrite-type alloys CuFe(S_{1-x}Se_x)₂. *Hyperfine Interact.*, **91**, 607-612.
- Khomskii D.I., Streltsov S.V. (2020) Orbital effects in solids: Basics, recent progress, and opportunities. *Chem. Rev.*, **121**(5), 2992-3030.
- Liu H., Khaliullin G. (2018) Pseudospin exchange interactions in d 7 cobalt compounds: Possible realization of the Kitaev model. *Phys. Rev. B*, **97**(1), 014407.
- Ma M., Ruan B., Zhou M., Gu Y., Dong Q., Yang Q., Wang Q., Chen L., Shi Y., Yi J., Chen J., Ren Z. (2023) Growth of millimeter-sized high-quality CuFeSe₂ single crystals by the molten salt method and study of their semiconducting behavior. *J. Cryst. Growth*, **622**, 127398.
- Makovicky E., Karup-Møller S. (2020) The central portions of the Cu-Fe-Se phase system at temperatures from 900 to 300°C. *Canad. Miner.*, **58**(2), 203-221.
- Merwin H.E., Lombard R.H. (1937) The system Cu-Fe-S. *Econ. Geol.*, **32**(2 Suppl), 203-284.
- Mikuła A., Koleżyński A. (2019) First principles studies of Fe-doped Cu₂S—Theoretical investigation. *Solid State Ionics*, **334**, 36-42.
- Pankrushina E.A., Votyakov S.L., Aksenov S.M., Komleva E.V., Uporova N.S., Vaitieva Y.A. (2023) In situ thermo-Raman spectroscopy and ab initio vibrational assignment calculations of cubanite CuFe₂S₃. *Raman Spectrosc.*, **54**(7), 769.
- Pankrushina E.A., Ushakov A.V., Abd-Elmeguid M.M., Streltsov S.V. (2022) Orbital-selective behavior in cubanite CuFe₂S₃. *Phys. Rev. B*, **105**(2), 024406.
- Parker G.K., Woods R., Hope G.A. (2008) Raman investigation of chalcopyrite oxidation. *Coll. Surf. A: Physicochem., Eng. Aspects*, **318**(1-3), 160-168.
- Polubotko A.M. (2011) Ferron-type conductivity in metallic CuFeSe₂. *The Phys. Metals Metallogr.*, **112**, 589-590.
- Pruseth K.L., Mishra B., Bernhardt H.-J. (1999) An experimental study on cubanite irreversibility: implications for natural chalcopyrite-cubanite intergrowths. *Eur. J. Mineral.*, **11**(47), 471-476.
- Schafer H. (1962) Chemische Transportreaktionen. Weinheim; Bergstr: Verlag Chemie, MnbH, 190 p.
- Sleight A.W., Gillson J.L. (1973) Electrical resistivity of cubanite: CuFe₂S₃. *J. Solid State Chem.*, **8**(1), 29-30.
- Solache-Carranco H. et al. (2009) Photoluminescence and X-ray diffraction studies on Cu₂O. *J. Luminesc.*, **129**(12), 1483-1487.
- Springer Materials Database: <https://materials.springer.com>
- Timofeeva V.A. (1978) Crystal Growth from Flux. Moscow, Nauka Publ., 266 p. (In Russ.)
- Vilke K.-T. (1977) Crystal Growth. (Eds T.G. Petrov and O.Yu. Punin). Leningrad, Nedra Publ., 600 p. (In Russ.)

Изучение особенностей сокристаллизации сложных бериллийсодержащих силикатных фаз в зональных образцах методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа

С. Г. Мамонтова, О. Ю. Белозерова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А, e-mail: svelta@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 30.12.2023 г., принята к печати 25.03.2024 г.

Объекты исследования. Слитки силикатов, содержащих четыре видообразующих компонента Be, Mg, Al, Si, относящиеся к составам области кристаллизации бериллиевого индиалита (идеальная формула $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$, структурный тип берилла). **Цель.** Работа направлена на решение фундаментальной задачи по выделению закономерностей дифференциации вещества и формирования стабильных и метастабильных фаз в силикатных матрицах. **Метод.** Авторы применяли метод фиксирования эволюции фазового состава силикатного расплава путем создания градиента температуры. **Оригинальность и новизна результатов.** Получены новые данные об особенностях фазовых преобразований в силикатных расплавах на основе данных рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа синтезированных образцов бериллиевого индиалита. Выделены сосуществующие метастабильные и стабильные минеральные фазы, показана близость их составов при разной структуре, установлен характер примесных фаз на каждом этапе кристаллизации. **Выводы.** Экспериментально зафиксирована эволюционная последовательность фазовых ассоциаций, обеспечивающих кристаллизацию бериллиевого индиалита и метастабильных фаз близкого к нему состава, характер которой задается исходным соотношением компонентов. Расширен спектр возможных фазовых ассоциаций, сокристаллизующихся или замещающих стабильную фазу со структурой берилла в расплавах области существования бериллиевого индиалита в системе $BeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Избирательность вхождения хрома в различные фазы изученной системы зависит от возможностей их структуры. Добавление хромофорного элемента хрома является надежным критерием для визуализации последовательных слоев, зон, участков смены фазовых ассоциаций в конечном слитке.

Ключевые слова: кристаллообразующая среда, метастабильные фазы, эволюция минералообразования, перераспределение видообразующих элементов, бериллиевый индиалит, смешанный Be–Mg–Al силикат

Источник финансирования

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по проекту № 0284-2021-0005 “Развитие методов исследования химического состава и структурного состояния природных и техногенных сред в науках о Земле” с использованием оборудования центра коллективного пользования “Изотопно-геохимические исследования” ИГХ СО РАН

Studying the features of complex beryllium-containing silicate phases co-crystallization in zonal samples using the x-ray electron probe microanalysis method

Svetlana G. Mamontova, Olga Yu. Belozeroва

A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, 1A Favorsky st., Irkutsk 664033, Russia, e-mail: svelta@igc.irk.ru

Received 30.12.2023, accepted 25.03.2024

Research subject. Silicate ingots containing four species-forming components Be, Mg, Al, and Si and belonging to the crystallization region of beryllium indialite (with the formula of $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ and a beryl-type structure). **Aim.** To investigate the fundamental problem of identifying the patterns of matter differentiation and the stable and metastable phase formation in silicate matrices. **Methods.** The evolution of the phase composition of silicate melts was registered

Для цитирования: Мамонтова С.Г., Белозерова О.Ю. (2024) Изучение особенностей сокристаллизации сложных бериллийсодержащих силикатных фаз в зональных образцах методом рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа. *Литосфера*, 24(2), 416–423. <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-416-423>

For citation: Mamontova S.G., Belozeroва O.Yu. (2024) Studying the features of complex beryllium-containing silicate phases co-crystallization in zonal samples using the x-ray electron probe microanalysis method. *Lithosphere (Russia)*, 24(2), 416–423. (In Russ.) <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2024-24-2-416-423>

using a temperature gradient method. *Results.* New data on the features of phase transformations in silicate melts belonging to the region of beryllium indialite were obtained by electron probe microanalysis (EPMA). Co-existing metastable and stable mineral phases were identified, and the similarity of their compositions with different structures was shown. The nature of impurity phases at each stage of crystallization was established. *Conclusions.* The evolutionary sequence of phase associations ensuring the crystallization of beryllium indialite and metastable phases of a similar composition, the nature of which is determined by the initial ratio of components, was experimentally recorded. The range of possible phase associations that co-crystallize or replace a stable phase with a beryl structure in melts from the region of existence of beryllium indialite in the $\text{BeO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system was extended. The selectivity of the coloring element chromium entry into various phases of the studied system is shown depending on the capabilities of their structure. The addition of a chromophore is a reliable criterion for visualizing successive layers, zones, and areas of changing phase associations in the final ingot.

Keywords: crystal-forming medium, metastable phases, evolutionary mineral genesis, species-forming elements redistribution, beryllian indialite, mixed Be-Mg-Al silicate

Funding information

The study was carried out within the governmental assignment of Project 0284–2021–0005

Acknowledgements

The author highly appreciates the contribution by Dr. M.A. Mikhailov (IGC, SB RAS), the founder and leader of beryllian indialite research.

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее чутким индикатором тонких процессов перегруппировки атомов при формировании структуры кристаллического вещества представляется химический состав его промежуточных и финальных форм. Детальное изучение и описание процессов кристаллизации и эволюции структуры силикатных расплавных систем через образованные ими модификации стабильных и метастабильных фаз невозможны без локальных методов исследования вещества. Перспективным с этой точки зрения является метод рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа (РСМА).

Из всего многообразия силикатных систем для рассмотрения была выбрана четырехкомпонентная система $\text{MgO-BeO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, в частности принадлежащая ей подсистема изоструктурных фаз “бериллиевый индиалит (БИ, $\text{Mg}_2\text{BeAl}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$) – кордиерит ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)”. Этой подсистеме посвящены обширный экспериментальный материал и исследования научного коллектива под руководством М.А. Михайлова (ИГХ СО РАН, Иркутск). Выявлено обширное поле кристаллизации твердых растворов на основе БИ с различным содержанием миалов кордиерита и берилла (Демина, Михайлов, 1993), экспериментально опробованы различные методы синтеза БИ (Михайлов, Демина, 1998; Демина, Михайлов, 2012; Мамонтова и др., 2015). БИ является уникальным объектом для изучения кристаллохимии и структуры благодаря комплексу свойств:

– имеет структурные полости, способные вмещать крупные катионы (Михайлов и др., 2007а, б);

– способен к изоморфному замещению Al и Si в каркасе (Михайлов, Демина, 1998; Печерская и др., 2003);

– плавится конгруэнтно (Демина, Михайлов, 2012);

– плавится при относительно низкой температуре ($<1400^\circ\text{C}$) (Михайлов Демина, 1998, 2010);

– имеет упорядоченную и неупорядоченную разновидности (Печерская и др., 2003);

– может быть получен в виде качественного монокристалла.

Слитки, в которых выявлены фазы различных структурных типов – со структурой берилла (БИ), β -кварца и петалита, были получены ранее в сухих условиях посредством кристаллизации расплавов. Показано, что все эти фазы сходны по химическому составу с БИ и содержат все четыре видообразующих элемента (Мамонтова и др., 2015; Михайлов и др., 2018). В исследовании, направленном на выяснение взаимоотношений метастабильной и стабильной фаз в области кристаллизации БИ (Михайлов и др., 2018), изучался образец зонального слитка, шихта для которого содержала 70% миала БИ + 30% миала кордиерита. Метастабильность фаз со структурой β -кварца и петалита, идентифицированных в этом образце методом рентгеноструктурного фазового анализа, обосновывалась определением их точного химического состава и последовательности выделения в слитке.

В настоящей работе предполагалось получить новые данные о перераспределении видообразующих элементов в структуре фаз, формирующихся в области кристаллизации БИ, и расширить фактическую основу для выводов об их стабильной или метастабильной природе.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

За основу методики эксперимента был принят вариант кристаллизации БИ из собственного расплава методом Штебера (Демина, Михайлов, 2012). Синтез проводился в печи оригинальной конструкции с SiC-нагревателями в верхней части камеры. Шихта помещалась без прессования в тигель из Pt/Rh фольги, заправка природного кордиерита фиксировалась в придонной части тигля. Направление движения изотермы снизу вверх, скорость охлаждения 1 град/ч, градиент температуры на границе “расплав – кристалл” порядка 15° для обеспечения равновесного состава продукта синтеза (Михайлов и др., 2007б; Михайлов, Демина, 2010). Шихта готовилась из сухих оксидов MgO (чда), BeO (ч), Al₂O₃ (хч) и SiO₂ (осч) в соотношении (мас. %) 14.15 : 3.95 : 19.68 : : 62.22 (образец БИК10) и 14.06 : 3.05 : 23.13 : 59.76 (образец БИК30; описание синтеза и частично анализ данного образца см.: Михайлов и др., 2018), или (в миналах) 90% БИ + 10% кордиерита и 70% БИ + + 30% кордиерита соответственно. В качестве хромофора в шихту добавляли 0.5 мас. % Cr₂O₃ (чда).

Кристаллооптическое изучение образцов проведено с помощью поляризационного микроскопа “Альтами ПОЛАР-1”. Для идентификации фаз и установления типа кристаллической решетки использовался метод рентгеноструктурного фазового анализа (дифрактометр D8 ADVANCE, CuK α – излучение, зеркало Геббея, I = 40мА, U = 45 кВ, программа количественного фазового анализа TOPAZ; аналитик Е.В. Канева).

Размеры и формы выделения кристаллитов основной матрицы и включений примесных фаз оценены методом РСМА на рентгеноспектральном микроанализаторе Superprobe JXA-8200 (JEOL Ltd, Япония) в режиме растрового электронного микроскопа во вторичных и в обратнорассеянных электронах, ускоряющее напряжение 15 кВ, ток зонда 20нА, диаметр зонда 1 мкм, экспозиция съемки 10 с. Интенсивности аналитических линий элементов измеряли с помощью волновых спектрометров с кристаллами-анализаторами TAP, LIF, TAPN, PETJ и LIFN. Расчет поправочных факторов на матричные эффекты и содержаний определяемых элементов выполнен ZAF-методом по программе количественного анализа программного обеспечения микроанализатора. В качестве стандартных образцов использованы образцы сравнения минералов известного состава (альбит, ортоклаз, оливин, пироп, диопсид, хромит), проверенные на гомогенность и сертифицированные как стандартные образцы предприятия (СОП) в Институте геологии и геофизики СО РАН (Новосибирск), а также специально разработанный стандартный образец синтезированного стекла состава БИ (Белозерова, Михайлов, 2017; Belozerova et al., 2017). Величина максимально допустимой погрешности определе-

ния видообразующих элементов (ΔK , форм. ед.) составляла по Si ± 0.36 , Al ± 0.019 , Mg ± 0.015 ; предел обнаружения 0.1 мас. %. Элементы определялись в оксидной форме; концентрация BeO (C_{BeO}) включалась в расчет как разность между 100 мас. % и суммой всех остальных компонентов: такой подход обоснован (Михайлов и др., 2007а; Демина, Михайлов, 2012) близостью получаемых значений и результатов определения содержания BeO атомно-адсорбционным методом. Расчет кристаллохимических формул предполагаемых фаз проводился в соответствии с их формульными типами: на 2, 4, 10 или 18 атомов кислорода (AO₂, ABC₄O₁₀, AB₂O₄, A₂B₄CO₁₀ и A₂BC₂D₆O₁₈).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены результаты РСМА образцов БИК10 и БИК30. Благодаря присутствию хромофора в продукте синтеза наблюдается селективное окрашивание кристаллических фаз: БИ приобретает зелено-желтый цвет благодаря изоморфному замещению незначительной части ионов алюминия в октаэдрических позициях (Mikhailov, 2005), другие специфические фазы изучаемой системы – фаза со структурой β -кварца и фаза со структурой петалита – не имеют способности к изоморфному включению хрома и остаются бесцветными; легко диагностируются мелкокристаллические включения изумрудно-зеленого хризоберилла и розовой шпинели (Минералы, 1981). Идентичность фазового состава продуктов синтеза с добавкой хрома с “бесхромистым” вариантом (Михайлов, Демина, 1998, 2010; Демина, Михайлов, 2012) свидетельствует об отсутствии заметного влияния введенной добавки на результат эксперимента.

Следует отметить высокую вязкость исследуемого силикатного расплава, определяющую необходимость поиска условий, облегчающих кристаллизацию стабильных фаз в продукте синтеза. Так, экспериментально подобранная форма тигля-кулька (Михайлов и др., 2018) обеспечила преимущественно вертикальный конвекционный поток вдоль движения изотермы и “стекание” теплового потока вдоль наклонных стенок. При этом нарастание новых слоев кристаллических фаз в ходе синтеза постоянно обеспечивалось материалом расплава одновременно с увеличением поверхности границы “расплав – кристалл”, что способствовало распределению компонентов кристаллического вещества.

Рассмотрим подробнее фазовый и текстурный уровни организации вещества композиций БИК10 (см. табл. 1) и БИК30 (табл. 2, рис. 1).

Первичными фазами процесса кристаллизации смеси с 10% минала кордиерита являлся метастабильный БИ, включения красной фазы октаэдрического габитуса диагностированы как хромсодержа-

Таблица 1. Кристаллохимические формулы фаз различных зон слитка БИК10, рассчитанные по данным РСМА

Table 1. Crystallochemical formulas of the phases of different zones of the BIK10 ingot, calculated by EPMA data

Зона слитка	Рассчитанная формула	Предполагаемая фаза
Призатравочная область	$Mg_{1.80}Cr_{0.01}Fe_{0.04}Be_{0.88}Al_{2.73}Si_{5.58}O_{18} \cdot (Na_{0.01}K_{0.01})$ $(Mg_{0.82}Be_{0.18})(Al_{1.35}Cr_{0.56}Mg_{0.10})O_4$	БИ (основная) + шпинель (примесная)
Основная часть слитка	$Mg_{1.86}Cr_{0.01}Fe_{0.04}Be_{0.91}Al_{2.44}Si_{5.76}O_{18} \cdot (Na_{0.01}K_{0.01})$ $(Be_{0.98}Si_{0.02})(Al_{1.31}Cr_{0.67}Fe_{0.01}Mg_{0.01})O_4$	БИ (основная) + хризоберилл (примесная)
Тонкий полупрозрачный приповерхностный слой	$(Si_{0.65}Al_{0.25}Mg_{0.21}Be_{0.11})O_2$	Фаза со структурой β -кварца
Верхняя часть слитка	$Mg_{1.89}Cr_{0.01}Fe_{0.01}Be_{0.94}Al_{2.26}Si_{5.87}O_{18}$ $(Si_{0.65}Al_{0.30}Mg_{0.22}Be_{0.10})O_2$ $(Be_{0.92}Si_{0.02}Al_{0.03})(Al_{1.21}Cr_{0.78}Mg_{0.01})O_4$	БИ (основная) + фаза со структурой β -кварца + хризоберилл (примесная)
Поверхностный слой	$Mg_{1.86}Cr_{0.01}Fe_{0.01}Be_{1.08}Al_{2.26}Si_{5.82}O_{18}$	—

Примечание. Содержание BeO вводилось в расчет как разность между 100 мас. % и суммой остальных компонентов. Здесь и в табл. 2: БИ – бериллийсодержащий индиалит.

Note. The BeO content was entered into the calculation as the difference between 100 wt % and the sum of other components. Here and in the Table. 2: BI – beryllian indialite.

Таблица 2. Кристаллографические формулы фаз различных зон слитка БИК30, рассчитанные по данным РСМА

Table 2. Crystallographic formulas of the phases of different zones of the BIK30 ingot, calculated by EPMA data

Зона	Рассчитанная формула	Предполагаемая фаза
Призатравочная область	$Mg_{1.76}Fe_{0.02}Cr_{0.04}Be_{0.65}Al_{3.18}Si_{5.37}O_{18} \cdot (Na_{0.002}K_{0.002})^*$ $(Mg_{1.93}Fe_{0.02}Cr_{0.04}Al_{0.01})(Be_{0.47}Al_{3.18}Si_{5.37})O_{18}$	БИ (основная)
Темно-зеленая	$Mg_{1.80}Cr_{0.04}Be_{0.65}Al_{3.08}Si_{5.43}O_{18}^*$ $(Mg_{1.941}Cr_{0.033}Fe_{0.006})(Be_{0.513}Al_{3.109}Si_{5.413})O_{18}$	БИ (основная) + хризоберилл (примесная)
Розовая	$Mg_{1.94}Cr_{0.01}Be_{0.72}Al_{2.63}Si_{5.68}O_{18}^*$ $(Mg_{0.95}Be_{0.045}Si_{0.005})(Al_{1.31}Cr_{0.67}Mg_{0.02})O_4^*$	БИ (основная) + шпинель (примесная)
Тонкий полупрозрачный слой	$Mg_{1.94}Cr_{0.01}Be_{0.72}Al_{2.69}Si_{5.64}O_{18}^*$ $Mg_{1.21}Cr_{0.01}Be_{0.46}Al_{1.78}Si_{3.38}O_{20}^*$	БИ (основная) + шпинель + хмаралит (примесная)
Верхняя часть слитка	$Mg_{1.93}Cr_{0.04}Be_{0.47}Al_{3.19}Si_{5.37}O_{18}^*$ (поликристалл.) $Mg_{1.91}Cr_{0.03}Be_{0.70}Al_{3.33}Si_{5.17}O_{18}$ (монокристалл.)	БИ

*По данным (Михайлов и др., 2018).

Примечание. Содержание BeO вводилось в расчет как разность между 100 мас. % и суммой остальных компонентов.

*Compiled by the authors using data from the (Mikhailov et al. 2018).

Note. The BeO content was entered into the calculation as the difference between 100 wt % and the sum of other components.

щая шпинель. В материале призатравочной области присутствовали элементы из растворившегося материала затравки (железо и щелочи в следовых количествах). Следующий этап кристаллизации – основная часть слитка, состоящая из БИ с включениями зеленого хризоберилла. Элементный состав основной фазы по-прежнему отличался от идеальной стехиометрии и включал элементы затравки, изменение примесной фазы связано с вхождением большего количества ионов магния в структуру БИ. Следующий этап кристаллизации – тонкая приповерхностная зона, в которой сформировалась фаза со структурой β -кварца. В ней также присутствуют все видообразующие элементы, и, ожидаемо, отсутствует окрашивание хромом. На границе кристаллической части слитка и закаленного расплава наблюдался слой, в котором состав стабиль-

ной фазы БИ был максимально приближен к идеальной стехиометрии, содержание примесных элементов не превышало пределов обнаружения, дополнительные фазы не фиксировались.

Образец с 30% минала кордиерита имел более сложное строение, что подробно рассмотрено в (Михайлов и др., 2018). В нашей работе сопоставлены уточненные результаты РСМА и формы выделения кристаллических фаз в материале изученного образца. Рассмотрим его вертикальную зональность без учета горизонтального распределения фаз, обусловленного конвективным потоком в тигле. На рис. 1 показан общий вид разреза слитка (см. рис. 1а) и представлены микрофотографии отдельных зон (см. рис. 1б–е). Видно, что по мере движения изотермы от дна к поверхности тигля происходит смена фазовых

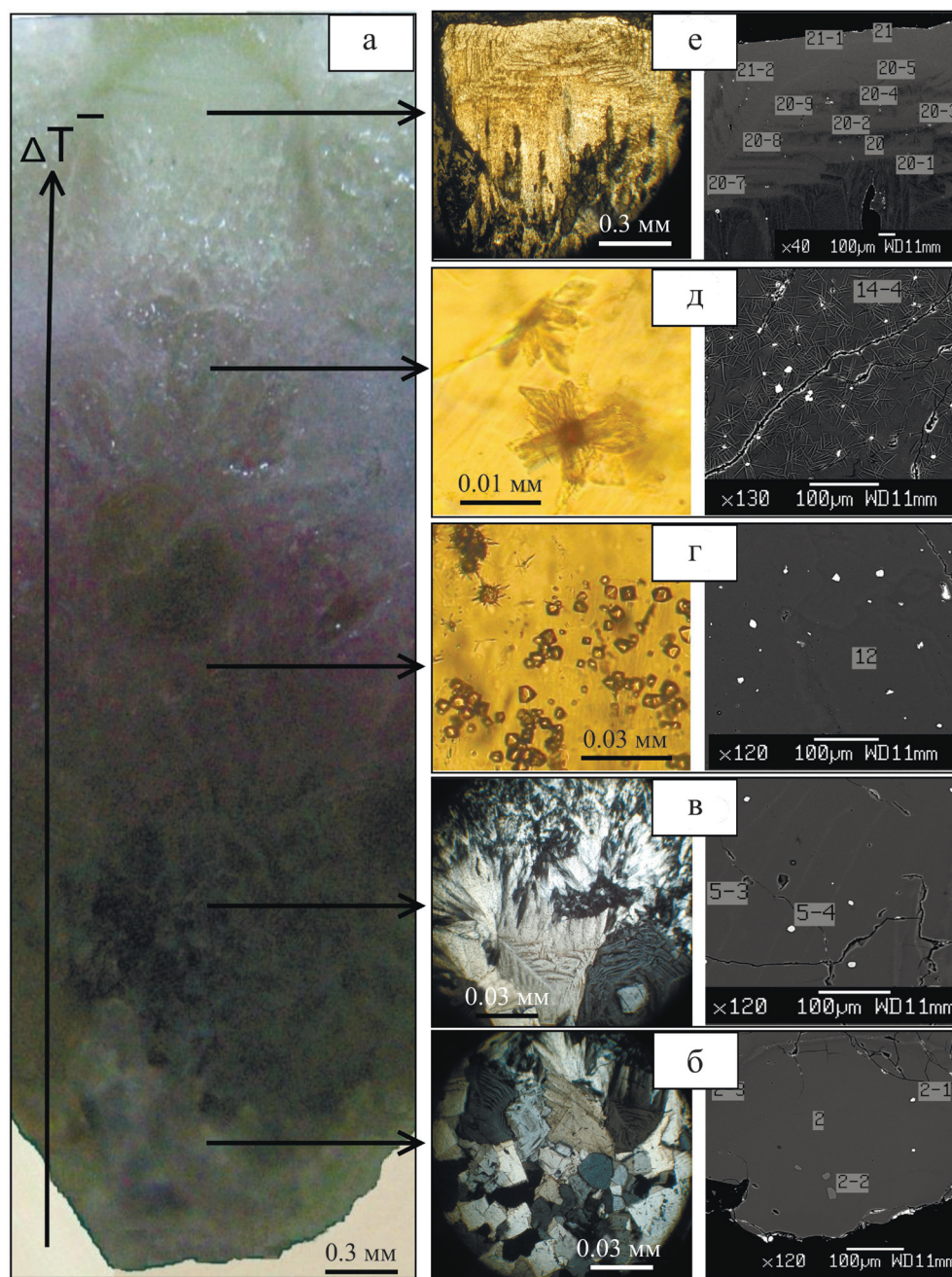


Рис. 1. Фазовый и текстурный уровни организации вещества в образце слитка БИК30.

а – вертикальный разрез слитка, стрелкой показано направление движения изотермы; б–е – зоны слитка; слева – снимки оптического микроскопа, при скрещенных (б, в) и параллельных (г–е) николях; справа – изображения, полученные в режиме регистрации обратнорассеянных электронов растрового электронного микроскопа, цифрами обозначены некоторые точки анализа. Подробно: б – поликристаллический БИ вблизи затравки; в – укрупнение кристаллов БИ; г – кристаллы октаэдрической шпинели в матрице; д – единичная шпинель с разросшимися кристаллами хмаралита; е – монокристалл БИ на поверхности. Использованы фрагменты рисунков, опубликованных ранее в соавторстве с М.А. Михайловым, Т.В. Дёминой.

Fig. 1. Phase and texture levels of the matter organization in the BIK30 ingot sample.

а – vertical section of the ingot, the arrow shows the direction of the isotherm movement; б–е – zones of the ingot; on the left – optical microscope images (б, в) polarizers are parallel (г–е) polarizers are crossed; on the right are back-scattered electron image of a samples; numbers indicate some points of microanalysis. In detail: б – polycrystalline beryllian indialite (BI) near the seed; в – enlargement of BI crystals; г – crystals of octahedral spinel in the matrix; д – single spinel with overgrown khmaralite crystals; е – BI single crystal on the surface. Fragments of drawings previously published in collaboration with M.A. Mikhailov and T.V. Demina in were used.

ассоциаций, по которым распределяются компоненты исходного расплава. Так, начало кристаллизации представлено поликристаллическим хромсодержащим БИ, включающим компоненты затравки (см. табл. 2, рис. 1б). Дальнейшая кристаллизация расплава привела к укрупнению индивидов и постепенному увеличению содержания алюминия в формуле БИ (см. рис. 1в). Следующая зона – БИ с примесью красной шпинели (см. рис. 1г). Далее происходит стабилизация структуры БИ, появляется зона с фазой со структурой β -кварца совместно с БИ. Материал этой зоны рассматривается как питающая среда для финального этапа кристаллизации. Особенность этой зоны в том, что зерна шпинели здесь покрыты мелкими игольчатыми кристаллами (см. рис. 1д), диаметр которых не превышал первых единиц микрон, что не позволило определить их состав методом РСМА с высокой надежностью. Сопоставление составов матрицы и чистых индивидов шпинели в данной зоне показало, что эта фаза может являться хмаралитом (бериллийсодержащим аналогом сапфирина). Конечным продуктом синтеза в образце БИК30 выступал монокристалл БИ (см. рис. 1е). Он образовался в центральной части тигля и был окружен поликристаллами БИ. Расшифровка состава монокристалла требует привлечения дополнительных методов исследования: в рассчитанной по данным РСМА формуле в его составе наблюдается избыток катионов (0.14 форм. ед.) – вероятно, магния. Это явление необычно для структурного типа берилла, однако отмечалось нами ранее при кристаллизации БИ с золь-гель подготовкой (Мамонтова и др., 2015).

Отметим присутствие всех четырех видообразующих компонентов в кристаллизовавшихся фазах: как основной (БИ), так и примесных. Это характерная черта исследуемой системы.

Примечательно соотношение видообразующих элементов первично закристаллизовавшегося метастабильного БИ в композициях в зависимости от содержания кордиеритового минала. Так, при исходной доле кордиерита 10%, первый кристаллический слой характеризовался дефицитом магния и кремния при избытке алюминия. При увеличении исходной доли кордиеритового минала до 30% начальный этап кристаллизации представлен БИ лишь с некоторым избытком кремния. Специфика исследуемой системы в том, что движение состава от БИ в сторону кордиерита означает в первую очередь увеличение доли ионов магния и повышение соотношения $MgO:SiO_2$ (заметьте, что затравкой в обоих случаях являлся также кордиерит). На фазовом уровне это проявляется в “сбросе” избыточных компонентов в примесную шпинель. По мере удаления от затравки и укрупнения кристаллов присутствие достаточного количества магния в системе становится более очевидным. Так, в композиции БИК10 происходит фазообразование с посте-

пенным подстраиванием состава кристаллообразующей среды (остатков расплава) к стабильному БИ. В аналогичных условиях опыта в композиции БИК30 весь материал вовлекается в формирование конечной фазы, образуя метастабильную фазу со структурой β -кварца, являющуюся генетическим предшественником БИ (Мамонтова и др., 2018). Вероятно, на последовательность фазообразования здесь влияет комплекс факторов, включая изменение вязкости расплава с возрастанием доли кремнеземной составляющей, изменение скорости массопередачи благодаря увеличению количества малых ионов и т. д. Характер сокристаллизации изоструктурных и генетически связанных фаз (формирующегося и равновесного БИ, фазы со структурой β -кварца, а также реликтового кордиерита на первом этапе синтеза) определяется, по нашему мнению, действием химического фактора.

ВЫВОДЫ

В результате последовательной кристаллизации слоев $Be-Mg-Al$ -силикатного расплава:

- получены зональные слитки, фиксирующие всю фазовую эволюцию силикатного расплава состава области существования бериллиевого индиалита в условиях температурного градиента вещества заданного состава, которая зависит от исходного состава шихты;

- показано, что в условиях эксперимента (воздушная атмосфера, инертный тигель, скорость охлаждения 1 град/ч, 0.5 мас. % Cr_2O_3) хром сосредотачивается преимущественно в фазах, содержащих октаэдрически координированный алюминий, и в небольшом количестве изоморфно входит в кристаллическую решетку БИ; благодаря хромофорным свойствам, проявляемым хромом в данных локациях, уверенно дифференцированы зоны сформировавшихся слитков;

- получены новые данные о возможных фазовых ассоциациях, кристаллизующихся в системе $BeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$, совместно или с полным замещением стабильной фазы со структурой берилла при различном соотношении миналов бериллиевого индиалита и кордиерита в исходной смеси.

Благодарности

Авторы выражают глубокую признательность М.А. Михайлову (ИГХ СО РАН), внесшему основополагающий вклад в исследование бериллиевого индиалита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Белозерова О.Ю., Михайлов М.А. (2017) Оценка однородности синтезированного бериллийсодержащего силикатного стекла с целью его использования как стандартного образца предприятия при рентгено-спектральном микроанализе силикатов. *Журн. ана-*

- лит. химии, **72**(7), 686-694. <https://doi.org/10.7868/S0044450217050048>
- Демина Т.В., Михайлов М.А. (1993) Образование бериллиевого индиалита при твердофазном взаимодействии в системе. *Минералог. журн.*, **15**(1), 61-70.
- Демина Т.В., Михайлов М.А. (2012) Температурная эволюция расплава $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ (по данным кристаллооптического изучения продуктов закалки). *Зап. РМО*, **141**(2), 101-115.
- Мамонтова С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Белозерова О.Ю., Богданова Л.А. (2015) Кристаллохимический аспект преобразования вещества в ряду аморфный гель–кристаллический $Mg-Be-Al$ -силикат в субсолидусных условиях. *Кристаллография*, **60**(1), 21-27. <https://doi.org/10.7868/S0023476115010130>
- Мамонтова С.Г., Богданова Л.А., Зеленцов С.З., Белозерова О.Ю. (2018) Фазовые ассоциации и кристаллохимическое наследование при субсолидусной кристаллизации $Be-Mg-Al$ -силикатов. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, (12), 76-80. <https://doi.org/10.1134/S0207352818120132>
- Михайлов М.А., Демина Т.В. (1998) Изменение составов и метрики элементарных ячеек в рядах твердых растворов бериллиевого индиалита, кордиерита и берилла. *Зап. ВМО*, (3), 22-37.
- Михайлов М.А., Мамонтова С.Г., Зеленцов С.З., Демина Т.В., Белозерова О.Ю., Богданова Л.А. (2018) О сосуществовании химически сходных стабильной и метастабильных фаз в системе $BeO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, (8), 24-29. <https://doi.org/10.1134/S0207352818080139>
- Михайлов М.А., Демина Т.В., Белозерова О.Ю. (2007а) Распределение видообразующих и примесных катионов между пирамидами роста граней пинакоида и призмы в кристаллах берилла, кордиерита и бериллиевого индиалита. *Геология и геофизика*, **48**(11), 1189-1200.
- Михайлов М.А., Демина Т.В., Мамонтова С.Г., Богданова Л.А. (2007б) О механизмах изменения координационных чисел Mg и Al в центральной части системы $MgO-BeO-Al_2O_3-SiO_2$. *Зап. РМО*, **136**(7), 199-213.
- Михайлов М.А., Демина Т.В. (2010) Кристаллизация бериллиевого индиалита из собственного расплава в окислительных условиях. *Кристаллография*, **55**(4), 741-748.
- Минералы. Справочник. (1981) (Под общ. ред. акад. Ф.В. Чухрова). Т. III, вып. 2. Силикаты с линейными трехчленными группами, кольцами и цепочками кремнекислородных тетраэдров. М.: Наука, 614 с.
- Печерская С.Г., Михайлов М.А., Демина Т.В., Богданова Л.А., Белозерова О.Ю. (2003) Симметрия и упорядочение соединений со структурой берилла в обогащенной магнием части системы бериллиевый индиалит – кордиерит – берилл. *Кристаллография*, **48**(3), 409-415.
- Belozerova O.Yu., Mikhailov M.A., Demina T.V. (2017) Investigation of synthesized Be-bearing silicate glass as laboratory reference sample at X-ray electron probe microanalysis of silicates. *Spectrochim. Acta Pt B: Atomic Spectroscopy*, **127**, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.11.007>
- Mikhailov M.A. (2005) The co-crystallization of beryl-structure compounds in the $Al_2Be_3Si_6O_{18} - Mg, Ca/F, Cl$ system. *Crystal Growth*, **275**(1-2), 861-866. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.125>

REFERENCES

- Belozerova O.Yu., Mikhailov M.A. (2017) Assessment of the homogeneity of the synthesized beryllium-bearing silicate glass for its use as a quality control material in the X-ray electron probe microanalysis of silicates. *J. Analytical Chemistry*, **72**, 815-822 (translated from *Zhurn. analit. khimii*, **72**(7), 686-694). <https://doi.org/10.1134/S1061934817050045>
- Belozerova O.Yu., Mikhailov M.A., Demina T.V. (2017) Investigation of synthesized Be-bearing silicate glass as laboratory reference sample at X-ray electron probe microanalysis of silicates. *Spectrochim. Acta Pt B: Atomic Spectroscopy*, **127**, 34-41. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.11.007>
- Demina T.V., Mikhailov M.A. (2012) Thermal evolution of the $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ melt (according to data of the crystal optics study of its quenching products). *Зап. РМО*, **141**(2), 101-115. (In Russ.)
- Demina T.V., Mikhailov M.A. (1993) Formation of beryllian indialite during solid-phase interaction in the system. *Mineralog. zhurn.*, **15**(1), 61-70. (In Russ.)
- Mamontova S.G., Bogdanova L.A., Belozerova O.Yu., Zelentsov S.Z. (2018) On the Phase Associations and Crystal-Chemical Inheritance of $Be-Mg-Al$ Silicates during Subsolidus Crystallization. *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **12**(6), 1204-1208 (translated from *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neitronnye issledovaniya*, (12), 76-80). <https://doi.org/10.1134/S1027451018050646>
- Mamontova S.G., Mikhailov M.A., Demina T.V., Belozerova O.Yu., Bogdanova L.A. (2015) Crystallochemical aspect of the substance in the amorphous gel-crystalline $Mg-Be-Al$ silicate series under solid-state conditions. *Crystallogr. Rep.*, **60**, 16-22 (translated from *Kristallografiya*, **60**(1), 21-27). <https://doi.org/10.1134/S1063774515010137>
- Mikhailov M.A. (2005) The co-crystallization of beryl-structure compounds in the $Al_2Be_3Si_6O_{18} - Mg, Ca/F, Cl$ system. *Crystal Growth*, **275**(1-2), 861-866. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.125>
- Mikhailov M.A., Demina T.V. (1998) Changes in the compositions and metrics of unit cells in the series of solid solutions of beryllian indialite, cordierite and beryl. *Зап. ВМО*, (3), 22-37. (In Russ.)
- Mikhailov M.A., Demina T.V. (2010) Crystallization of beryllian indialite from its own melt under oxidizing conditions. *Crystallogr. Rep.*, **55**(4), 695-702 (translated from *Kristallografiya*, **55**(4), 741-748). <https://doi.org/10.1134/S1063774510040279>
- Mikhailov M.A., Demina T.V., Belozerova O.Yu. (2007а) Partitioning of species-forming and impurity cations among growth pyramids of pinacoid and prism faces in crystals of beryl, cordierite, and beryllian indialite. *Rus. Geol. Geophys.*, **48**(11), 923-932 (translated from *Geolog. Geofiz.*, **48**(11), 1189-1200). <https://doi.org/10.1016/j.rgg.2007.02.013>
- Mikhailov M.A., Demina T.V., Mamontova S.G., Bogda-

- nova L.A. (20076) On the mechanisms of changes in the coordination numbers of Mg and Al in the central part of the MgO–BeO–Al₂O₃–SiO₂ system. *Zap. RMO*, **136**(7), 199-213. (In Russ.)
- Mikhailov M.A., Mamontova S.G., Zelentcov S.Z., Demina T.V., Belozerova O.Yu., Bogdanova L.A. (2018) On the Coexistence of Chemically Similar Stable and Metastable Phases in the BeO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ System. *J. Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, **12**(4), 756-760 (translated from *Poverkhnost'. Rentgenovskie, sinkhrotronnye i neutronnye issledovaniya*, (8), 24-29). <https://doi.org/10.1134/S1027451018040328>
- Minerals. Reference book. (1981) (Ed. by F.V. Chukhrov). V. III, pt 2. Silicates with linear three-membered groups, rings and chains of silicon-oxygen tetrahedra. Moscow, Nauka Publ., 614 p. (In Russ.)
- Pecherskaya S.G., Mikhailov M.A., Demina T.V., Bogdanova L.A., Belozerova O.Yu. (2003) Symmetry and ordering of compounds with a beryl-type structure in the Mg-enriched part of the beryllium indialite – cordierite – beryl system. *Crystallogr. Rep.*, **48**(3), 363-369 (translated from *Kristallografiya*, **48**(3), 409-415). <https://doi.org/10.1134/1.1578115>

ЛИТОСФЕРА Том 24 № 2

Март–Апрель 2024

ISSN 1681-9004 (Print)
ISSN 2500-302X (Online)

Учредитель

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого
Уральского отделения Российской академии наук

Свидетельство о регистрации ПИ № ФС77-77043 от 21 октября 2019 г.
в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций

Редактор-корректор: Н.М. Катаева, М.О. Тюлюкова
Оригинал-макет Н.С. Глушковой
Макет обложки А.Ю. Савельевой

РИО ИГГ УрО РАН № 125	Дата выхода в свет 27.04.2024	Формат 60 × 84 $\frac{1}{8}$	Печать офсетная
Усл. печ. л. 28,9	Уч.-изд. л. 28,9	Тираж 100	Свободная цена
			Заказ _____

Институт геологии и геохимии УрО РАН	Екатеринбург, 620110, ул. Академика Вонсовского, 15
--------------------------------------	---

Отпечатано с готового оригинал-макета в типографии
ООО Универсальная Типография “Альфа Принт”
Адрес типографии:
620049, г. Екатеринбург, переулок Автоматики, 2ж
Тел.: 8 (800) 300-16-00
www.alfaprint24.ru

LITHOSPHERE (Russia) Vol. 24 No. 2

March–April 2024

ISSN 1681-9004 (Print)
ISSN 2500-302X (Online)

Founder
The Federal State Institution of Science
the Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry
Russian Academy of Sciences Ural Branch

Registration certificate PI No. FS77-77043 from October 21, 2019
Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology
and Mass Media

Editor-corrector: N.M. Kataeva, M.O. Tulukova
Original-layout N.S. Glushkova
Cover layout A.Yu. Savelieva

IPD IGG UB RAS № 125	Signed in print 27.04.2024	Format 60 × 84 $\frac{1}{8}$	Offset print
Cond. print. sh. 28,9	Found.-publ. sh. 28,9	Circulation 100	Free price
			Order _____

Institute of Geology and Geochemistry UB RAS	15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110
--	---

Printed from the ready-made original layout in typography
OOO Universal Printing House “Alpha Print”
Printing house address:
2ж Automation Lane, Ekaterinburg 620049
Тел.: 8 (800) 300-16-00
www.alfaprint24.ru