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

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

ЛИТОСФЕРА

Том 25 № 2 2025 Март–Апрель

Основан в 2001 году

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

LITHOSPHERE (Russia)

Volume 25 No. 2 2025 March–April

Founded in 2001

Литосфера, 2025. Том 25, № 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, минерагенеза 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 методик

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, ИНГиГ 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, УГГУ, г. Екатеринбург, Россия; М.Г. Леонов, ГИН РАН, г. Москва; П.С. Мартышко, ИГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; В.В. Масленников, 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. Нечеухин, 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, Карлетон 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. Корнилков, ИГД УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; К.Н. Малич, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; Г.А. Петров, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; Е.В. Пушкарев, ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия; В.И. Силаев, ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия; А.Г. Талалай, УГГУ, 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), 2025. Volume 25, 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); 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. Kornilkov (Mining Institute, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Kreshimir N. Malitch (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Georg A. Petrov (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Evgenii V. Pushkarev (IGG, UB of RAS, Ekaterinburg, Russia); Valerii I. Silaev (Institute of Geology, Komi SC UB of RAS, Syktyvkar, 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

Специальный выпуск журнала “Литосфера”

“Минералы: строение, свойства, методы исследования”

Special Issue of the Lithosphere Journal

“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 25, № 2, 2025

Специальный выпуск журнала “Литосфера”
“Минералы: строение, свойства, методы исследования”

Структура и свойства минералов и минералоподобных синтетических материалов: актуальные проблемы
С. Л. Вотяков 191

Раздел “Структура и свойства минералов”

Октаэдрические и тетраэдрические мотивы в структурной минералогии – ответ природы пятому правилу Л. Полинга
Н. Н. Еремин, Т. А. Еремина, О. А. Гурбанова 196

Псевдосимметрия и особенности катионного упорядочения в гетерофиллосиликатах. 1. Уточнение кристаллической структуры шюллерита $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$
Г. С. Ильин, Н. В. Чуканов, Р. К. Расцветаева, С. М. Аксенов 212

Псевдосимметрия и особенности катионного упорядочения в гетерофиллосиликатах. 2. Уточнение кристаллической структуры Ca-содержащего минерала ряда перротита
Г. С. Ильин, Н. В. Чуканов, И. В. Пеков, Н. А. Ямнова, Р. К. Расцветаева, В. О. Япаскурт, С. М. Аксенов 221

Раздел “Типоморфизм, кристаллохимия и физика минералов”

Франкаменит в чароитовых породах Мурунского массива: сравнительная характеристика зеленой и сиренево-серой разновидности
Е. В. Канева, Т. А. Радомская, Э. Ю. Докучиц, Р. Ю. Шендрик 238

Поверхностные свойства маломедистого борнита в динамике
А. И. Морохин, М. С. Королева, Т. Г. Шумилова, С. И. Исаенко 251

Примесный состав, структурные особенности и люминесцентные свойства Cr-содержащей благородной шпинели из мраморов восточного склона Урала
Ю. В. Щапова, А. Ю. Кисин, Н. С. Чебыкин, С. Л. Вотяков 263

Раздел “Методы исследования”

Особенности электрофизических свойств гранатов демантоида и андрадита по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии: влияние химического состава и фазовых примесей (методические аспекты)
И. А. Желуницын, З. А. Михайловская, С. Л. Вотяков 281

Импедансная высокотемпературная спектроскопия как метод фиксации начальных стадий фазовых превращений минералов (на примере альмандина из Верхоловской гранатовой копи, Средний Урал)
И. А. Желуницын, З. А. Михайловская, С. Л. Вотяков 295

Дифракция отраженных электронов в исследовании микродеформаций в зернах циркона из метеоритных кратеров: методические аспекты
А. А. Давлетшина, Н. С. Чебыкин, Д. А. Замятин 309

Применение методов машинного обучения для классификации кварцитов по химическому составу: влияние микроэлементов и геохимическая идентификация
А. С. Мясникова, Р. Ю. Шендрик, И. А. Елисеев, О. И. Чачанагова, А. М. Федоров, А. И. Непомнящих 320

Раздел “Синтез и свойства минералоподобных материалов”

Формирование минералоподобных фаз в системе $Sr_9In(PO_4)_7$–$Ca_9Ln(PO_4)_7$
И. В. Никифоров, Е. С. Жуковская, А. Н. Гостева, С. М. Аксенов, Д. В. Дейнеко 336

Синтез джерфишерита $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$ методом изобарно-изотермической выдержки при T = 500°C и P = 500 атм
С. В. Потапов, И. С. Шарыгин, В. Я. Медведев, Л. А. Иванова, С. В. Ращенко, Ю. Д. Щербаков 344

Инжектируемые костные цементы на основе магний-замещенного витлокита, содержащие натрий карбокисметиллцеллюлозу
М. А. Гольдберг, П. А. Крохичева, Д. Р. Хайрутдинова, А. С. Фомин, А. В. Леонов, А. С. Баикин, О. С. Антонова, А. М. Сенцова, Н. О. Донская, С. М. Баринов, В. С. Комлев 355

Contents

Volume 25, No. 2, 2025

Special Issue of the Lithosphere Journal
"Minerals: Structure, Properties, Research Methods"

Structure and properties of minerals and mineral-like synthetic materials: current problems
S. L. Votyakov 191

Section "Structure and properties of minerals"

Octahedral and tetrahedral patterns in structural mineralogy – nature's answer to L. Pauling's fifth rule
N. N. Eremin, T. A. Eremina, O. A. Gurbanova 196

Pseudosymmetry and cation ordering in heterophyllosilicates. 1. Refinement of the crystal structure of schüllerite $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$
G. S. Ilyin, N. V. Chukanov, R. K. Rastsvetaeva, S. M. Aksenov 212

Pseudosymmetry and cation ordering in heterophyllosilicates. 2. Refinement of the crystal structure of Ca-bearing mineral of the perraultite series
G. S. Ilyin, N. V. Chukanov, I. V. Pekov, N. A. Yamnova, R. K. Rastsvetaeva, V. O. Yapaskurt, S. M. Aksenov 221

Section "Typomorphism, crystal chemistry, and physics of minerals"

Frankamenite in charoite rocks of the Murun massif: comparative characterization of green and lilac-gray varieties
E. V. Kaneva, T. A. Radomskaya, E. Yu. Dokuchits, R. Yu. Shendrik 238

Surface properties of Cu-poor bornite in dynamics
A. I. Morokhin, M. S. Koroleva, T. G. Shumilova, S. I. Isaenko 251

Chemical composition, structural features and luminescent properties of Cr-bearing spinel from marbles of the Eastern Slope of the Urals
Yu. V. Shchapova, A. Yu. Kissin, N. S. Chebykin, S. L. Votyakov 263

Section "Research methods"

Electrophysical properties of demantoid and andradite garnets according to high-temperature impedance spectroscopy data: the influence of chemical and phase impurities (methodological aspects)
I. A. Zhelunitsyn, Z. A. Mikhaylovskaya, S. L. Votyakov 281

High-temperature impedance spectroscopy as a technique for monitoring the initial stages of phase transformations in minerals (exemplified by almandine from the Verkholovskaya garnet mine, Middle Urals)
I. A. Zhelunitsyn, Z. A. Mikhaylovskaya, S. L. Votyakov 295

Electron backscatter diffraction in the study of microdeformations in zircon grains from meteorite craters: methodological aspects
A. A. Davletshina, N. S. Chebykin, D. A. Zamyatin 309

Application of machine learning methods to classify quartzites by chemical composition: the influence of trace elements and geochemical identification
A. S. Myasnikova, R. Yu. Shendrik, I. A. Eliseev, O. I. Chachanagova, A. M. Fedorov, A. I. Nepomniyschikh 320

Section "Synthesis and properties of mineral-like materials"

Formation of mineral-like phases in the system $Sr_9In(PO_4)_7$–$Ca_9Ln(PO_4)_7$
I. V. Nikiforov, E. S. Zhukovskaya, A. N. Gosteva, S. M. Aksenov, D. V. Deyneko 336

Synthesis of djerfisherite $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$ by isobaric-isothermal holding method at T = 500°C и P = 500 atm
S. V. Potapov, I. S. Sharygin, V. Ya. Medvedev, L. A. Ivanova, S. V. Rashchenko, Yu. D. Shcherbakov 344

Injected bone cements based on magnesium-substituted whitlockite, containing sodium carboxymethyl cellulose
M. A. Goldberg, P. A. Krokhicheva, D. R. Khayrutdinova, A. S. Fomin, A. V. Leonov, A. S. Baikin, O. S. Antonova, A. M. Sentsova, N. O. Donskaya, S. M. Barinov, V. S. Komlev 355

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

УДК 549.01 DOI: 10.24930/1681-9004-2025-25-2-191-195

Структура и свойства минералов и минералоподобных синтетических материалов: актуальные проблемы

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 05.04.2025 г., принята к печати 07.04.2025 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 данной области сохраняют свою актуальность и сегодня. Настоящий тематический спецвыпуск продолжает спецвыпуск журнала “Литосфера” № 2, т. 24, 2024 г.; в нем представлено 13 статей в области (1) исследований структуры, кристаллохимии, физики и типоморфизма минералов; (2) отработки методик синтеза и изучения свойств минералоподобных материалов; (3) разработки методов исследования. В статьях настоящего спецвыпуска отражены результаты исследований российских ученых, полученные в данных областях в последнее время.

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

Structure and properties of minerals and mineral-like synthetic materials: current problems

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 05.04.2025, accepted 07.04.2025

The main goal of research in the field of the structure and properties of minerals, their crystal chemistry and physics is to obtain fundamental information about the real atomic and electronic structure of mineral objects and physical regularities of their transformation under the influence of external factors (temperature, pressure, radiation, and environmental chemistry). Such information is the basis for typification, restoration of the conditions for mineral crystallization and evolution in a certain geological situation. It is widely used in petrogenetic and geochronological constructions. Such studies are also relevant in the development of nature-like technologies for obtaining new promising functional materials. Research in these areas remains relevant today. This thematic special issue of Lithosphere continues the similar one (“Lithosphere (Russia)”, 2024. Volume 24. No. 2); it presents 13 articles dedicated to the consideration of the following problems: (1) studies of the structure, crystal chemistry, physics and typomorphism of minerals; (2) development of methods of the synthesis and study of the properties of mineral-like materials; (3) development of research methods. The articles of the special issue reflect the results of research by Russian scientists obtained in these areas recently.

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

Funding information

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

Для цитирования: Вотяков С.Л. (2025) Структура и свойства минералов и минералоподобных синтетических материалов: актуальные проблемы. *Литосфера*, **25**(2), 191-195. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-191-195. EDN: WPNSLW

For citation: Votyakov S.L. (2025) Structure and properties of minerals and mineral-like synthetic materials: current problems. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 191-195. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-191-195. EDN: WPNSLW

© С.Л. Вотяков, 2025

Советские и российские ученые стоят у истоков развития целого ряда научных направлений в области исследования строения и свойств минерального вещества, кристаллохимии, радио-, оптической, ИК и мессбауэровской спектроскопии минералов, отработки методик синтеза минералоподобных функциональных материалов (см. например (Марфунин, 1974; Кочубей и др., 1988; Вотяков и др., 1993; Скублов, 2005; Чащухин и др., 2007; Колесов, 2009; Каулина, 2010; Вотяков и др., 2011; Щапова и др., 2020)). В настоящее время в России сформировались центры и оформились школы в различных научных направлениях исследования минерального вещества. Следует отметить школы по кристаллографии и кристаллохимии МГУ и Санкт-Петербургского университета, школы в области физико-химии минералов в Казани и на Урале – в Екатеринбурге, Миассе и Сыктывкаре, в Сибири – в Новосибирске, Иркутске и Томске. С целью интеграции различных школ и научных направлений, объединения специалистов, в том числе работающих на стыке наук – минералогии и материаловедения, экспериментальной и теоретической физики, спектроскопии и кристаллохимии минералов и минералоподобных функциональных материалов, а также разработки аналитических методов исследования, начиная с 2009 г., на базе Института геологии и геохимии УрО РАН ежегодно проводится Всероссийская научная конференция “Минералы: строение, свойства, методы исследования”. В 2024 г. был опубликован тематический спецвыпуск журнала Литосфера, посвященного актуальным проблемам в области строения, свойств и методов исследования минералов, инициированный участниками конференции и содержащий 16 статей авторов, представляющих различные академические институты и ВУЗы Москвы, Санкт-Петербурга, Екатеринбурга, Апатитов, Новосибирска и Иркутска (“Литосфера”, № 2, 2024). Настоящий спецвыпуск является его продолжением; в нем представлено 13 статей в области трех основных научных направлений: (1) исследования структуры, кристаллохимии, физики и типоморфизма минералов; (2) отработки методик синтеза и изучения свойств минералоподобных материалов; (3) разработки методов исследования. В статьях настоящего тематического спецвыпуска отражены результаты исследований российских ученых, полученные в данных областях в последнее время.

Открывает спецвыпуск статья Еремина Н.Н. с соавторами (Еремин и др., 2025), в которой рассмотрены разнообразные мотивы заполнения октаэдрических, тетраэдрических и тригональных пустот в анионных упаковках, реализуемые в мире минералов. Показана взаимосвязь кристаллических структур оливина, норбергита, хондродита, гумита и др.; интерпретировано кажущееся противоречие наблюдаемого топологического разнообразия мотивов и правила парсимонии Л. Полинга.

В работе Ильина Г.С. с соавторами (Ильин и др., 2025а) представлены результаты уточнения кристаллической структуры голотипного образца шюллерита из карьера Лёлай (вулканический район Айфель, Германия) в рамках двух пространственных групп – ацентричной *P*1 и центросимметричной $P\bar{1}$. Группа *P*1 предлагается в качестве более подходящей для описания структуры; она позволяет выявить больше существующих различий в заселенностях позиций и длинах связей катион–анион в *HOH*-модулях; представлена идеализированная формула минерала в виде $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$.

Во второй работе Ильиным Г.С. с соавторами (Ильин и др., 2025б) изучена кристаллическая структура Ca-содержащего члена ряда перротита из Октябрьского щелочного массива (Северное Приазовье). Представлены параметры моноклинной элементарной ячейки; структура уточнена в рамках двух пространственных групп *C*2 и *C*2/*m*. Группа *C*2 предлагается в качестве более подходящей для описания структуры перротита. Изученный образец является F-доминантным аналогом перротита, отличаясь от последнего присутствием в составе Ca, высоким содержанием Fe и низким Nb; представлена кристаллохимическая формула образца.

Каневой Е.В. с соавторами (Канева и др., 2025) детально исследованы зеленая и сиренево-серая разновидности франкаменита из чароитовых пород Мурунского массива. По данным радиоспектроскопии, оптического поглощения и фотолюминесценции установлено, что зеленая окраска франкаменита, вероятно, связана с переходами с переносом заряда Fe/Ti и Fe^{2+}/Fe^{3+}.

В работе Морохина А.И. с соавторами (Морохин и др., 2025) с использованием СЭМ, спектроскопии комбинационного рассеяния света и оптического диффузного отражения исследованы динамические особенности маломедистого борнита Волковского месторождения (Средний Урал). Показано, что окисление поверхности борнита вызывает улучшение ее электропроводящих свойств; при этом диффузии из объема борнита в поверхностный слой под действием электронного пучка не зафиксировано. Предложен критерий для выделения разновидностей борнита и прогнозирования показателей переработки медных руд.

В статье Щаповой Ю.В. с соавторами (Щапова и др., 2025) представлены данные о примесном составе, колебательных и люминесцентных свойствах благородной шпинели из мраморов восточного склона Урала (Мурзинско-Адуйского антиклинория и Кучинского проявления рубина Кочкарского антиклинория), а также из месторождения Кух-и-Лал и Горон (Юго-Западный Памир); проанализировано влияния примесного состава и

тепловой истории на структурное катионное разупорядочение и фотолюминесценцнтные свойства шпинели; рассмотрены возможности применения результатов для решения геммологических и минералогических задач.

В двух методических статьях Желуницына И.А. с соавторами (Желуницын и др., 2025а, б) на примере ряда гранатов проанализированы возможности использования высокотемпературной импедансной спектроскопии для изучения электрических характеристик минералов. В режиме нагрева-охлаждения при температурах 200–900°C и частотах 1–10^6 Гц исследованы свойства демантоида из клинопироксенитов (Полдневское месторождение, Средний Урал), андрадитов из скарнов (Верхний Уфалей, Средний Урал; Соколовский рудник, г. Рудный, Казахстан) и альмандина из Верхоловской копи (Средний Урал). Результаты интерпретированы в сопоставлении с термогравиметрическими и рентгеноструктурными данными, а также данными диффузионного светорассеяния минералов в исходном состоянии и после высокотемпературного отжига. Впервые получены электрические характеристики демантоида. Показано, что химический и фазовый состав андрадитов оказывает значимое влияние на их электропроводимость. Для альмандина установлено, что на температурной зависимости электропроводности фиксируется аномалия при 750°C, обусловленная началом разложения образца; о последнем ранее не сообщалось. Влияние начальных стадий фазовых превращений на электропроводность открывает перспективы использования для анализа данного явления импедансной спектроскопии.

В работе Давлетшиной А.А. с соавторами (Давлетшина и др., 2025) представлено описание методических аспектов пробоподготовки и анализа дифракции отраженных электронов в исследовании микродеформаций в зернах циркона, включающие (1) анализ значимости влияния условий регистрации EBSP-изображений при разном ускоряющем напряжении пучка U на соотношения сигнал/шум, пространственное разрешение и ширину полос Кикучи; (2) сравнение карт зерна циркона, полученных при разных U; (3) разработку алгоритма поиска минералов и диагностики деформаций в минералах. Методика апробирована на серии из 50 шлифов импактных пород из метеоритных кратеров Вредерфорт (ЮАР) и Кара (хр. Пай-Хой, п-ов Югорский, Россия); среди обнаруженных 436 зерен циркона выявлены все известные типы микродеформаций.

В работе Мясниковой А.С. с соавторами (Мясникова и др., 2025) рассмотрены вопросы применения методов машинного обучения для эффективной классификации кварцитов по их химическому составу, включая идентификацию ключевых микроэлементов и выявление геохимических различий между образцами. Для значимой выборки данных, подвергнутых интерпретации с помощью методов машинного обучения (их нормализации и аугментации с использованием SMOTE для решения проблемы дисбаланса классов) выполнена кросс-валидация; показано, что в рамках алгоритма CatBoost достигается точность классификации до 97%. Показано, что Mn является ключевым элементом в классификации образцов.

Никифоровым И.В. с соавторами (Никифоров и др., 2025) в рамках высокотемпературного твердофазного метода изучено образование минералоподобных фаз со структурой стронциовитлокита для серии $Sr_9In(PO_4)_7$–$Ca_9Ln(PO_4)_7$ (Ln = Eu^{3+}, Yb^{3+}). Продукты аттестованы с использованием рентгеновской дифракции, диэлектрической и фотолюминесцентной спектроскопии. Показано, что образцы кристаллизуются в структуре $Sr_9In(PO_4)_7$ с замещением $Sr^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$ и Eu^{3+} и характеризуются люминесценцией в красно-оранжевой или ИК области за счет излучения ионов Eu^{3+} или Yb^{3+}.

В работе Потапова С.В. с соавторами (Потапов и др., 2025) представлены результаты экспериментов по синтезу джерфишерита $K_6Fe_{25}S_{26}Cl$ при изобарно-изотермической выдержке в автоклавах. Установлены оптимальные (500°C, 500 атм, 168 ч) условия синтеза минерала. Полученные фазы аттестованы с использованием СЭМ, рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

С целью создания инжектируемых костных цементов на основе растворимых фаз фосфатов Ca и Mg для применения в малоинвазивных хирургических вмешательствах Гольдберг М.А. с соавторами (Гольдберг и др., 2025) изучено влияние введения натрий карбоксил метилцеллюлозы и механохимической активации на фазовый состав, время схватывания, микроструктуру, когезию, инжектируемость и прочностные свойства цементных материалов. Аттестация материалов выполнена с использованием СЭМ, рентгеноструктурного анализа, вискозиметрии и лазерного анализа частиц.

Благодарности

Редколлегия признательна 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.

Гольдберг М.А., Крохичева П.А., Хайрутдинова Д.Р., Фомин А.С., Леонов А.В., Баикин А.С., Антонова О.С., Сенцова А.М., Донская Н.О., Баринов С.М., Комлев В.С. (2025) Инжектируемые костные цементы на основе магний-замещенного витлокита, содержащие натрий карбокисметиллцеллюлозу. *Литосфера*, **25**(2), 355-364.

Давлетшина А.А., Чебыкин Н.С., Замятин Д.А. (2025) Дифракция отраженных электронов в исследовании микродеформаций в зернах циркона из метеоритных кратеров: методические аспекты. *Литосфера*, **25**(2), 309-319.

Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Гурбанова О.А. (2025) Октаэдрические и тетраэдрические мотивы в структурной минералогии – ответ природы пятому правилу Л. Полинга. *Литосфера*, **25**(2), 196-211.

Желуницын И.А., Михайловская З.А., Вотяков С.Л. (2025а) Импедансная высокотемпературная спектроскопия как метод фиксации начальных стадий фазовых превращений минералов (на примере альмандина из Верхоловской гранатовой копи, Средний Урал). *Литосфера*, **25**(2), 295-308.

Желуницын И.А., Михайловская З.А., Вотяков С.Л. (2025б) Особенности электрофизических свойств гранатов демантоида и андрадита по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии: влияние химического состава и фазовых примесей (методические аспекты). *Литосфера*, **25**(2), 281-294

Ильин Г.С., Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. (2025а) Псевдосимметрия и особенности катионного упорядочения в гетерофиллосиликатах. 1. Уточнение кристаллической структуры шюллерита $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$. *Литосфера*, **25**(2), 212-220.

Ильин Г.С., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Ямнова Н.А., Расцветаева Р.К., Япаскурт В.О., Аксенов С.М. (2025б) Псевдосимметрия и особенности катионного упорядочения в гетерофиллосиликатах. 2. Уточнение кристаллической структуры Ca-содержащего минерала ряда перротита. *Литосфера*, **25**(2), 221-237.

Канева Е.В., Радомская Т.А., Докучиц Э.Ю., Шендрик Р.Ю. (2025) Франкаменит в чароитовых породах Мурунского массива: сравнительная характеристика зеленой и сиренево-серой разновидности. *Литосфера*, **25**(2), 238-250.

Каулина Т.В. (2010) Образование и преобразование циркона в полиметаморфических комплексах. Апатиты: Изд-во Кольского научного центра 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.

Марфунин А.С. (1974) Введение в физику минералов. М.: Недра, 328 с.

Морохин А.И., Королева М.С., Шумилова Т.Г., Исаенко С.И. (2025) Поверхностные свойства маломедистого борнита в динамике. *Литосфера*, **25**(2), 251-262.

Мясникова А.С., Шендрик Р.Ю., Елиссев И.А., Чачанагова О.И., Федоров А.М., Непомнящих А.И. (2025) Применение методов машинного обучения для классификации кварцитов по химическому составу: влияние микроэлементов и геохимическая идентификация. *Литосфера*, **25**(2), 320-335.

Никифоров И.В., Жуковская Е.С., Гостева А.Н., Аксенов С.М., Дейнеко Д.В. (2025) Формирование минералоподобных фаз в системе $Sr_9In(PO_4)_7$–$Ca_9Ln(PO_4)_7$. *Литосфера*, **25**(2), 336-343.

Потапов С.В., Шарыгин И.С., Медведев В.Я., Иванова Л.А., Щербаков Ю.Д. (2025) Экспериментальные исследования по синтезу джерфишерита. *Литосфера*, **25**(2), 344-354.

Скублов С.Г. (2005) Геохимия редкоземельных элементов в породообразующих метаморфических минералах. СПб.: Наука, 147 с.

Чащухин И.С., Вотяков С.Л., Щапова Ю.В. (2007) Кристаллохимия хромшпинели и окситермобарометрия ультрамафитов складчатых областей. Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 310 с.

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.

Щапова Ю.В., Кисин А.Ю., Чебыкин Н.С., Вотяков С.Л. (2025) Примесный состав, структурные особенности и люминесцентные свойства Cr-содержащей благородной шпинели из мраморов восточного склона Урала. *Литосфера*, **25**(2), 263-280.

Chukanov N.V., Vigasina M.F. (2020) Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds. Springer, 1376 p.

Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. (2016) Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. Springer International Publishing. Switzerland, 1080 p.

REFERENCES

Chashchukhin I.S., Votyakov S.L., Shchapova Yu.V. (2007) Crystal chemistry of chrome spinels and oxythermobarometry of ultramafic folded regions. Ekaterinburg, IGG UrO RAS, 310 p. (In Russ.)

Chukanov N.V., Vigasina M.F. (2020) Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds. Springer, 1376 p.

Chukanov N.V., Chervonnyi A.D. (2016) Infrared spectroscopy of minerals and related compounds. Springer International Publishing. Switzerland, 1080 p.

Davletshina A.A., Chebykin N.S., Zamyatin D.A. (2025) Electron backscatter diffraction in the study of microdeformations in zircon grains from meteorite craters: methodological aspects. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 309-319.

Eremin N.N., Eremina T.A., Gurbanova O.A. (2025) Octahedral and tetrahedral patterns in structural mineralogy – nature's answer to L. Pauling's fifth rule. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 196-211.

Goldberg M.A., Krokhicheva P.A., Khayrutdinova D.R., Fomin A.S., Leonov A.V., Baikin A.S., Antonova O.S., Sentsova A.M., Donskaya N.O., Barinov S.M., Komlev V.S. (2025) Injected bone cements based on magnesium-substituted whitlockite, containing sodium car-

boxymethyl cellulose. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 355-364.

Ilyin G.S., Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M. (2025a) Pseudosymmetry and cation ordering in heterophyllosilicates. 1. Refinement of the crystal structure of schüllerite $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 212-220.

Ilyin G.S., Chukanov N.V., Pekov I.V., Yamnova N.A., Rastsvetaeva R.K., Yapaskur V.O., Aksenov S.M. (2025b) Pseudosymmetry and features of cation ordering in heterophyllosilicates. 2. Refinement of the crystal structure of a Ca-containing mineral of the perrotite series. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 221-237.

Kaneva E.V., Radomskaya T.A., Dokuchits E.Yu., Shendrik R.Yu. (2025) Frankamenite in charoite rocks of the Murun massif: comparative characterization of green and lilac-gray varieties. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 238-250.

Kaulina T.V. (2010) Formation and transformation of zircon in polymetamorphic complexes. Apatity, Publishing House of the Kola Scientific Center of the RAS, 144 p. (In Russ.)

Kochubey D.I., Babanov Yu.A., Zamaraev K.I., Vedrinsky R.V., Kreizman V.L., Kulipanov G.P., Mazalov L.N., Skrinsky A.N., Fedorov V.K., Helmer 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.)

Marfunin A.S. (1974) Introduction to the physics of minerals. Moscow, Nedra Publ., 328 p. (In Russ.)

Morokhin A.I., Koroleva M.S., Shumilova T.G., Isaenko S.I. (2025) Surface properties of low-copper bournite in dynamics. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 251-262.

Myasnikova A.C., Shendrik R.Yu., Eliseev I.A., Chachanagova O.I., Fedorov A.M., Nepomniyschikh A.I. (2025) Application of machine learning methods to classify quartzites by chemical composition: the influence of trace elements and geochemical identification. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 320-335.

Nikiforov I.V., Zhukovskaya E.S., Gosteva A.N., Aksenov S.M., Deineko D.V. (2025) Formation of mineral-like phases in system $Sr_9In(PO_4)_7$–$Ca_9Ln(PO_4)_7$. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 336-343.

Potapov S.V., Sharygin I.S., Medvedev V.Ya., Ivanova L.A., Shcherbakov Yu.D. (2025) Experimental studies on the synthesis of djerfisherite. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 344-354.

Shchapova Yu.V., Kissin A.Yu., Chebykin N.S., Votyakov S.L. (2025) Chemical composition, structural features and luminescent properties of Cr-bearing spinel from marbles of the Eastern Slope of the Urals. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 263-280.

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 of the RAS, 424 p. (In Russ.)

Skublov S.G. (2005) Geochemistry of rare earth elements in rock-forming metamorphic minerals. St.Petersburg, Nauka Publ., 147 p. (In Russ.)

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., Hiller 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 RAS, 336 p. (In Russ.)

Zhelunitsyn I.A., Mikhaylovskaya Z.A., Votyakov S.L. (2025b) Electrophysical properties of demantoid and andradite garnets according to high-temperature impedance spectroscopy data: the influence of chemical and phase impurities (methodological aspects). *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 281-294.

Zhelunitsyn I.A., Mikhaylovskaya Z.A., Votyakov S.L. (2025a) High-temperature impedance spectroscopy as a technique for monitoring the initial stages of phase transformations in minerals (exemplified by almandine from the Verkholovskaya garnet mine, Middle Urals). *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 295-308.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

УДК 548.3 DOI: 10.24930/1681-9004-2025-25-2-196-211

Октаэдрические и тетраэдрические мотивы в структурной минералогии – ответ природы пятому правилу Л. Полинга

Н. Н. Еремин[1, 2], Т. А. Еремина[1], О. А. Гурбанова[1]

[1]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический ф-т, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1А, e-mail: neremin@mail.ru*
[2]*Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, 119017, г. Москва, Старомонетный пер., 35*

Поступила в редакцию 13.12.2024 г., принята к печати 04.04.2025 г.

Объект исследования. Структуры ряда минералов с заполненными октаэдрическими, тетраэдрическими и тригональными пустотами в анионных упаковках. *Цель.* Анализ корреляции правила парсимонии Л. Полинга с минералогическим разнообразием. *Общие положения.* На примере взаимосвязи кристаллических структур оливина, норбергита, хондродита, гумита, клиногумита, CdI_2, $Mg(OH)_2$, рутила, брукита, анатаза, шпинели, диаспора, гетита, гроутита, стениерита, рамсделлита, VO_2, голландита, тодорокита, романешита, корунда, карелианита, эсколаита, гематита, тетрадимита, ильменита, кальцита, магнезита, сидерита, родохрозита, доломита, кутнагорита, анкерита, топаза, вюрцита, сфалерита, халькопирита, станнина, германита, энаргита, сульванита, пентландита, глёта (литаргита), LiOH, куприта, куперита, халькозина, BCl_3, Na_3As, ковеллина и домейкита продемонстрировано многообразие возможных топологических конструкций кристаллических структур с наличием в плотноупакованном мотиве анионов разнообразных пустот, которые могут заниматься катионами меньшего размера. Проанализированы октаэдрические мотивы различной стехиометрии отношения ионов, образующих упаковку, к заполненным пустотам, тетраэдрические мотивы с заполнением слоев одной четности и разных четностей, анионоцентрированные тетраэдрические мотивы, тригональные мотивы. *Выводы.* Дано объяснение кажущегося противоречия наблюдаемого топологического разнообразия мотивов и правила парсимонии Л. Полинга.

Ключевые слова: *плотнейшие упаковки, кристаллические структуры, октаэдрические пустоты, тетраэдрические пустоты, тригональные пустоты, смешанные мотивы, правило парсимонии*

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы МГУ № АААА-А16-116033010121-7. Часть работы выполнено в рамках темы № 124022400142–2 государственного задания ИГЕМ РАН

Octahedral and tetrahedral patterns in structural mineralogy – nature's answer to L. Pauling's fifth rule

Nikolay N. Eremin[1, 2], Tatiana A. Eremina[1], Olga A. Gurbanova[1]

[1]*M.V. Lomonosov Moscow State University, Geological Faculty, 1A Lenin Hills, Moscow 119991, Russia, e-mail: neremin@mail.ru*
[2]*Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry, RAS, 35 Staromonetny lane, Moscow 119017, Russia*

Received 13.12.2024, accepted 04.04.2025

Research subject. Structures of minerals with filled octahedral, tetrahedral, and trigonal voids in anionic packages. *Aim.* Analysis of the correlation of L. Pauling's rule of parsimony with variety of minerals. *Key points*. Using the example of the interrelation between following crystal structures: olivine, norbergite, chondrodite, humite, clinohumite, CdI_2, $Mg(OH)_2$, rutile, brookite, anatase, spinel, diaspore, goethite, groutite, stenierite, ramsdellite, VO_2, hollandite, todorokite, romanechite, corundum, karelianite, eskolaite, hematite, tetradymite, ilmenite, calcite, magnesite, siderite, rhodochrosite, dolomite, kutnohorite, ankerite, topaz, wurtzite, sphalerite, chalcopyrite, stannite, germanite, enargite, sulvanite, pentlandite,

Для цитирования: Еремин Н.Н., Еремина Т.А., Гурбанова О.А. (2025) Октаэдрические и тетраэдрические мотивы в структурной минералогии – ответ природы пятому правилу Л. Полинга. *Литосфера*, **25**(2), 196-211. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-196-211. EDN: YHDVSM

For citation: Eremin N.N., Eremina T.A., Gurbanova O.A. (2025) Octahedral and tetrahedral patterns in structural mineralogy – nature's answer to L. Pauling's fifth rule. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 196-211. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-196-211. EDN: YHDVSM

© Н.Н. Еремин, Т.А. Еремина, О.А. Гурбанова, 2025

litharge, LiOH, cuprite, cooperite, chalcocite, BCl_3, Na_3As, covellite and domeykite, a variety of possible topological structures of crystal structures with the presence of various voids in a tightly packed motif of anions, which can be occupied by smaller cations, is demonstrated. Octahedral motifs of various stoichiometry of the ratio of ions forming the package to filled voids, tetrahedral motifs with layers of the same parity and different parity, anion-centered tetrahedral motifs, and trigonal motifs are analyzed. *Conclusions*. The explanation for the apparent contradiction between the observed topological diversity of polyhedral motifs and L. Pauling's fifth rule is given.

Keywords: *close packing of atoms, crystal structures, octahedral voids, tetrahedral voids, trigonal voids, mixed patterns, motifs, Pauling's fifth rule*

Funding information

The study was funded by the state budget research project No. AAAA-A16-116033010121-7 "New minerals and synthetic analogues: crystallogenesis and features of crystal chemistry". Part of the work was carried out within the framework of topic No. 124022400142–2 of the state assignment of the Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences

ВВЕДЕНИЕ

"Упаковки – это своеобразные "анионные" моря, в которых разыгрываются минералогические события, т. е. вся минералогическая игра сводится к распределению катионов по пустотам плотнейшей упаковки".
(Белов, 1947).

Анализ природы химического связывания в кристалле наглядно демонстрирует, что атомы в нем стремятся быть упакованными наиболее плотно, так как это приводит к наиболее коротким межатомным и межмолекулярным контактам и, следовательно, обеспечивает максимальную (по модулю) энергию сцепления. Такое стремление в явном виде реализуется в ионных, молекулярных и металлических кристаллах. В этой связи теория плотнейших упаковок (ПУ), зародившаяся еще во времена И. Кеплера, является одним из важнейших факторов распространенности структурного типа неорганического кристалла. Существуют две гомогенные плотнейшие упаковки, в которых позиции всех сфер симметрически эквивалентны: кубическая (КПУ) и гексагональная (ГПУ). Доля занятого соприкасающимися несжимаемыми сферическими атомами пространства во всех ПУ абсолютно одинакова (≈0.7405), равно как и число ближайших соседей центрального шара (12).

Возникает логичный вопрос, в чем заключается кристаллохимическая разница между этими упаковками, заставляющая то или иное простое вещество (металл или инертный газ) делать свой собственный выбор? Оказывается, разница существует: слои ГПУ и КПУ значительно различаются между собой по симметрии. Если каждый шар КПУ, находясь между двумя неодинаково ориентированными слоями, обладает центром инверсии, то через слой ГПУ, находящийся между двумя одинаково расположенными слоями, проходит плоскость симметрии. Соответственно, координационные многогранники в первом случае представлены архимедовым кубооктаэдром, а во втором – его гексагональным аналогом. Подобные симметрические различия проявляются и на больших расстояниях: плотность распределения занятого пространства и пустот в более далеких сферах вокруг шара ПУ несколько различна, т. е. различна так называемая локальная плотность упаковки. Так, в пределах сферы радиуса R = 2d (d – диаметр шара) в КПУ находятся 54 соседа, а в ГПУ 56. Кроме того, в первой из них эти соседи сгруппированы в четыре координационные сферы и образуют координационную последовательность 12 + 6 + 24 + 12, тогда как во второй – в шесть координационных сфер с координационной последовательностью 12 + 6 + 2 + + 18 + 12 + 6. Подобное различие в числе соседей сохраняется и на больших расстояниях. В радиусе R = 3d вокруг центрального атома в КПУ находится 176 соседей, сгруппированных в 9 координационных сфер, а в ГПУ – только 158 соседей, но в 14 координационных сферах (Еремин, Еремина, 2018).

Полезным следствием теории ПУ является так называемое "правило 12 соседей" – эмпирическое обобщение, согласно которому ведущие атомы (ионы) структуры неорганического кристалла (Белов, 1947) стремятся окружить себя двенадцатью ближайшими одноименными соседями. Это правило также можно рассматривать и как стремление частиц в кристалле к предельно равномерному распределению в пространстве, при котором каждая из них имеет максимально допустимое число равноудаленных одинаковых соседей (Борисов, Подберезская, 1984).

Вместе с тем, если бы теорию ПУ можно было применить только для описания структур нескольких десятков простых кристаллических веществ, она не имела бы для кристаллохимии такого большого значения. Расширение сферы применения теории ПУ как наглядного геометрического способа описания структур, возможно в нескольких направлениях. Во-первых, ПУ может быть сложена ато-

мами разных сортов, близкими по размерным характеристикам. При этом атомы могут отличаться и по химическим свойствам, и даже по знаку заряда (например, в структуре перовскита $CaTiO_3$). Во-вторых, ряд структур может быть описан в рамках теории ПУ в анионцентрированном аспекте (Кривовичев, Филатов, 2001), когда по закону ПУ в структуре располагаются катионы. В-третьих, помимо ионных или металлических структур, в которых сферичность составляющих их плотноупакованный мотив атомов весьма оправдана, в рамках этой теории прекрасно описываются структуры и с ковалентными связями, форма атомов в которых очень далека от сферической. В-четвертых, многообразие возможных топологических конструкций кристаллических структур обеспечивается наличием в плотноупакованном мотиве анионов разнообразных пустот, которые могут заниматься катионами меньшего размера. Наиболее распространенные ближайшие окружения для катионов в существенно ионных неорганических кристаллах, в том числе в минералах – октаэдрические и тетраэдрические. Поэтому в таких кристаллах катионы чаще всего попадают либо в тетраэдрические, либо в октаэдрические пустоты ПУ анионов, либо и в те, и в другие одновременно (Уэллс, 1987). Помимо этих пустот, определенную роль (особенно для боратов и карбонатов) играют тригональные пустоты, геометрическое место которых фиксируется в центре каждой грани любого тетраэдра либо октаэдра.

Отметим, что на разнообразие разрешенных кристаллических структур оказывает направленное воздействие общий кристаллохимический принцип известный под названием пятого правила Полинга (правила парсимонии) (Pauling, 1929; Hawthorne, 2006), существенно ограничивающий число возможных для заданной формулы уникальных структурных фрагментов. Тем не менее, анализ различных мотивов заполнения октаэдрических и тетраэдрических пустот кислородных упаковок, реализуемых в мире минералов, показывает значительное топологическое разнообразие. Проведенное Лима–де–Фариа изучение представительной выборки из 3248 кристаллических структур минералов (Lima-de-Faria, 2012) показало, что для 457 структур (около 14%) ПУ присутствует практически в неискаженном виде. При этом в 135 случаях фиксировалась совместная ПУ из атомов разных сортов.

Конечно, размеры катионов далеко не всегда точно отвечают размерам пустот в идеальной ПУ анионов. Обычно размер катиона больше геометрического предела, определенного первым правилом Полинга (Pauling, 1929): $R_{триг.} = 0.155\ R^-$, $R_{тетр.} = 0.225\ R^-$, $R_{окт.} = 0.414\ R^-$, где R^- – радиус аниона, слагающего ПУ; следовательно, анионная упаковка несколько раздвигается, т. е. перестает быть плотнейшей в строгом математическом понимании этого термина. Однако такие незначительные нарушения мотива сглаживаются так называемым принципом минимальной диссиметризации (Урусов, 2013). Действие этого принципа проявляется в том, что для конкретных искаженных кристаллических структур сохраняется возможность быть эффективно описанными с позиций ПУ; во всяком случае, до тех пор, пока геометрические искажения не превысят некоторую критическую величину.

В Земной коре самым распространенным анионом является ион O^{2-} с ионным радиусом около 1.36 Å. Размеры также весьма распространенных ионов F^- и OH^- очень близки к этой величине, что приводит к многочисленным примерам совместных ПУ этих атомов как, например, в топазе $Al_2SiO_4(OH,F)_2$ четырехслойная упаковка сложена всеми этими анионами. Также отметим, что в октаэдрические, тетраэдрические и тригональные пустоты упаковок анионов O^{2-}, F^-, OH^- могут входить, согласно первому правилу Полинга, подавляющее число элементов таблицы Менделеева (с диапазоном ионных радиусов от 0.2 до 1.0 Å). Для упаковок из более крупного аниона S^{2-} на первую роль выходят тетраэдрические мотивы, причем не только из-за увеличения размера аниона, а из-за большей ковалентности химической связи и, следовательно, тенденции к образованию sp^3-гибридных орбиталей, имеющих тетраэдрическую геометрическую форму. Следовательно, большинство соединений халькофильных элементов также великолепно описываются с позиций ПУ (Еремин и др., 2024).

ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ МОТИВЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Мотивы с заполнением октаэдрических пустот чрезвычайно популярны в структурной минералогии. Поскольку на каждый шар любой плотнейшей упаковки приходится одна октаэдрическая и две тетраэдрические пустоты, то структурная формула кристалла с заполнением октаэдрических (O) и тетраэдрических (T) пустот в общем виде может быть записана как $O_{n-x}T_{2n-y}X_n$. Здесь X – ион, образующий плотнейшую упаковку, а x и y обычно (но не обязательно) – простые целые числа, ограниченные неравенствами: $0 \le x \le n$, $0 \le y \le 2n$. Отношение $q = (n–x)/n$ дает долю занятых октаэдрических, а отношение $t = (2n–y)/2n$ – долю занятых тетраэдрических пустот (Еремин, Еремина, 2018).

Стехиометрия q = 1, t = 0 (OX)

Полное заполнение октаэдрических пустот приводит в случае кубической плотнейшей упаковки к структурному типу (СТ) NaCl, а в гексагональном варианте – к СТ NiAs. Оба СТ чрезвычайно популярны: по данным на 2023 г. по числу минеральных

видов СТ NiAs имел шестой ранг, а СТ NaCl – третий (Еремин и др., 2024). К этому структурному типу относится большое количество бинарных соединений: галогенидов – LiCl, KCl, AgCl, RbCl, оксидов двухвалентных металлов: MgO (периклаз), FeO (вюстит), CaO (известь) SrO, BaO, а также некоторые сульфиды, селениды, теллуриды, карбиды, нитриды, гидриды и другие соединения.

В СТ NiAs заполненные октаэдры соединяются гранями (рис. 1), что с одной стороны увеличивает электростатическое отталкивание между соседними катионами в случае высоко-ионных структур, а с другой стороны, обеспечивает возможность эффективного поликатионного взаимодействия. Это обеспечивает его особую популярность среди халькофильных соединений переходных металлов.

Стехиометрия q = 0.5, t = 0 (OX_2)

Структуры с формулой OX_2 могут быть получены из плотнейшей анионной упаковки путем заполнения половины октаэдрических пустот. Причем это заполнение может происходить различными способами. Например, пустоты могут быть заполнены сплошными слоями: слой заполненный, слой пустой (модификации CdI_2, брусит, $Mg(OH)_2$, см. рис. 1) либо состоять из одинаковых наполовину заполненных октаэдрический слоев. Такие слои в простейшем случае могут состоять из параллельных рядов: ряд – заполненный, ряд – пустой. Причем, ряды могут быть как прямыми (рутил TiO_2 – марказит FeS_2, рис. 2а), так и зигзагообразными (брукит, анатаз, α-PbO_2, колумбит $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_4$, рис. 2б). Также могут быть реализованы прямые (гетит FeOOH, диаспор, AlOOH и др., рис. 2в) или зубчатые ленты (оливин $(Mg,Fe)_2SiO_4$, норбергит $Mg_3SiO_4(F,OH)_2$, хондродит $Mg_5[SiO_4]_2(F,OH)_2$ и др., рис. 2г–з). В этом структурно-гомологическом ряду силикатов, построенных из переменных количеств бруситовых и форстеритовых модулей, при равенстве числа соединений между октаэдрами в периоде повторяемости зигзага ленты в одном направлении (↑) и в противоположном (↓) структура будет обладать ромбической симметрией (норбергит, гумит). При неравенстве числа противоположных соединений симметрия закономерно понижается до моноклинной (клиногумит, хондродит). Аналогичная закономерность проявляется и у Mn аналогов этих минералов, образующих лейкофёницитовую серию, построенную из блоков гроутита MnOOH и тефроита Mn_2SiO_4 (Урусов, Еремин, 2010). Все эти топологические возможности приводят к большому многообразию структурных типов со стехиометрией OX_2 (табл. 1).

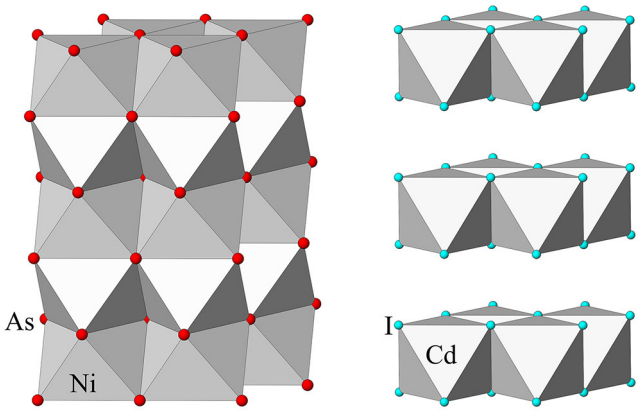

Рис. 1. Взаимосвязь структурных типов NiAs (никелин) и CdI_2 ($Mg(OH)_2$, брусит).

Fig. 1. The relationship of the structural types NiAs (nickel) and CdI_2 ($Mg(OH)_2$, brucite).

Несколько иной способ заполнения половины октаэдрических пустот в ПУ реализован в исключительно распространенном СТ шпинели $MgAl_2O_4$. По данным на 2023 г. по числу минеральных видов он являлся абсолютным чемпионом, как по числу минералов, так и по числу зарегистрированных структурных расшифровок (Еремин и др., 2024). В основе этого СТ лежит трехслойная плотнейшая упаковка анионов, в которой заполнены 1/2 октаэдрических и 1/8 тетраэдрических пустот. Рассматривая полиэдрическую модель этого СТ можно обнаружить октаэдрические слои (перпендикулярные осям 3-го порядка), которые заполнены атомами Al по так называемому “шпинелевому” закону (рис. 3а). В этом слое заполнено 3/4 октаэдров. “Шпинелевые” слои переслаиваются с “антишпинелевыми” слоями, в которых заполнено 1/4 октаэдров (рис. 3б). Одиночные Al-октаэдры располагаются на треугольных “посадочных площадках”, образованных ребрами трех Al-октаэдров предыдущего “шпинелевого” слоя. Основаниями изолированных Mg-тетраэдров, расположенных в “антишпинелевых” слоях, служат треугольные грани пустых октаэдров из “шпинелевого” слоя. Вершины тетраэдров, противоположные их основаниям, являются общими для трех Al-октаэдров выше- и нижележащих “шпинелевых” слоев (см. рис. 3б).

Важной особенностью этого СТ является возможность образования так называемых “обращенных” шпинелей, в которых тетраэдрические позиции заняты не двухвалентным, а трехвалентным катионом. В этом случае кристаллохимическая формула будет выглядеть следующим образом: $B^{IV}(AB)^{VI}O_4$. Такой предельный случай соответствует степени обращения δ□ = 100%. Этот параметр указывает на долю катионов “B” в тетраэдрических позициях. При 0 < δ <1 шпинель будет называться смешанной или частично-обращенной. Некоторые соединения этого СТ приведены в табл. 2.

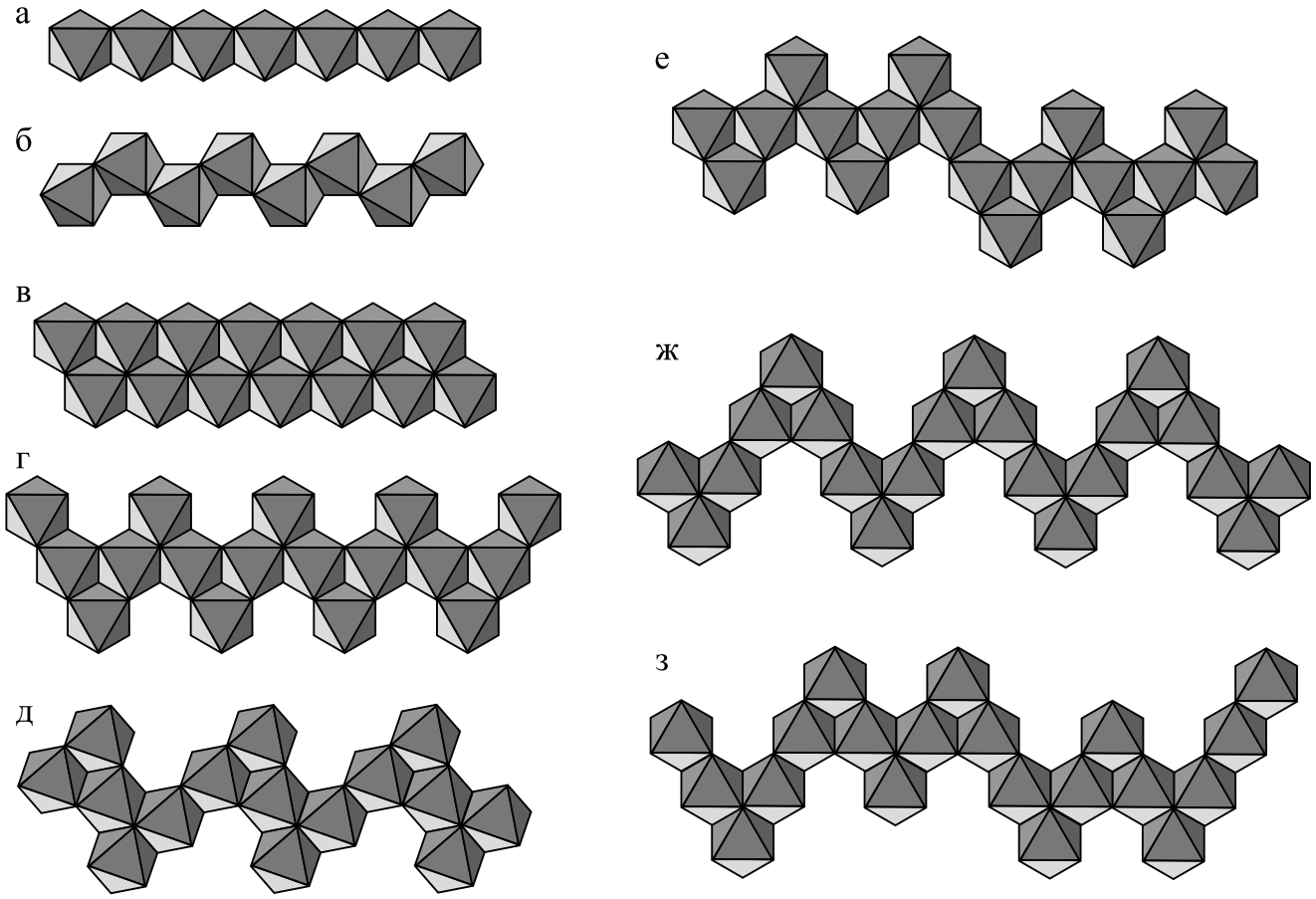

Рис. 2. Октаэдрические ряды и ленты, обеспечивающие стехиометрию q = 0.5 (OX_2):

а – прямой ряд, реализуемый в СТ рутила TiO_2 – марказита FeS_2;
б – зигзагообразный ряд (↑1↓1), реализуемый в СТ брукита, анатаза, α-PbO_2 и колумбита $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_4$;
в – лента из 2-х рядов, реализуемая в СТ диаспора AlOOH – гетита FeOOH;
г – зигзагообразная лента (↑2↓2), реализуемая в СТ оливина $(Mg,Fe)_2SiO_4$;
д – зигзагообразная лента (↑3↓2), реализуемая в хондродите $Mg(OH)_2 \times 2Mg_2SiO_4$;
е – зигзагообразная лента (↑2↓2↑2↓3), реализуемая в клиногумите $Mg(OH)_2 \times 4Mg_2SiO_4$;
ж – зигзагообразная лента (↑3↓3), реализуемая в норбергите $Mg(OH)_2 \times Mg_2SiO_4$;
з – зигзагообразная лента (↑3↓2↑2↓3↑2↓2), реализуемая в гумите $Mg(OH)_2 \times 3Mg_2SiO_4$.

Fig. 2. Octahedral rows and ribbons with stoichiometry q = 0.5 (OX_2):

а – a straight row in the rutile TiO_2 ST – marcasite FeS_2;
б – a zigzag series (↑1↓1) in brookite, anatase, α-PbO_2 and columbite $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_4$ STs;
в – a tape of 2 rows in the diaspore AlOOH – goethite FeOOH;
г – zigzag ribbon (↑2↓2) in olivine $(Mg,Fe)_2SiO_4$ ST;
д – zigzag ribbon (↑3↓2) in the chondrodite $Mg(OH)_2 \times 2Mg_2SiO_4$;
е – zigzag ribbon (↑2↓2↑2↓3) in the clinohumite $Mg(OH)_2 \times 4Mg_2SiO_4$;
ж – zigzag ribbon (↑3↓3) in the norbergite $Mg(OH)_2 \times Mg_2SiO_4$;
з – zigzag ribbon (↑3↓2↑2↓3↑2↓2), in the humite $Mg(OH)_2 \times 3Mg_2SiO_4$.

Отдельно следует рассмотреть так называемые “туннельные” структуры. В них проявляются бесконечные вдоль одного из кристаллографического направления пустые каналы различной размерности. Пустые каналы чередуются с бесконечными в этом же направлении заполненными октаэдрическими рядами и лентами. Простейшие каналы размерностью 1 × 1 и 1 × 2 соответствуют уже рассмотренным СТ рутила (рис. 4а) и СТ диаспора (рис. 4б). Сходный с простейшим 1 × 1 каналом рутила, но квадратной формы канал реализуется в СТ ромбического VO_2, чья элементарная ячейка содержит 32 формульные единицы (Pierce, Goodenough, 1970). Чаще всего эти каналы не заполняются дополнительными ионами в силу своего небольшого размера.

В каналах большей размерности могут локализоваться крупные катионы, заменяя позиции ато-

Таблица 1. Мотивы заполнения октаэдрических (q), тетрагональных (t) и тригональных (tr) пустот в кристаллических структурах

Table 1. Motives for filling octahedral (q), tetragonal (t) and trigonal (tr) voids in crystal structures

СТ, формула	q	t (tr)	Описание мотива	СТ, формула	q	t (tr)	Описание мотива
NaCl, NiAs	1	–	Заполнение всех октаэдрических пустот	Вюрцит ZnS	–	1/2	Слои тетраэдров одной четности реализуют двухслойный мотив
CdI_2, брусит, $Mg(OH)_2$	1/2	–	Заполнение половины октаэдрических пустот послойно	Энаргит Cu_3AsS_4	–	1/2	Сверхструктура к вюрциту по энганитовому закону
Рутил TiO_2, марказит FeS_2	1/2	–	Чередование заполненного и пустого прямого ряда, толщиной в 1 октаэдр	Сфалерит ZnS	–	1/2	Слои тетраэдров одной четности реализуют трехслойный мотив
Брукит TiO_2, анатаз TiO_2, α-PbO_2, колумбит $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_4$	1/2	–	Чередование заполненного и пустого зигзагообразного (↑1↓1) ряда, толщиной в 1 октаэдр	Халькопирит $CuFeS_2$	–	1/2	Сверхструктура к сфалериту с формированием “брукито-подобного” зигзагообразного мотива
Диаспор AlOOH, гетит FeOOH, гроутит MnOOH, стениерит CoOOH, рамсделлит MnO_2	1/2	–	Чередование заполненной и пустой прямой ленты, толщиной в 2 октаэдра	Германит $Cu_3(Fe,Ge)S_4$	–	1/2	Сверхструктура к сфалериту с формированием шпинелевого и антишпинелевого тетраэдрических мотивов
Оливин (форстерит) Mg_2SiO_4	1/2	1/8	Чередование заполненной и пустой зигзагообразной октаэдрической ленты (↑2↓2)	Станнин Cu_2FeSnS_4	–	1/2	Сверхструктура к сфалериту с формированием отдельных энганитовых мотивов
Норбергит $Mg(OH)_2 \times Mg_2SiO_4$	1/2	1/12	Чередование заполненной и пустой зигзагообразной октаэдрической ленты (↑3↓3)	Кубанит $CuFe_2S_3$	–	1/2	Чередование лент тетраэдров разной четности
Хондродит $Mg(OH)_2 \times 2Mg_2SiO_4$	1/2	1/10	Чередование заполненной и пустой зигзагообразной октаэдрической ленты (↑3↓2)	Борнит Cu_5FeS_4	–	3/4	Полностью и наполовину заполненные слои разной ориентации
Гумит $Mg(OH)_2 \times 3Mg_2SiO_4$	1/2	3/28	Чередование заполненной и пустой зигзагообразной октаэдрической ленты (↑3↓2↑2↓3↑2↓2)	Сульванит Cu_3VS_4	–	1/2	Чередование “шпинелевых” и “антишпинелевых” тетраэдрических слоев
Клиногумит $Mg(OH)_2 \times 4Mg_2SiO_4$	1/2	1/9	Чередование заполненной и пустой зигзагообразной октаэдрической ленты (↑2↓2↑2↓3)	Ковеллин CuS	–	1/4 (1/16)	В ПУ блоке: два тетраэдрических слоя разной четности связаны слоем треугольников
Шпинель $MgAl_2O_4$	1/2	1/8	Чередование шпинелевого слоя (75% заполненных октаэдров) и антишпинелевого (25% заполненных октаэдров)	Пентландит $(Fe,Ni)_9S_8$	1/8	1/2	Два “антишпинелевых” и два “шпинелевых” слоев тетраэдров разной четности
Марокит $CaMn_2O_4$ ($CaFe_2O_4$, $CaTi_2O_4$)	1/2	–	Туннельная структура с “каналом”, образованным шестью октаэдрами MnO_6	LiOH	–	1/2	Послойное заполнение 1/2 тетраэдрических пустот в КПУ
Голландит $Ba(Mn^{4+}{}_7,Mn^{2+})O_{16}$	8/17	–	Туннельная структура с 2 × 2 “каналом”, образованным восемью октаэдрами MnO_6	Глет (литаргит) PbO	–	1/2	В АЦ аспекте – послойное заполнение 1/2 тетраэдрических пустот в КПУ
Романешит $Ba(Mn^{4+}{}_3,Mn^{3+}{}_2)O_{10} \times H_2O$	5/12	–	Туннельная структура с 3 × 2 “каналом”, образованным десятью октаэдрами MnO_6	Куприт Cu_2O			В АЦ аспекте – переслаивание “антишпинелевых” слоев тетраэдров OCu_4

Таблица 1. Окончание

Table 1. Ending

СТ, формула	q	t (tr)	Описание мотива	СТ, формула	q	t (tr)	Описание мотива
Тодорокит $(Mn^{2+},Ca,Mg)Mn^{4+}{}_3O_7 \times H_2O$	1/3	–	Туннельная структура с 3 × 3 “каналом”, образованным двенадцатью октаэдрами MnO_6	Куперит PtS			В АЦ аспекте – реберно-связанные колонки тетраэдров, соединяющиеся вершинами
Корунд Al_2O_3	2/3	–	Слои из октаэдров с заполнением 2/3 полиэдров по “корундовому” закону	β-халькозин Cu_2S	–	– (1/4)	Заполнение всех тригональных горизонтальных пустот
Тетрадимит Bi_2Te_2S	2/3	–	Слои из октаэдров с заполнением 2/3 полиэдров послойно	BCl_3	–	– (1/24)	Заполнение 1/6 тригональных горизонтальных пустот
Кальцит $CaCO_3$	1/3	– (1/24)	“Антикорудовые слои” из изолированных октаэдров, соединенные карбонатными треугольными группировками	Домейкит Cu_3As	1	1 (или 1/4)	Заполнение всех тетраэдрических (либо 1/4 наклонных тригональных) и октаэдрических пустот
Топаз $Al_2SiO_4(OH,F)_2$	1/3	1/12	Чередование пустых октаэдрических рядов и “топазовых бордюров”	Арсенид натрия Na_3As	–	1 (1/8)	Заполнение 1/2 тригональных горизонтальных пустот и всех тетраэдрических пустот

мов ПУ, и даже дополнительные структурные фрагменты, играющие роль прекурсоров. Весьма оригинальная схема сочленения шести октаэдров, допускающая образование “пустот”, достаточных для вхождения крупного катиона кальция реализуется в ромбическом минерале мароките $CaMn_2O_4$ и ряде его изоструктурных аналогах – ферратах, галлатах и титанатах (рис. 4в). Как видно из рисунка, соотношение октаэдров и “пустот”, образованных шестью октаэдрами, равно 2:1. Таким образом, полностью заселенные “пустоты” обеспечивают формулу соединения AB_2O_4. Заметим что эти СТ часто называют “постшпинелевыми фазами”, поскольку полиморфный переход в эти структуры из СТ шпинели неоднократно фиксировался при высокобарической обстановке мантии Земли (Iskrina et al., 2022). При таком переходе закономерно увеличивается КЧ крупного катиона в канале до 7.

“Канал” 2 × 2 реализуется в голландите $Ba(Mn^{4+}{}_7,Mn^{2+})O_{16}$ и других представителей его надгруппы. Наличие в этой структуре относительно крупного “канала”, в котором помещается крупный катион Ba^{2+} (рис. 4г), приводит к тому, что данный СТ представляет определенный интерес как потенциальная матрица для иммобилизации высокоактивных радиоактивных отходов (Ma et al., 2021). На основе его каркаса создана широко известная минеральная матрица SYNROC (Abe et al., 2006), в полостях которой удерживаются крупные радиоактивные изотопы.

“Канал” 3 × 2 зафиксирован в романешите (псиломелане) $Ba(Mn^{4+}{}_3,Mn^{3+}{}_2)O_{10} \times H_2O$. В нем локализуются крупные катионы Ba^{2+} и молекулы воды (рис. 4д). “Канал” 3 × 3 реализуется в тодороките $(Mn^{2+},Ca,Mg)Mn^{4+}{}_3O_7 \times H_2O$ (см. рис. 4). В отличие от предыдущих двух случаев внутри “канала” располагаются дополнительные полиэдры Mn^{2+}, Ca, Mg. Еще больший по размеру 2 × 5 “канал” был зафиксирован в другой разновидности псиломелана $Rb_{0.27}MnO_2$ (Tamada, Yamamoto, 1986). Еще раз подчеркнем, что в вышеперечисленных случаях выделение “каналов” является достаточно условным. Более корректно данные структуры должны быть описаны как совместные ПУ анионов и крупных катионов.

Стехиометрия q = 2/3, t = 0 (O_2X_3)

Самый распространенный СТ в этой стехиометрии является СТ корунда Al_2O_3. Основу структуры составляет двухслойная ПУ из ионов кислорода. 2/3 октаэдрических пустот упаковки заполнены катионами Al^{3+} таким образом, что в любом ряду октаэдрического слоя, перпендикулярного единственной оси 3-го порядка два заполненных октаэдра чередуются с одним пустым, формируя так называемый “корундовый” слой (см. рис. 3в). В вертикальном направлении (вдоль оси Z) также наб-

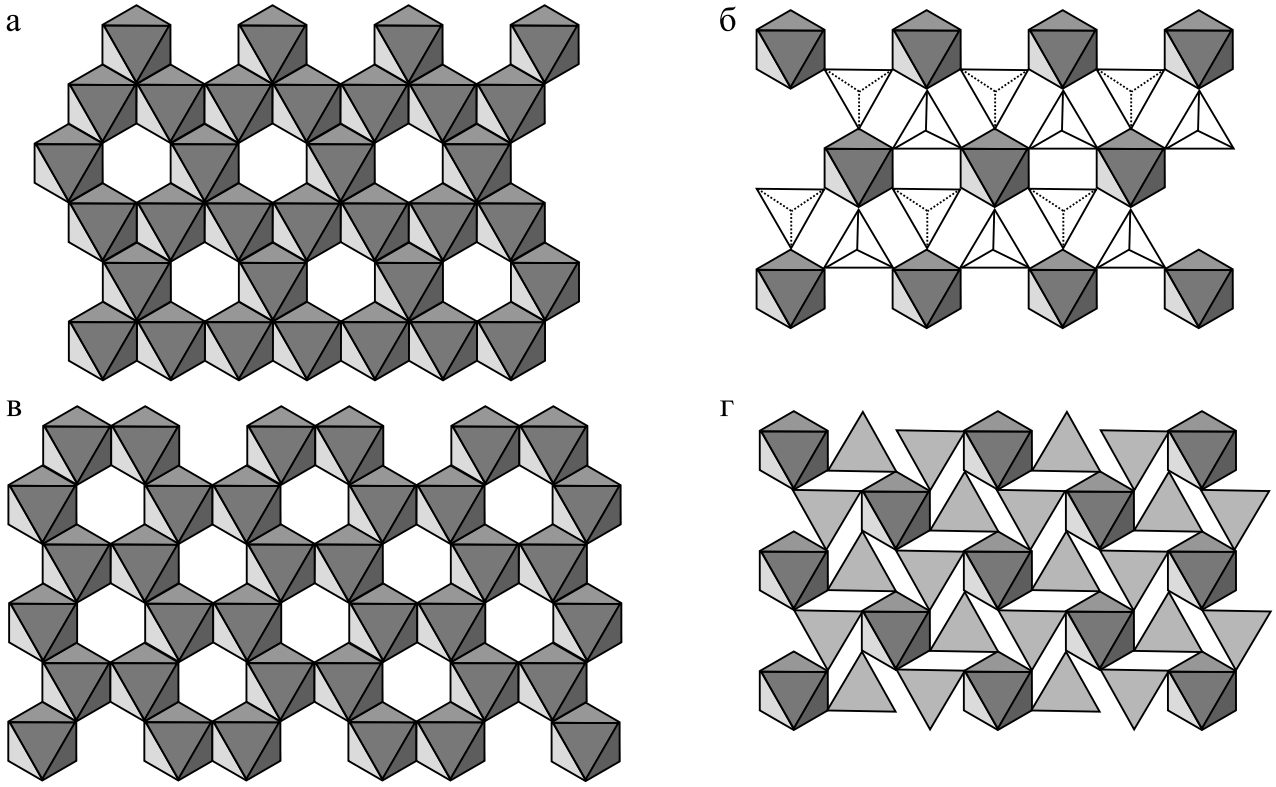

Рис. 3. Мотивы послойного заполнения октаэдрических пустот, обеспечивающие различные стехиометрические соотношения.

а – “шпинелевый” слой (q = 3/4); б – “антишпинелевый слой” (q = 1/4) с тетраэдрами MgO_4; в – “корундовый” слой (q = 2/3); г – “антикорудовый слой” (q = 1/3) с карбонатными треугольными группировками.

Fig. 3. Motives of layered filling of octahedral voids, providing various stoichiometric ratios.

а – “spinel” layer (q = 3/4); б – “anti-spinel layer” (q = 1/4) with MgO_4 tetrahedra; в – “corundum” layer (q = 2/3); г – “anticorruption layer” (q = 1/3) with carbonate triangular groupings.

Таблица 2. Кристаллические структуры некоторых соединений структурного типа шпинели (Еремин и др., 2020)

Table 2. Crystal structures of some spinel structural type compounds (Eremin et al., 2020)

Соединение	Тетраэдр	Октаэдр	*a*, Å	d
$CoAl_2O_4$	Co^{II}–Al^{III}	Al^{III}–Co^{II}	8.104	Частично-обращенная
$CuCr_2S_4$	Cu^{II}	Cr^{III}	9.820	Нормальная
$CuCr_2Se_4$	Cu^{II}	Cr^{III}	10.334	Нормальная
$CuCr_2Te_4$	Cu^{II}	Cr^{III}	11.260	Нормальная
$FeFe_2O_4$	Fe^{III}	Fe^{III}–Fe^{II}	8.3958	Обращенная
$GeCo_2O_4$	Ge^{IV}	Co^{II}	8.138	Нормальная
$MgAl_2O_4$	Mg^{II}	Al^{III}	8.075	Нормальная
$MgFe_2O_4$	Mg^{II}–Fe^{III}	Fe^{III}–Mg^{II}	8.378	Частично-обращенная
$MgIn_2O_4$	In^{III}	In^{III}–Mg^{II}	8.864	Обращенная
$MgIn_2S_4$	Mg^{II}	In^{III}	10.687	Нормальная
$SnZn_2O_4$	Zn^{II}	Sn^{IV}–Zn^{II}	8.610	Обращенная
$TiMg_2O_4$	Mg^{II}	Ti^{IV}–Mg^{II}	8.410	Обращенная
$TiZn_2O_4$	Zn^{II}	Ti^{IV}–Zn^{II}	8.456	Обращенная
WNa_2O_4	W^{VI}	Na^{I}	9.108	Нормальная

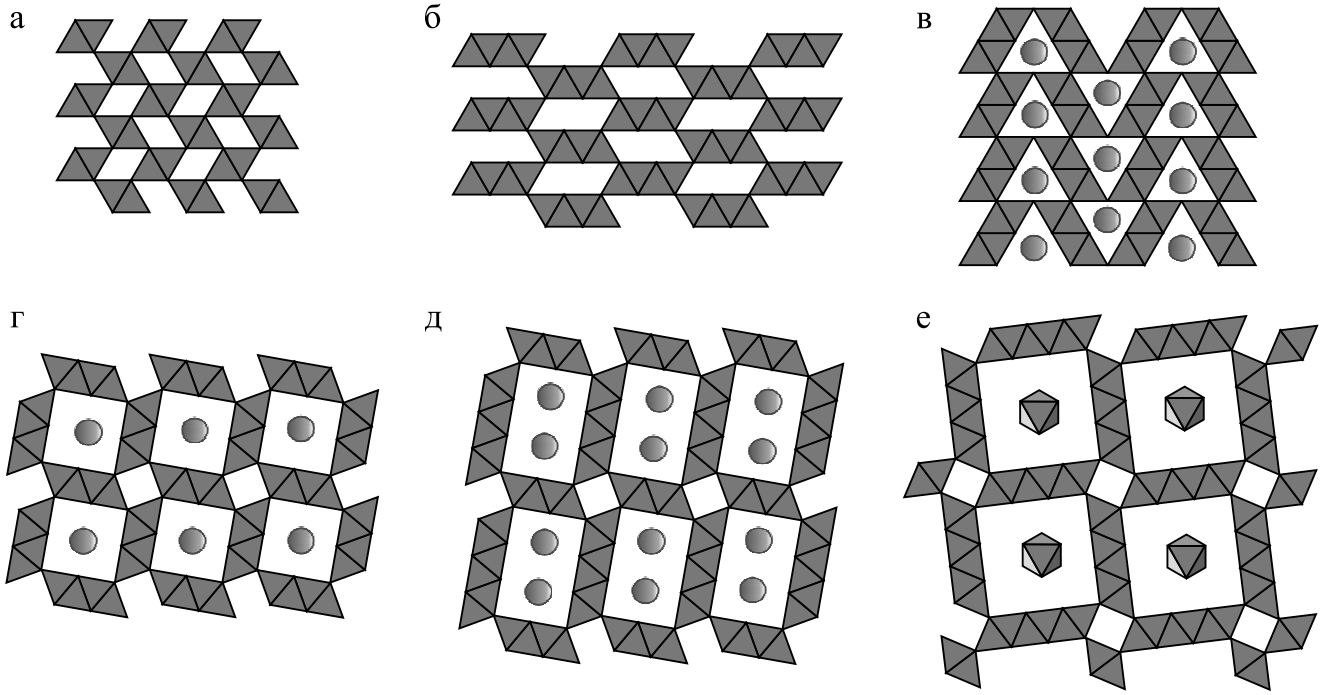

Рис. 4. “Каналы” различной размерности в кристаллических “туннельных” структурах.

а – СТ рутила (“канал” 1 × 1); б – СТ диаспора (“канал” 1 × 2); в – “канал”, образованный шестью октаэдрами в СТ марокита; г – 2 × 2 “канал” в структуре голландита $Ba(Mn^{4+}_7,Mn^{2+})O_{16}$; д – 3 × 2 “канал” в структуре романешита $Ba(Mn^{4+}_3,Mn^{3+}_2)O_{10} \times H_2O$; 3 × 3 “канал” в структуре тодорокита $(Mn^{2+},Ca,Mg)Mn^{4+}_3O_7 \times H_2O$.

Fig. 4. “Channels” of various dimensions in crystalline “tunnel” structures.

а – ST rutile (“channel” 1 × 1); б – ST diaspore (“channel” 1 × 2); в – “channel” formed by six octahedra in ST marokite; г – 2 × 2 “channel” in the structure of hollandite $Ba(Mn^{4+}_7,Mn^{2+})O_{16}$; д – 3 × 2 “channel” in the structure of romanechite $Ba(Mn^{4+}_3,Mn^{3+}_2)O_{10} \times H_2O$; 3 × 3 “channel” in the structure of todorokite $(Mn^{2+},Ca,Mg)Mn^{4+}_3O_7 \times H_2O$.

людается чередование двух заполненных и одного вакантного октаэдра. Отметим, что формирование таких колонок возможно только в двухслойной ПУ, в которой октаэдрические пустоты располагаются друг над другом и соединены общей гранью. Кристаллоструктурные данные некоторых представителей этот СТ приведены в табл. 3. Производным от СТ корунда является СТ ильменита ($FeTiO_3$) где два слоя атомов Al заменяются на чередующиеся слои Fe^{2+} и Ti.

Альтернативная возможность обеспечения значения q = 2/3 реализуется в СТ тетрадимита Bi_2Te_2S. Основу структуры тетрадимита составляет совместная 9-слойная плотнейшая упаковка серы и теллура (с Te-Te-S последовательностью слоев), в которой ионы висмута также послойно занимают 2/3 октаэдрических пустот. При этом вакантным оказывается слой октаэдров, образованный только ионами Te.

Стехиометрия q = 1/3, t = 0 (OX_3)

Среди СТ этой стехиометрии выделим кальцит $CaCO_3$. Основу его кристаллической структуры составляет двухслойная ПУ анионов кислорода, 1/3 октаэдрических пустот которой заполнена атомами Ca по “антикорундовому” или “карбонатному” мотиву, т. е. в любом ряду октаэдрического слоя две пустоты вакантны, а одна занята атомом Ca (см. рис. 3г). При этом каждый атом кислорода оказывается принадлежащим двум Ca-октаэдрам и одному CO_3-треугольнику. В возникших колонках из октаэдров, вытянутых вдоль главной оси упаковки, чередуются две незаселенные октаэдрические пустоты с одной заполненной. Общая горизонтальная грань каждой пары пустых октаэдров как раз и является изолированным CO_3-треугольником. Кристаллоструктурные данные некоторых соединений этого СТ приведены в табл. 4. Как видно этот СТ также весьма популярен в классах боратов и нитратов, допускающих тригональную координацию мелких катионов.

Альтернативой для q = 1/3 является СТ топаза $Al_2[SiO_4](OH,F)_2$. Для этой структуры характерна 4-слойная ПУ, часто называемая топазовой, так как она впервые была обнаружена именно в этом минерале. Al занимает 1/3 октаэдрических пустот, а Si – 1/12 тетраэдрических. Характерная особен-

Таблица 3. Некоторые соединения структурного типа корунда Al_2O_3 (Еремин и др., 2020)

Table 3. Some compounds of the structural type of corundum Al_2O_3 (Eremin et al., 2020)

Соединение	*a*	*c*	*z*(O)	*x*(X)
Корунд Al_2O_3	4.76	12.990	0.3150	0.3030
Эсколаит Cr_2O_3	4.9507	13.566	0.3477	0.3051
Гематит Fe_2O_3	5.04	13.750	0.3550	0.3020
Карелианит V_2O_3	4.952	14.002	0.3463	0.3150
Rh_2O_3	5.127	13.853	0.3480	0.2950
Ga_2O_3	4.9825	13.433	0.3554	0.3049
In_2O_3	5.487	14.510	0.3573	0.2980

Таблица 4. Некоторые соединения структурного типа кальцита $CaCO_3$

Table 4. Some compounds of the structural type of calcite $CaCO_3$

Соединение	*a*, Å	*c*, Å
$AlBO_3$	4.464	13.745
Кальцит, $CaCO_3$	4.989	17.062
Доломит, $CaMgCO_3$	4.801	16.107
Кутнагорит, $CaMnCO_3$	4.873	16.349
Анкерит, $Ca(Mg,Fe)CO_3$	4.817	16.079
$CdCO_3$	4.923	16.287
$CoCO_3$	4.662	14.963
Сидерит, $FeCO_3$	4.692	15.380
$InBO_3$	4.822	15.438
$LiNO_3$	4.692	15.215
$LuBO_3$	4.915	16.212
Магнезит, $MgCO_3$	4.633	15.013
Родохрозит, $MnCO_3$	4.768	15.635
$NaNO_3$	5.071	16.825
$NiCO_3$	4.612	14.735
$ScBO_3$	4.748	15.262
VBO_3	4.573	14.320
$ZnCO_3$	4.653	15.026

ность структуры заключается в том, что ПУ создается совместно кислородом и ионами OH^- и F^-. В структуре можно выделить чередующиеся пустые и заполненные на 2/3 прямые октаэдрические ряды. Двойки октаэдров заполненного ряда соединяются в бесконечный “бордюр” с помощью изолированных кремнекислородных тетраэдров (рис. 5).

ТЕТРАЭДРИЧЕСКИЕ МОТИВЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Мотивы с заполнением только тетраэдрических пустот в полнейших упаковках менее распространены, чем октаэдрические. Это связано, во-первых, с малой геометрической вариативностью тетраэдра, избегающего, в силу своего меньшего размера, соединения по общим ребрам и тем более граням. Во-вторых, количество катионов, для которых геометрически более комфортна тетраэдриче-

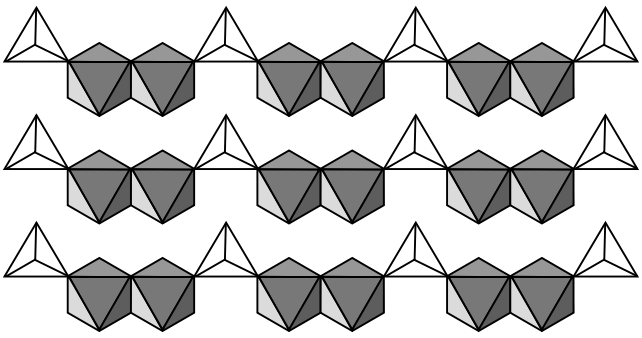

Рис. 5. Мотив заполнения тетраэдрических и октаэдрических пустот с формированием “бордюра” в кристаллической структуре топаза $Al_2[SiO_4](OH,F)_2$.

Fig. 5. The motive of filling tetrahedral and octahedral voids with the formation of a “border” in the crystal structure of topaz $Al_2[SiO_4](OH,F)_2$.

ская пустота в случае кислородной ПУ, также весьма ограничено. Вариативность несколько увеличивается в том случае, когда ПУ сложена ионами большего, чем O^{2-}, размера, например, S^{2-}. Помимо геометрического фактора, в данном случае особую роль приобретает направленность межатомных взаимодействий, что, как уже отмечалось выше, приводит к высокой распространенности именно тетраэдрических мотивов для сульфидов и сульфосолей.

Мотивы с заполнением слоев одной четности

В любой ПУ одна половина тетраэдров ориентирована относительно главной оси упаковки вершинами в одну сторону, а другая половина – в другую. Наиболее распространенным способом заполнения тетраэдрических пустот является заполнение слоев тетраэдров лишь одной ориентации относительно главной оси упаковки, что приводит к заполнению половины тетраэдрических пустот. Такое заполнение слоев одной ориентации часто называют заполнением слоев одинаковой четности. При этом тетраэдры, соединенные в слое по вершинам, полимеризуются в трехмерный каркас также по общим вершинам. Примерами таких каркасов могут служить структуры вюрцита ZnS, энаргита Cu_3AsS_4, сфалерита ZnS, станина Cu_2FeSnS_4 (и изоструктурного ему бриартита Cu_2FeGeS_4), халькопирита $CuFeS_2$, германита $Cu_3(Fe,Ge)S_4$. Но если в структурах вюрцита и энаргита (свехструктура к вюрциту), основанных на ГПУ, слои тетраэдров повторяются через один, то в структуре сфалерита, станнина, халькопирита и германита тетраэдры реализуют уже трехслойный мотив (рис. 6). Отметим, что в системе вюрцит-сфалерит существуют и политипы различной слойности, в которых чередуются сфалеритовые и вюрцитовые блоки по аналогии с политипами карборундов SiC. Применяя термины, заимствованные из октаэдрических мотивов, можно сказать, что в гетероатомных слоях энаргита Cu-тетраэдры располагаются по шпинелевому закону, а As-тетраэдры – по “энаргитовому” (или “псевдоантишпинелевому”), в котором наполовину заполненные ряды не смещены относительно друг друга (см. рис. 6в).

Халькопирит $CuFeS_2$, германит $Cu_3(Fe,Ge)S_4$ и станнин Cu_2FeSnS_4 являются производными структурами (сверхструктурами) к сфалериту. В халькопирите можно выделить слои, в которых каждый сорт тетраэдров формирует “брукитоподобный” зигзагообразный мотив (см. рис. 6г). В структуре германита $Cu_3(Fe,Ge)S_4$ тетраэдры Cu расположены по шпинелевому мотиву, а в гетероатомных слоях структуры тетраэдры Fe и Ge располагаются по антишпинелевому мотиву (см. рис. 6д).

В структуре станнина Cu_2FeSnS_4 отмечаются гетероатомные слои, в которых чередуются ряды чисто медных и железно-оловянных тетраэдров. Любопытно, что выделенные отдельно тетраэдры FeS_4 и SnS_4 образуют уже упомянутый выше энаргитовый мотив (см. рис. 6е). При формировании трехмерного каркаса структуры станнина к каждой тройке тетраэдров одного слоя в точке схождения трех вершин добавляется тетраэдр второго слоя недостающего химического сорта таким образом, чтобы получилась группа, состоящая из 2 тетраэдров CuS_4, одного тетраэдра FeS_4 и одного тетраэдра SnS_4 (см. рис. 6е).

Мотивы с заполнением слоев разной четности

Мотивы с заполнением тетраэдров различной ориентации реализуются в структурах кубанита и борнита. В кубаните $CuFe_2S_3$, чья структура построена на основе двухслойной ПУ серы, можно выделить однонаправленные ленты из пар железных тетраэдров, соединенных медным тетраэдром. В структуре такие ленты чередуются в шахматном порядке с инверсией ориентации тетраэдров, соединяясь по ребрам железных тетраэдров (рис. 7а). В структуре борнита Cu_5FeS_4, тетраэдрический мотив которой реализуется на основе трехслойной ПУ серы, можно выделить два вложенных друг в друга сфалеритовых слоя разной ориентации, соединенных по ребрам (рис. 7б). При этом если один полностью заполненный слой представлен исключительно медными тетраэдрами CuS_4, тогда как тетраэдры $(Cu_{0.5},Fe_{0.5})S_4$ второго слоя заселяют его статистически лишь наполовину.

Красив и весьма оригинален мотив заполнения тетраэдрических пустот в сульваните Cu_3VS_4, структура которого также основана на трехслойной ПУ атомов серы. В ней атомы меди формируют однонаправленные тетраэдрические слои по шпинелевому закону, в которые вставлены изолированные тетраэдры ванадия противоположной ориентации, расположенные по антишпинелевому закону (рис. 7в).

Структуру ковеллина CuS можно рассматривать как два блока двухслойной плотнейшей упаковки атомов серы. Блок представляет собой два вюрцитовых слоя разной ориентации, упирающиеся вершинами в наполовину заполненный слой CuS_3 треугольников, являющимися общими гранями пустых октаэдров анионной ПУ (рис. 7г).

Еще более сложный мотив реализуется в структуре пентландита $(Fe,Ni)_9S_8$. Атомы железа и никеля в этой структуре располагаются как в тетраэдрах, так и в октаэдрах. Тетраэдрический мотив в этой кристаллической структуре представляет собой как чередование двух разнонаправленных антишпинелевых и двух разнонаправленных шпинелевых тетраэдрических слоев. Причем антишпинелевые слои между собой дополнительно связываются одиночными октаэдрами (Fe,Ni)

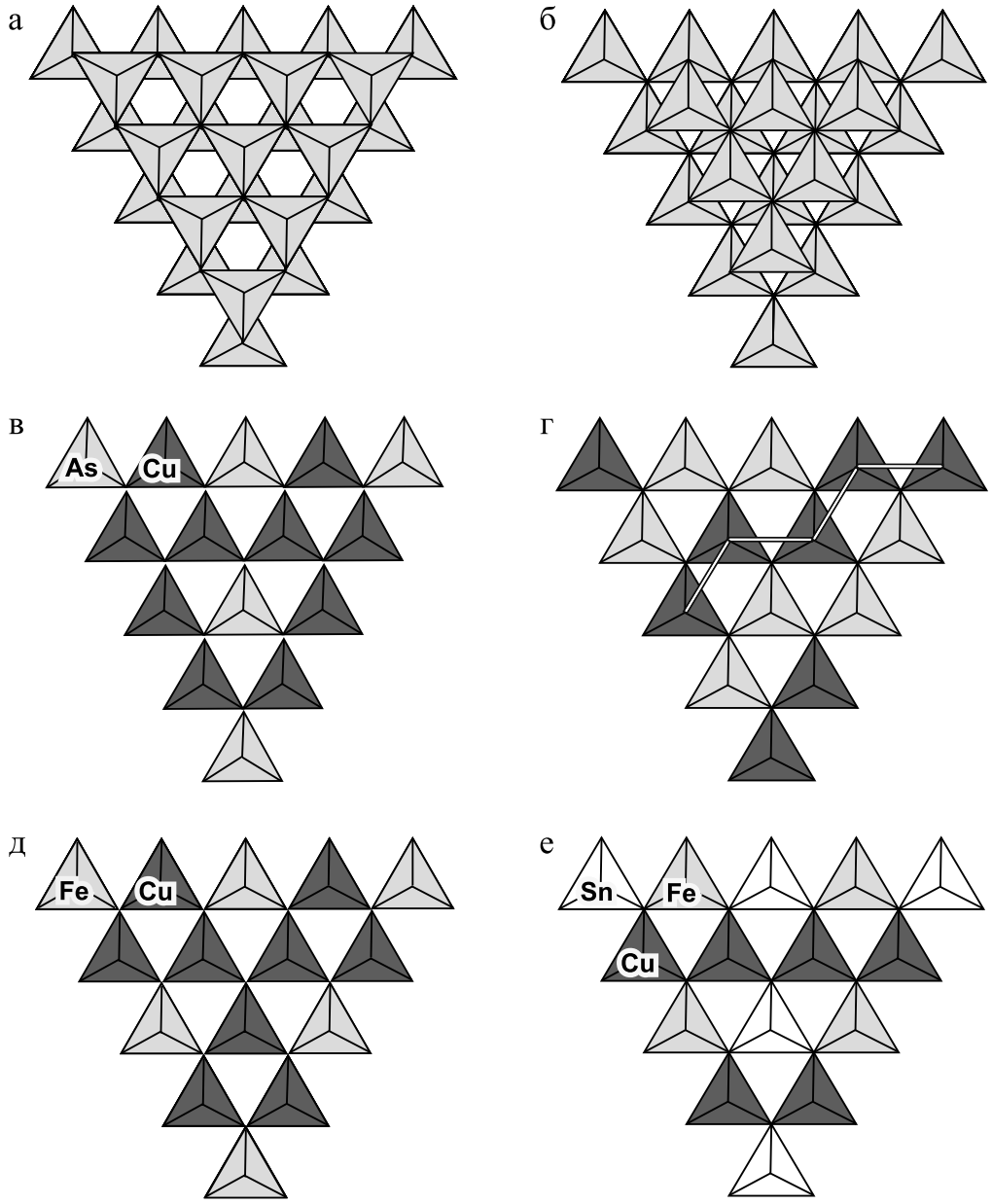

Рис. 6. Тетраэдрические мотивы с заполнением слоев одной четности в структурах: а – вюрцита, б – сфалерита, в – энаргита, г – халькопирита, д – германита, е – станнина.

Fig. 6. Tetrahedral motives with filling of layers of the same parity in structures: а – wurtzite, б – sphalerite, в – enargite, г – chalcopyrite, д – germanite, е – stannite.

S_6, расположение которых соответствует карбонатному мотиву. Такое чередование формирует из тетраэдров так называемую 8-лучевую звезду, являющуюся звездчатой формой октаэдра. Такие звезды и октаэдры формируют NaCl-подобную структуру.

Весьма специфичен и мотив заполнения тетраэдрических пустот в структуре LiOH, (фаза вычитания от структуры Li_2O, в которой заполнены все тетраэдрические пустоты в кубической ПУ): в ней перпендикулярно оси 4-ого порядка образуются сплошные слои соединенных по ребрам тетраэдров, что понижает симметрию до тетрагональной (рис. 8а). Относительно же оси упаковки заполняются слои разной четности.

Анионоцентрированные тетраэдрические мотивы

Начиная с конца 60-х гг. прошлого века стала активно развиваться концепция анион-центрированных полиэдров, которая показала свою кристал-

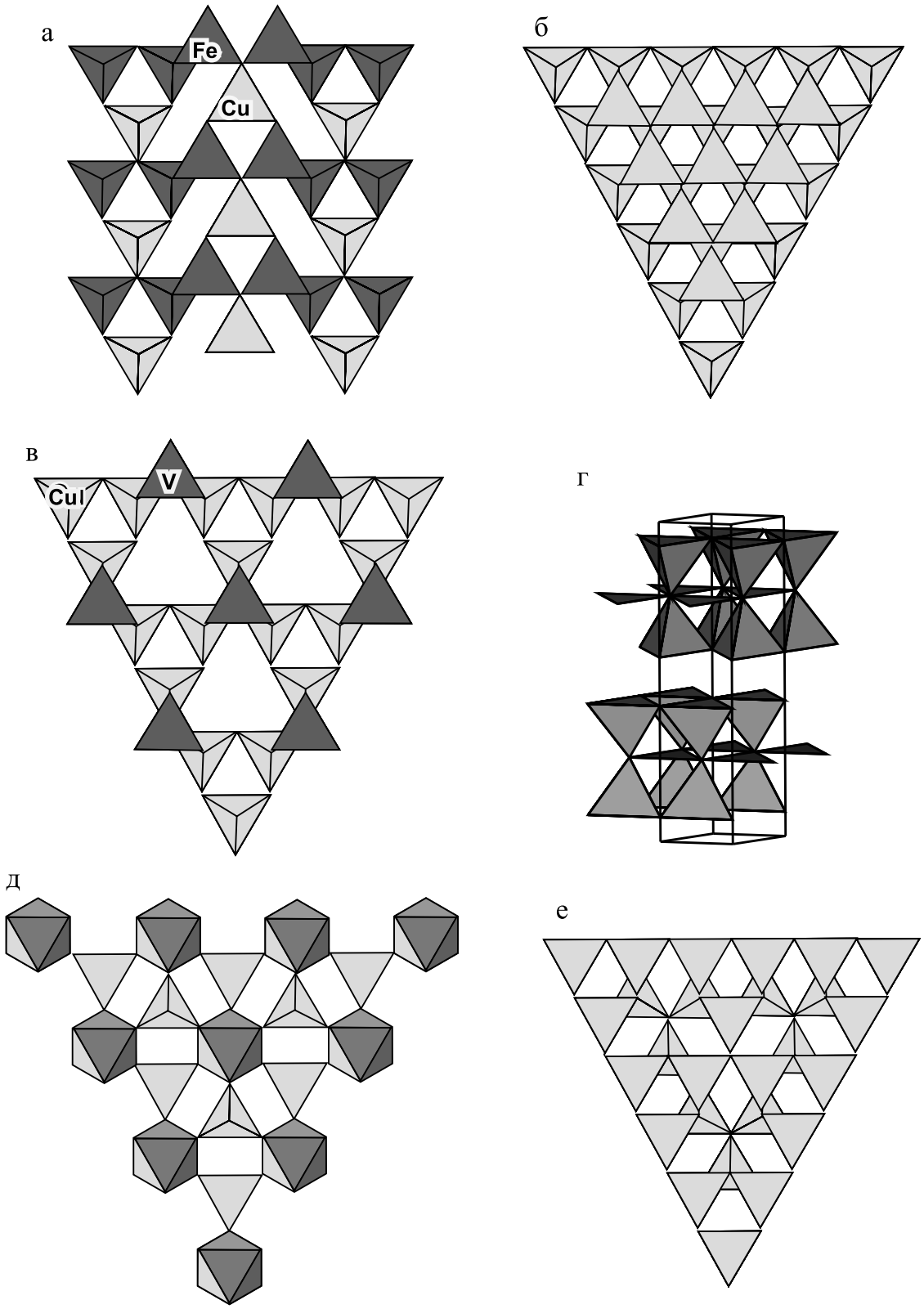

Рис. 7. Тетраэдрические мотивы с заполнением слоев разной четности в структурах: а – кубанита, б – борнита, в – сульванита, г – ковеллина, д, е – пентландита.

Fig. 7. Tetrahedral motives with filling of layers of different parity in the structures of: a – cubanite, б – bornite, в – sulvanite, г – covellite, д, е – pentlandite.

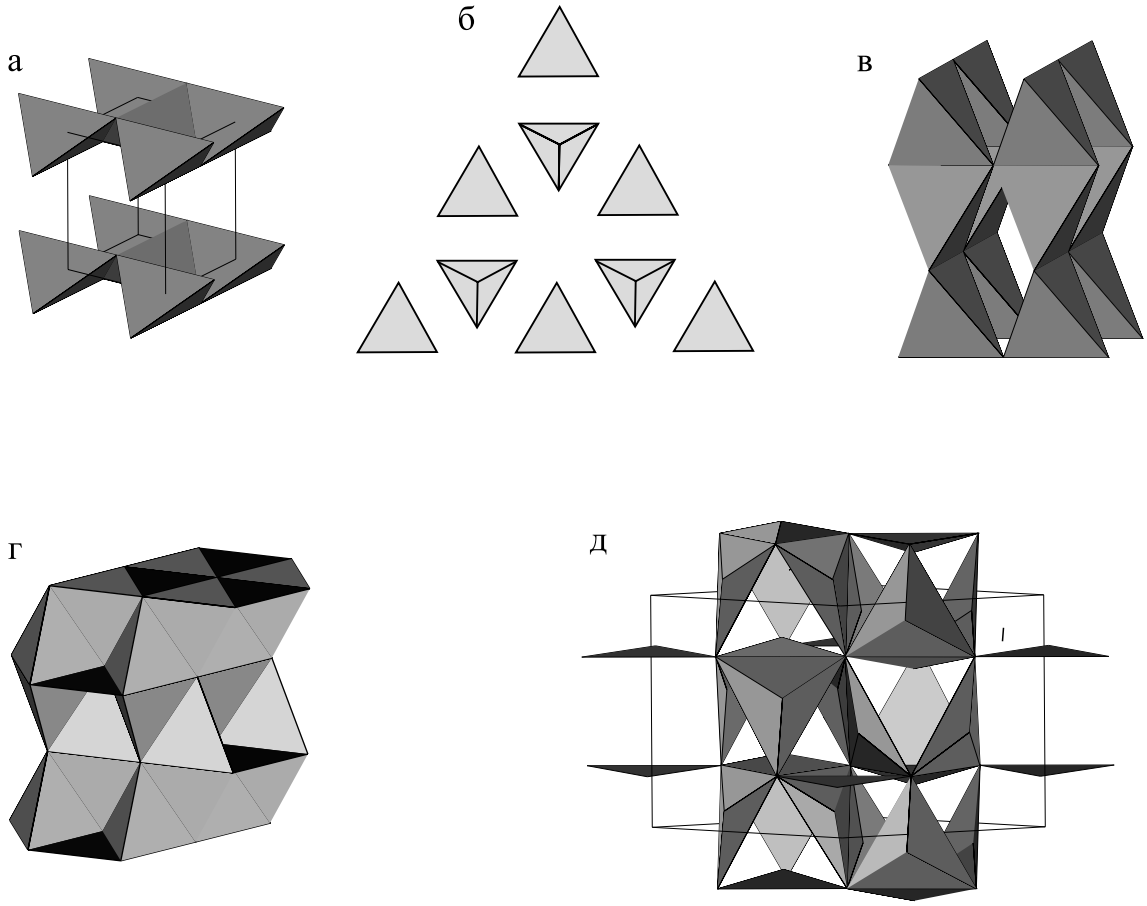

Рис. 8. Тетраэдрические и тригональные мотивы в структурах: а – LiOH (глета), б – куприта, в – куперита, г – домейкита, д – Na_3As.

Fig. 8. Tetrahedral and trigonal motives in the structures of: а – LiOH (litharge), б – cuprite, в – cooperite, г – domykite, д – Na_3As.

лохимическую эффективность для описания химических соединений одновалентных меди и ртути, двухвалентных ртути, свинца, олова, цинка и ряда других элементов. В монографии (Кривовичев, Филатов, 2001) был проведен весьма подробный анализ случаев, в которых выделение именно анион-центрированных группировок является более обоснованным, чем стандартный катион-центрированный подход, именно:

1. Анионы, способные образовывать жесткие группировки с катионами являются мелкими, малополяризуемыми и обладают высокими величинами электроотрицательности.

2. В качестве анион-центрированных полиэдров выступают лишь тетраэдры XA_4.

3. Катионы в таких тетраэдрах образовывают A-X связи с валентным усилием $\nu = V(X)/4$, где V(X) – валентность аниона X.

4. В анион-центрированных кристаллических структурах часто присутствуют несколько сортов анионов X1, X2, X3; при этом в анион-центрированном тетраэдре $X1A_4$ содержатся связи A-X1, более прочные, чем связи A-X2, A-X3 и т. д.

В остальных случаях катион-центрированный подход является более оправданным, а концепция анион-центрированных полиэдров будет представлять собой лишь определенный “геометрический изыск”, даже если отношение числа катионов к числу анионов в формуле больше или равно единице.

Абсолютно не претендуя в рамках настоящей публикации на систематику исключительно изящной и многообразной топологии комплексов анион-центрированных тетраэдров, приведем лишь несколько примеров, дополняющих многообразие рассматриваемых тетраэдрических мотивов.

Структура глета (или литаргита) PbO является антиизоструктурной к уже рассмотренной выше структуре LiOH (см. рис. 8а). Структуру куприта Cu_2O можно представить как переслаивание антишпинелевых слоев тетраэдров OCu_4 различной ориентации при допущении, что по зако-

ну плотнейшей упаковки располагаются атомы меди (рис. 8б). Структура куперита в анионоцентрированном аспекте представляет собой реберно-связанные колонки тетраэдров [SPt_4], соединяющиеся между собой по вершинам (рис. 8в).

ТРИГОНАЛЬНЫЕ МОТИВЫ В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ

Тригональные мотивы наименее популярны в структурах, построенных на основе ПУ по причине исключительно малого количества катионов, удовлетворяющих по размерным характеристикам тригональным пустотам. На каждый атом ПУ приходится восемь тригональных пустот, являющихся гранями тетраэдров и октаэдров. Но если в КПУ все тригональные пустоты симметрийно эквивалентны, то в ГПУ они представлены двумя неэквивалентными группами: две пустоты горизонтальны и обладают симметрией $3m$, то остальные шесть наклонны и их симметрия ниже (m). В большинстве случаев заполняются более высокосимметричные тригональные пустоты. Например, в рассмотренном выше СТ кальцита $CaCO_3$ заполнена 1/6 часть горизонтальных пустот, тогда как наклонные тригональные пустоты остаются вакантными. Только горизонтальные тригональные пустоты заполняются также в структуре BCl_3, β-халькозине Cu_2S и в ряде других структур.

В качестве примера заполнения наклонных тригональных пустот можно привести структуру α-халькозина Cu_2S, а также домейкита Cu_3As, в которой атомы мышьяка образуют двухслойную ПУ, а медь занимает октаэдрические и часть наклонных тригональных пустот, хотя атомы меди немного “выходят” из плоскости треугольника. Поэтому структуру домейкита можно альтернативно описать как ПУ с полным заполнением тетраэдрических и октаэдрических пустот, в которой “тетраэдрические” атомы меди смещены из центра тетраэдров в сторону их граней (рис. 8г). Таким образом, в этой структуре практически реализуется редчайший случай объединения двух тетраэдров по общей грани, что невозможно в кислородных ПУ из-за сильного электростатического отталкивания.

Сходный мотив реализуется в структуре арсенида натрия Na_3As, в которой атомы мышьяка располагаются по закону двухслойной ПУ; в этом случае часть атомов натрия локализуется в позициях всех тетраэдрических пустот этой ПУ. Дополнительные атомы натрия занимают не октаэдрические пустоты, как в домейките, а тригональные (являющиеся общими для двух пустых октаэдров ПУ) (рис. 8д). Безусловно, из-за близости радиусов Na и As в данном случае можно говорить лишь о размещении атомов в пространстве по закону ПУ, но никак не о ее реальном присутствии в этой кристаллической структуре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Все вышеперечисленные примеры показывают, что концепция ПУ разнообразных анионов является исключительно плодотворной как при описании известных кристаллических структур, так и при прототипировании новых вероятных структурных мотивов. Стремление химических соединений к образованию плотноупакованных мотивов на основе гомогенных ПУ для многочисленных стехиометрических соотношений, в сочетании с принципом минимальной диссимметризации, приводит к некоторому визуальному эффекту огромного многообразия топологических мотивов. Тем не менее, анализ представленных в работе многочисленных вариантов формирования кристаллических структур позволяет сформулировать следующие выводы и обобщения:

1. Многообразие полиэдрических мотивов определяется большим числом сочетаний различных по размерам и свойствам химических элементов, обеспечивающим для них в каждом конкретном случае минимум энергии межатомного взаимодействия. Заметим, что даже в этом случае направленное воздействие пятого правила Полинга на массив возможных комбинаций структурных фрагментов исключительно велико – при его отсутствии возможное число сочетаний нескольких элементов Периодической Системы дало бы цифру с огромным числом нулей.

2. На пятое правило Полинга накладывается совместное действие остальных 4-х правил, в первую очередь, правил электростатического и валентного баланса, также ограничивающее число допустимых топологических мотивов.

3. Сравнивая полиэдрические массивы между собой можно заметить, что октаэдрические мотивы, в целом, стараются подчиняться более “жестким группировкам” в кристаллических структурах; их топология часто также определяется разнообразными прекурсорами, роль которых иногда играют крупные атомы и ионы, искажающие геометрию ПУ.

Таким образом, лимитированное правилом парсимонии разнообразие минералогического мира проявляется именно в характере заполнения пустот различными катионами, что и зафиксировано в образной цитате Н.В. Белова, послужившей эпиграфом к настоящей работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Белов Н.В. (1947) Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 237 с.

Белов Н.В. (1976) Очерки по структурной минералогии. М.: Недра, 344 с.

Борисов С.В., Подберезская Н.В. (1984) Стабильные катионные каркасы в структурах фторидов и оксидов. Новосибирск: Наука, 65 с.

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

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: электронное издание сетевого распространения. М.: КДУ, Добросвет, 494 с.

Кривовичев С.В., Филатов С.К. (2001) Кристаллохимия минералов и неорганических соединений с комплексами анионоцентрированных тетраэдров. СПб.: СПбГУ, 200 с.

Урусов В.С., Еремин Н.Н. (2010) Кристаллохимия. Краткий курс. М.: Изд-во МГУ, 256 с.

Урусов В.С. (2013) Симметрия-диссимметрия в эволюции мира: от рождения вселенной до развития жизни на Земле. М.: Либроком, 226 с.

Уэллс А. (1987) Структурная неорганическая химия. Т. 1. М.: Мир, 408 с.

Abe H., Satoh A., Nishida K. et al. (2006) Electrochemical immobilization of Cs in single-crystalline Synroc. *J. Solid State Chem.*, **179**, 1521-1524. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.02.005

Iskrina A.V., Bobrov A.V., Spivak A.V. (2022) Post-spinel phases in the Earth's mantle. *Geochem. Int.*, **60**, 311-324. https://doi.org/10.1134/S0016702922040024

Hawthorne F.C. (2006) Landmark papers: Structure topology. Mineralogical society of Great Britain and Ireland, 301 p.

Lima-de-Faria J. (2012) The close packing in the classification of minerals. *Eur. J. Miner.*, **24**, 163-169. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2011/0023-2159

Ma J., Fang Z., Yang X. et al. (2021) Investigating hollandite–perovskite composite ceramics as a potential waste form for immobilization of radioactive cesium and strontium. *J. Mater. Sci.*, **56**, 9644-9654. https://doi.org/10.1007/s10853-021-05886-2

Pauling L. (1929) The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**(4), 1010-1026.

Pierce J.W., Goodenough J.B. (1972) Structure of orthorhombic $V_{0.95}Cr_{0.05}O_2$. *Phys. Rev.*, **B5**, 4104-4111.

Tamada O., Yamamoto N. (1986) The crystal structure of a new manganese dioxide ($Rb_{0.27}MnO_2$) with a giant tunnel. *Mineral. J.*, **13**(3), 130-140. https://doi.org/10.2465/minerj.13.130

REFERENCES

Abe H., Satoh A., Nishida K. et al. (2006) Electrochemical immobilization of Cs in single-crystalline Synroc. *J. Solid State Chem.*, **179**, 1521-1524. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2006.02.005

Belov N.V. (1947) The structure of ionic crystals and metallic phases. Moscow, AN USSR, 237 p. (In Russ.)

Belov N.V. (1976) Essays on structural mineralogy. Moscow, Nedra Publ., 344 p. (In Russ.)

Borisov C.B., Podberezskaya N.V. (1984) Stable cationic frameworks in structures of fluorides and oxides. Novosibirsk, Nauka Publ., 65 p. (In Russ.)

Eremin N.N., Gurbanova O.A., Podobrazhnykh A.D., Ionidis N.A., Shvanskaya L.V., Eremina T.A. (2024) The most important 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

Eremin N.N., Eremina T.A. (2018) Inorganic crystal chemistry. B. 1. Moscow, KDU, 394 p. (In Russ.)

Eremin N.N., Eremina T.A., Marchenko E.I. (2020) Structural chemistry and crystal chemistry: Electronic edition of network distribution. Moscow, KDU, Dobrosvet Publ., 494 p. (In Russ.)

Iskrina A.V., Bobrov A.V., Spivak A.V. (2022) Post-spinel phases in the Earth's mantle. *Geochem. Int.*, **60**, 311-324. https://doi.org/10.1134/S0016702922040024

Hawthorne F.C. (2006) Landmark papers: Structure topology. Mineralogical society of Great Britain and Ireland, 301 p.

Krivovichev S.V., Filatov S.K. (2001) Crystal chemistry of minerals and inorganic compounds with complexes of anion-centered tetrahedra. St.Petersburg, SPSU, 200 p. (In Russ.)

Lima-de-Faria J. (2012) The close packing in the classification of minerals. *Eur. J. Miner.*, **24**, 163-169. https://doi.org/10.1127/0935-1221/2011/0023-2159

Ma J., Fang Z., Yang X. et al. (2021) Investigating hollandite–perovskite composite ceramics as a potential waste form for immobilization of radioactive cesium and strontium. *J. Mater. Sci.*, **56**, 9644-9654. https://doi.org/10.1007/s10853-021-05886-2

Pauling L. (1929) The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Amer. Chem. Soc.*, **51**(4), 1010-1026.

Pierce J.W., Goodenough J.B. (1972) Structure of orthorhombic $V_{0.95}Cr_{0.05}O_2$. *Phys. Rev.*, **B5**, 4104-4111.

Tamada O., Yamamoto N. (1986) The crystal structure of a new manganese dioxide ($Rb_{0.27}MnO_2$) with a giant tunnel. *Mineral. J.*, **13**(3), 130-140. https://doi.org/10.2465/minerj.13.130

Urusov V.S., Eremin N.N. (2010) Crystal chemistry. A short course. Moscow, MSU Publ., 256 p. (In Russ.)

Urusov V.S. (2013) Symmetry-dissymmetry in the evolution of the world: From the birth of the universe to the development of life on Earth. Moscow, Librocom Publ., 226 p. (In Russ.)

Wells A. (1987) Structural inorganic Chemistry. V. 1. Moscow, Mir Publ., 408 p. (In Russ.)

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

УДК 549.65 DOI: 10.24930/1681-9004-2025-25-2-212-220

Псевдосимметрия и особенности катионного упорядочения в гетерофиллосиликатах. 1. Уточнение кристаллической структуры шюллерита $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$

Г. С. Ильин[1], Н. В. Чуканов[2], Р. К. Расцветаева[3], С. М. Аксенов[1]

[1]*Федеральный исследовательский центр "Кольский научный центр Российской академии наук", 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 10а, e-mail: aks.crys@gmail.com*
[2]*ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, г. Черноголовка, пр-т Академика Семенова, 1*
[3]*НИЦ Курчатовский институт, 123182, г. Москва, пл. Академика Курчатова, 1*

Поступила в редакцию 12.02.2025 г., принята к печати 04.03.2025 г.

Объект исследования. На данный момент симметрия шюллерита и выбор пространственной группы (пр. гр.) в его структуре являются дискуссионными. В данной работе выполнено повторное изучение голотипного образца шюллерита. *Материалы и методы*. Минерал шюллерит найден в базальтовом карьере Лёлай (вулканический район Айфель, Германия). Кристаллическая структура образца изучена методом рентгеноструктурного анализа. *Результаты*. Нами уточнена кристаллическая структура шюллерита в рамках двух пр. гр. – ацентричной $P1$ и центросимметричной $P\bar{1}$ с использованием массивов данных для 2496 и 1683 независимых отражений с $I > 3\sigma(I)$ соответственно. Итоговые значения R-фактора составили 4.42% в пр. гр. $P1$ и 4.51% в пр. гр. $P\bar{1}$. Параметры триклинной элементарной ячейки: a = 5.4055(3), b = 7.0558(3), c = 10.1945(6) Å, α = 99.838(4), β = 99.715(5), γ = 90.065(4)°, V = 377.43(4) Å^3. Идеализированная формула – $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$. *Выводы*. Ацентричная пр. гр. $P1$ предлагается в качестве более подходящей для описания структуры шюллерита, так как позволяет выявить больше существующих различий в заселенностях позиций и длинах связей катион–анион в *HOH*-модулях.

Ключевые слова: *псевдосимметрия, катионное упорядочение, шюллерит, лампрофиллит, гетерофиллосиликаты*

Источник финансирования

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-77-10065-П (рентгеноструктурный анализ и уточнение кристаллических структур). Сбор материала для исследований в карьере Лёлай и определение химического состава шюллерита выполнены в соответствии с темой государственного задания, номер государственной регистрации 124013100858-3. Кристаллохимический анализ структуры шюллерита выполнен частично в рамках государственного задания НИЦ "Курчатовский институт"

Pseudosymmetry and cation ordering in heterophyllosilicates. 1. Refinement of the crystal structure of schüllerite $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$

Grigory S. Ilyin[1], Nikita V. Chukanov[2], Ramiza K. Rastsvetaeva[3], Sergey M. Aksenov[1]

[1]*Federal Research Center "Kola Science Center RAS", 10a Fersman st., Apatity 184209, Russia, e-mail: aks.crys@gmail.com*
[2]*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, RAS, 1 Academician Semenov av., Chernogolovka 142432, Russia*
[3]*NRC Kurchatov Institute, 1 Academician Kurchatov sq., Moscow 123182, Russia*

Received 12.02.2025, accepted 04.03.2025

Research subject. Currently, the symmetry of schüllerite and the choice of space group (sp. gr.) in its structure are subjects of debate. In this work, a re-examination of the holotype sample of schüllerite was conducted. *Materials and Methods*. The mineral schüllerite was found in the Löhley basalt quarry (Eifel volcanic area, Germany). The crystal structure was studied using single-crystal X-ray analysis. *Results*. We refined the crystal structure of schüllerite within two space groups –

Для цитирования: Ильин Г.С., Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. (2025) Псевдосимметрия и особенности катионного упорядочения в гетерофиллосиликатах. 1. Уточнение кристаллической структуры шюллерита $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$. *Литосфера*, **25**(2), 212-220. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-212-220. EDN: YVUQHF

For citation: Ilyin G.S., Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M. (2025) Pseudosymmetry and cation ordering in heterophyllosilicates. 1. Refinement of the crystal structure of schüllerite $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 212-220. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-212-220. EDN: YVUQHF

© Г.С. Ильин, Н.В. Чуканов, Р.К. Расцветаева, С.М. Аксенов, 2025

acentric $P1$ and centrosymmetric $P\bar{1}$ using data sets for 2496 and 1683 independent reflections with $I > 3\sigma(I)$, respectively. The final R-factor values were 4.42% in sp. gr. $P1$ and 4.51% in sp. gr. $P\bar{1}$. The parameters of the triclinic unit cell are: a = 5.4055(3) Å, b = 7.0558(3) Å, c = 10.1945(6) Å, α = 99.838(4)°, β = 99.715(5)°, γ = 90.065(4)°, V = 377.43(4) Å^3. The idealized formula is $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$. *Conclusions*. The acentric space group $P1$ is proposed as more suitable for describing the structure of schüllerite, as it allows for the identification of more existing differences in site occupancies and cation-anion bond lengths in *HOH* modules.

Keywords: *pseudosymmetry, cationic ordering, schüllerite, lamprophyllite, heterophyllosilicates*

Funding information

This work supported by the Russian Science Foundation, grant No. 20-77-10065-П (X-ray structural analysis and refinement of crystal structures). The collection of material for research in the Löhley quarry and the determination of the chemical composition of schüllerite were performed in accordance with the State Assignment theme, state registration number 124013100858-3. The crystal-chemical analysis of the schüllerite structure was partially performed within the framework of the state assignment of the Kurchatov Institute National Research Center

ВВЕДЕНИЕ

Явление псевдосимметрии достаточно широко распространено среди природных и синтетических соединений (Zorky, 1996; Чупрунов, 2015) и тесно связано с двойникованием (Nespolo, Ferraris, 2004; Stoger et al., 2016), модулированными фазами (de Wolff, 1974), доменным строением в сегнетоэлектриках (Shi et al., 2016), а также фазовыми переходами типа порядок-беспорядок (Christy, 1995). Проблема изучения псевдосимметричных кристаллических структур во многом связана с рядом особенностей рентгеноструктурного анализа, поскольку связь дифракционной картины с пространственной группой кристалла не всегда однозначна, что обусловлено, в частности, законом Фриделя – равенством интенсивностей отражений $I(hkl)$ и $I(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$ (Friedel, 1913). В этой связи, в настоящее время в основе анализа псевдосимметрии лежит теория групп, в том числе соотношение группа-надгруппа, которая позволяет анализировать минимальные искажения кристаллических структур (Capillas et al., 2005, 2011), а также особенности распределения электронной плотности (Capillas et al., 2005; Nelyubina et al., 2010; Чупрунов, 2015).

Для минералов и неорганических соединений сложного состава псевдосимметрия часто связана с неоднородностью химического состава, вызывающей особенности распределения катионов по позициям структуры или локализацию микропримесей (Белоконева и др., 1990, 1997a, 1997b, 1998; Thomas et al., 1992; Каткова и др., 1998; Xu et al., 2023), что может приводить к локальным понижениям симметрии. Для однозначного вывода о понижении симметрии или наличии псевдосимметрии необходимо привлечение тонких методов (например, установление оптических аномалий (Пунин, Штукенберг, 2004)), а в случае рентгеноструктурного анализа предполагается уточнение кристаллических структур в рамках нескольких пр. гр., что позволяет анализировать особенности распределения катионов по позициям (Stachowicz et al., 2019; Аксенов и др., 2024; Зарубина и др., 2024).

Псевдосимметрия также может быть связана с модулярным строением и политипией, что также характерно и для OD-структур (Nespolo et al., 2012; Аксенов и др., 2023). Для минералов класса гетерофиллосиликатов, относящихся к структурному семейству бафертисита (Расцветаева, Аксенов, 2011; Sokolova, Cámara, 2012) типично модулярное строение, политипия и OD-структуры (Белоконева и др., 2015; Аксенов и др., 2023), а связь структурных особенностей, характера двойникования и политипии с псевдосимметрией была детально рассмотрена на примере минерала цзиньшацзянита $BaNaFe_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F$ (Jin et al., 2018). Особенности строения и симметрии гетерофиллосиликатов положены в основу номенклатуры данного семейства (Rastsvetaeva et al., 2016; Aksenov et al., 2021).

Минерал шюллерит $Ba_2NaMnFe^{2+}Fe^{3+}Ti_2(Si_2O_7)_2O_2F_2$ был впервые найден в базальтовом карьере Лёлай (вулканический район Айфель, Германия) (Чуканов и др., 2011; Расцветаева и др., 2011) и по современной классификации входит в группу мурманита надгруппы сейдозерита (Sokolova, Cámara, 2012). Основу его кристаллической структуры составляет трехслойный *HOH*-модуль, где *O* – октаэдрический слой из реберно-связанных $M\varphi_6$-октаэдров (φ = O, OH, F), а *H* – гетерополиэдрический слой, состоящий из тетраэдров SiO_4 и TiO_5-пятивершинников. Параметры триклинной элементарной ячейки первоначально изученного образца: a = 5.4027(1), b = 7.066(4), c = 10.2178(1) Å, α = 99.816(1), β = 99.624(1), γ = 90.084(1)°, V = = 378.75(2) Å^3, а симметрия описывалась ацентричной пр. гр. $P1$ (Чуканов и др., 2011; Расцветаева и др., 2011). Дальнейшие исследования высокожелезистого аналога шюллерита, найденного в карьере Каленберг (вулканический район Айфель, Герма-

ния) в составе поздней пневматолитовой ассоциации, связанной с щелочным базальтом, подтвердили ацентричность кристаллической структуры (пр. гр. *P*1) за счет упорядочения катионов по октаэдрическим *M*-позициям; параметры элементарной ячейки: a = 5.4061(1), b = 7.0416(6), c = 10.2077(7) Å, α = 99.86(1), β = 99.78, γ = 89.98(1)°, V = 377.1(1) Å^3 (Расцветаева и др., 2014). Однако изучение кристаллической структуры минерала, близкого по составу к шюллериту, но являющегося его Mg-аналогом, с параметрами элементарной ячейки: a = = 5.396(1), b = 7.071(1), c = 10.226(2) Å, α = 99.73(3), β = 99.55(3), γ = 90.09(3)°, V = 379.1(2) Å^3, показало возможное наличие центра симметрии и пр. гр. $P\bar{1}$ (Sokolova et al., 2013).

В связи с неоднозначностью выбора симметрии нами был повторно изучен голотипный образец шюллерита и уточнена его кристаллическая структура в рамках двух пр. гр. – ацентричной *P*1 и центросимметричной $P\bar{1}$.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Химический состав шюллерита изучен методом локального рентгеноспектрального анализа на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega II XMU с рентгеновским энергодисперсионным спектрометром INCAx-sight. С помощью рентгеновского волнового спектрометра INCA 700 была определена средняя степень окисления железа, равная 2.7. Эмпирическая формула, рассчитанная на 18 атомов O + F с учетом валентности железа и условия баланса зарядов имеет вид (Z = 1): $(Ba_{1.68}Sr_{0.18}K_{0.11}Na_{1.05}Ca_{0.43}Mn_{0.47}Mg_{0.88}Fe^{2+}_{0.44}Fe^{3+}_{1.02}Ti_{1.28}Nb_{0.17}Al_{0.24})_{\Sigma 7.95}Si_{3.98}O_{16.98}F_{1.02}$. Идеализированная формула, выведенная с учетом структурных данных – $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$ (Чуканов и др., 2011).

Повторные рентгеноструктурные исследования голотипного шюллерита выполнены на монокристальном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (Mo*K*α-излучение). Параметры триклинной элементарной ячейки–(a = 5.4055(3), b = 7.0558(3), c = 10.1945(6) Å, α = 99.838(4), β = = 99.715(5), γ = 90.065(4)°, V = 377.43(4) Å^3) близки к полученным ранее (Чуканов и др., 2011; Расцветаева и др., 2011).

Поскольку, как было отмечено выше, симметрия шюллерита и выбор пр. гр. его структуры являются дискуссионными (Расцветаева и др., 2011, 2014; Sokolova et al., 2013) и связаны, в первую очередь, с характером катионного упорядочения в октаэдрических *M*-позициях *HOH*-модуля, в данной работе кристаллическая структура шюллерита уточнена в рамках двух пр. гр. *P*1 и $P\bar{1}$, которые не могут быть различимы напрямую из дифракционных данных. Из-за сложного химического состава и большого числа структурных позиций распределение катионов проводилось на основе кристаллохимических критериев (средние расстояния катион-анион), а также с учетом рассеивающей способности каждой позиции (Hawthorne et al., 1995). Все расчеты выполнены с использованием программы JANA2006 (Petříček et al., 2014). Основные кристаллографические характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения приведены в табл. 1.

Окончательные координаты атомов, заселенности и параметры атомных смещений приведены в табл. 2 и 3, а основные межатомные расстояния – в табл. 4. Итоговые структурные данные депонированы в Кембриджский банк данных (CCDC 2413302 и 2413303).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для модели, уточненной в рамках пр. гр. *P*1, кристаллохимическая формула шюллерита (“шюллерит-*P*1”) имеет вид (Z = 1): $^{A}(Ba_{0.84}Sr_{0.07}K_{0.05}\square_{0.04})$ $^{A'}(Ba_{0.81}Sr_{0.08}K_{0.05}\square_{0.06})$ $[^{M1}(Na_{0.42}Mn_{0.38}Ca_{0.17}Fe^{2+}_{0.03})$ $^{M1'}(Na_{0.63}Mn_{0.12}Ca_{0.23}Fe^{2+}_{0.02})$ $^{M2}(Mg_{0.43}Fe^{3+}_{0.37}Fe^{2+}_{0.2})$ $^{M2'}(Mg_{0.47}Fe^{3+}_{0.33}Fe^{2+}_{0.2})$ $(O,F)_2]$ $[^{L}(Ti_{0.75}Nb_{0.16}Fe^{3+}_{0.05}Al_{0.04})$ $^{L'}(Ti_{0.55}Fe^{3+}_{0.25}Al_{0.16}Nb_{0.04})$ O_2 $(Si_2O_7)_2]$, где квадратными скобками выделены основные ключевые фрагменты структуры – центральный октаэдрический *O*-слой и внешние гетерополиэдрические *H*-сетки (рис. 1а).

В кристаллической структуре “шюллерита-*P*1” в центральном октаэдрическом слое *HOH*-модуля (рис. 2а) *M*1-позиция, характеризующаяся наибольшим средним расстоянием катион-анион (<*M*1–O> = 2.281 Å), заселена атомами натрия (0.42 атома на формульную единицу, а.ф.), марганца (0.38 а.ф.), кальция (0.17 а.ф.) и двухвалентного железа (0.03 а.ф.). *M*1’-позиция со средним расстоянием катион-анион <*M*1’–O> = 2.279 Å заселена преимущественно атомами натрия (0.63 а.ф.), а также, по аналогии с позицией *M*1, содержит марганец (0.12 а.ф.), кальций (0.23 а.ф.) и двухвалентное железо (0.02 а.ф.). *M*2- и *M*2’ позиции приняты заселенными атомами магния, трехвалентного и двухвалентного железа (0.43 а.ф. магния, 0.37 а.ф. трехвалентного и 0.2 а.ф. двухвалентного железа в *M*2-позиции и 0.47 а.ф. магния, 0.33 а.ф. трехвалентного и 0.2 а.ф. двухвалентного железа в *M*2’-позиции). Средние значения расстояний катион-анион в $M\varphi_6$-октаэдрах (где φ = O, F) соответствуют последовательности: *M*1 > *M*1’ > *M*2’ > *M*2 (2.281 Å > 2.279 Å > 2.197 Å > 2.161 Å, соответственно).

В *L*- и *L*’-позициях внешних *H*-сеток *HOH*-модуля, помимо преобладающего титана, установлено также присутствие ниобия, трехвалентного железа и алюминия (0.75 а.ф. титана, 0.16 а.ф. ниобия, 0.05 а.ф. трехвалентного железа и 0.04 а.ф.

Таблица 1. Кристаллоструктурные данные, характеристика эксперимента и результаты уточнения структуры шюллерита

Table 1. Crystal parameters, data collection and structure refinement details for schüllerite

Кристаллоструктурные данные		
Пр. гр.	$P1$	$P\bar{1}$
Структурная формула	$^{A}(Ba_{0.84}Sr_{0.07}K_{0.05}\square_{0.04})$ $^{A'}(Ba_{0.81}Sr_{0.08}K_{0.05}\square_{0.06})$ $^{M1}(Na_{0.42}Mn_{0.38}Ca_{0.17}Fe^{2+}_{0.03})$ $^{M1'}(Na_{0.63}Mn_{0.12}Ca_{0.23}Fe^{2+}_{0.02})$ $^{M2}(Mg_{0.43}Fe^{3+}_{0.37}Fe^{2+}_{0.2})$ $^{M2'}(Mg_{0.47}Fe^{3+}_{0.33}Fe^{2+}_{0.2})$ $(O,F)_2$ $^{L}(Ti_{0.75}Nb_{0.16}Fe^{3+}_{0.05}Al_{0.04})$ $^{L'}(Ti_{0.55}Fe^{3+}_{0.25}Al_{0.16}Nb_{0.04})O_2(Si_2O_7)_2$	$^{A}(Ba_{1.65}Sr_{0.15}K_{0.1}\square_{0.1})_2$ $^{M1}(Na_{1.05}Mn_{0.5}Ca_{0.4}Fe^{2+}_{0.05})_2$ $^{M2}(Mg_{0.9}Fe^{3+}_{0.7}Fe^{2+}_{0.4})$ $(O,F)_2$ $^{L}(Ti_{1.3}Fe^{3+}_{0.3}Al_{0.2}Nb_{0.2})_2O_2(Si_2O_7)_2$
Формульная масса (г)	903.7	
Температура (K)	297	
a (Å)	5.4055(3)	
b (Å)	7.0558(3)	
c (Å)	10.1945(6)	
α (°)	99.838(4)	
β (°)	99.715(5)	
γ (°)	90.065(4)	
V (Å^3)	377.43(4)	
Z	1	
D_x (г/см^3)	3.9759	
Размеры кристалла (мм)	0.25 × 0.19 × 0.07	
Форма кристалла	Зерно неправильной формы	
Характеристика эксперимента		
Дифрактометр	XtaLAB Synergy, Single source at home/near, HyPix (Hybrid Pixel Array Detector)	
Излучение; λ (Å)	MoK_α; 0.71073	
Коэффициент поглощения, μ (мм$^{-1}$)	8.006	
F (000)	421	
$\theta_{мин} - \theta_{макс}$ (°); пределы h, k, l	3.83–30.55; $-7 < h < 7$, $-9 < k < 9$, $-14 < l < 14$	
Общее число отражений	4413	
Число усредненных (N_2) / независимых (N_1) отражений	2632 / 2496	1758 / 1683
Критерий отбора отражений	$I > 3\sigma(I)$	
$R_{уср}$ (%) / R_σ	2.7 / 1.35	2.85 / 1.15
Результаты уточнения		
Метод уточнения	МНК по F	
Весовая схема	$1/(\sigma^2\|F\| + 0.0009F^2)$	
R_1 / wR_1, (%)	4.42 / 5.77	4.51 / 5.85
R_2 / wR_2, (%)	4.57 / 5.85	4.63 / 5.94
GOF	1.75	1.80
CCDC	2413302	2413303

Таблица 2. Координаты атомов, параметры атомных смещений и заселенность позиций для структурной модели шюллерита в пр. гр. $P1$

Table 2. Atomic coordinates, parameters of atomic displacements and occupancy of positions for the structural model of schüllerite for the sp. gr. $P1$

Позиция	x	y	z	e_{ref}	e_{calc}	Заселенность
A	0.30042(17)	0.53089(12)	0.85158(10)	49.74	50.65	$Ba_{0.84}Sr_{0.07}K_{0.05}\square_{0.04}$
A’	0.75666(17)	–0.00176(12)	0.71700(10)	48.57	49.35	$Ba_{0.81}Sr_{0.08}K_{0.05}\square_{0.06}$
Σ *A* + *A*’				98.32	100.00	$Ba_{1.65}Sr_{0.15}K_{0.1}\square_{0.1}$
L	0.7091(4)	0.4654(3)	0.57512(19)	25.11	24.88	$Ti_{0.75}Nb_{0.16}Fe^{3+}_{0.05}Al_{0.04}$
L’	0.3433(4)	0.0660(3)	0.9917(2)	22.28	22.32	$Ti_{0.55}Fe^{3+}_{0.25}Al_{0.16}Nb_{0.04}$
Σ *L* + *L*’				47.38	47.20	$Ti_{1.3}Fe^{3+}_{0.3}Al_{0.2}Nb_{0.2}$
*M*1	0.7746(5)	0.1415(4)	0.2873(3)	19.96	18.30	$Na_{0.42}Mn_{0.38}Ca_{0.17}Fe^{2+}_{0.03}$
*M*1’	0.2679(6)	0.3942(5)	1.2864(3)	16.07	15.05	$Na_{0.63}Mn_{0.12}Ca_{0.23}Fe^{2+}_{0.02}$
Σ *M*1 + *M*1’				36.03	33.35	$Na_{1.05}Mn_{0.5}Ca_{0.4}Fe^{2+}_{0.05}$
*M*2	–0.2383(6)	0.6465(5)	1.2893(3)	18.85	19.98	$Mg_{0.43}Fe^{3+}_{0.37}Fe^{2+}_{0.2}$
*M*2’	0.2832(6)	0.8861(4)	1.2842(3)	18.40	19.42	$Mg_{0.47}Fe^{3+}_{0.33}Fe^{2+}_{0.2}$
Σ *M*2 + *M*2’				37.25	39.40	$Mg_{0.9}Fe^{3+}_{0.7}Fe^{2+}_{0.4}$

Таблица 3. Координаты атомов, параметры атомных смещений и заселенность позиций для структурной модели шюллерита в пр. гр. $P\bar{1}$

Table 3. Atomic coordinates, parameters of atomic displacements and occupancy of positions for the structural model of schüllerite for the sp. gr. $P\bar{1}$

Позиция	*x*	*y*	*z*	e_{ref}	e_{calc}	Заселенность
A	0.44803(5)	0.55362(4)	0.96268(3)	98.69	100.00	$Ba_{1.65}Sr_{0.15}K_{0.1}\square_{0.1}$
L	0.40274(15)	0.01972(11)	0.82178(8)	47.60	47.20	$Ti_{1.3}Fe^{3+}_{0.3}Al_{0.2}Nb_{0.2}$
*M*1	–0.5271(2)	0.69383(16)	0.53055(11)	35.53	33.35	$Na_{1.05}Mn_{0.5}Ca_{0.4}Fe^{2+}_{0.05}$
*M*2	–0.5413(2)	0.20004(15)	0.53244(10)	39.03	39.40	$Mg_{0.9}Fe^{3+}_{0.7}Fe^{2+}_{0.4}$

Таблица 4. Средние расстояния катион-анион для структурных моделей шюллерита

Table 4. Average cation-anion distances for structural models of schüllerite

Расстояние	*P*1	$P\bar{1}$
A–O	2.8575	2.8689
A'–O	2.8790	–
L–O	1.9572	1.9320
L'–O	1.9083	–
*M*1–O	2.2809	2.2756
*M*1'–O	2.2799	–
*M*2–O	2.1612	2.1717
*M*2'–O	2.1971	–
Si1–O	1.6135	1.6290
Si1'–O	1.6350	–
Si2–O	1.6159	1.6278
Si2'–O	1.6380	–

алюминия в *L*-позиции и 0.55 а.ф. титана, 0.25 а.ф. трехвалентного железа, и 0.16 а.ф. алюминия и 0.04 а.ф. ниобия в *L*'-позиции).

В пространстве между соседними *HOH*-модулями в *A*- и *A*'-позициях преобладает барий, а его недостаток частично компенсируется стронцием и калием (0.84 а.ф. бария, 0.07 а.ф. стронция и 0.05 а.ф. калия в *A*-позиции и 0.81 а.ф. бария, 0.08 а.ф. стронция и 0.05 а.ф. калия в *A*'-позиции).

Для модели кристаллической структуры, уточненной в рамках пр. гр. $P\bar{1}$ ("шюллерит-$P\bar{1}$") (рис. 1б) происходит объединение позиций за счет действия центра симметрии. Это приводит к усреднению значений заселенности в позициях и размеров соответствующих полиэдров в *HOH*-модуле. Уточненная кристаллохимическая формула "шюллерит-$P\bar{1}$" в данном случае имеет вид ($Z = 1$): $^{A}(Ba_{0.825}Sr_{0.075}K_{0.05}\square_{0.05})_2$ $[^{M1}(Na_{0.525}Mn_{0.25}Ca_{0.2}Fe^{2+}_{0.025})$ $^{M2}(Mg_{0.45}Fe^{3+}_{035}Fe^{2+}_{0.2})$ $(O,F)]_2$ $[^{L}(Ti_{0.65}Fe^{3+}_{0.15}Al_{0.1}Nb_{0.1})$ $O(Si_2O_7)]_2$.

В центральном октаэдрическом слое *HOH*-модуля (рис. 2б) *M*1-позиция, характеризующаяся наибольшим средним расстоянием катион-анион (<*M*1–O> = 2.276 Å), заселена преимущественно атомами натрия (0.525 а.ф.), марганца

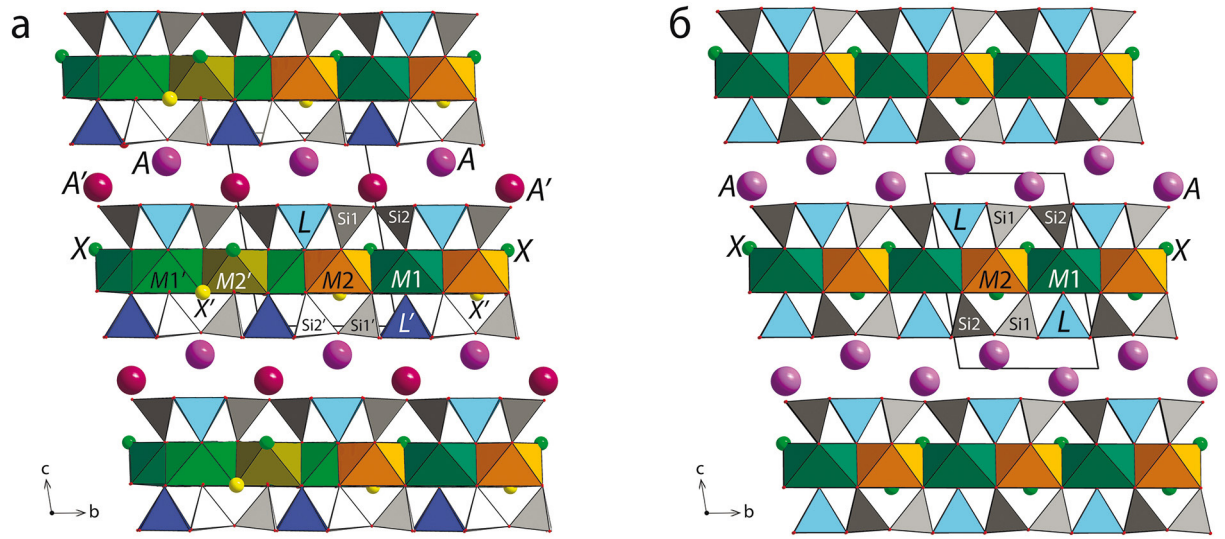

Рис. 1. Общий вид моделей кристаллических структур шюллерита, уточненных в рамках пр. гр. *P*1 (а) и $P\bar{1}$ (б).

Fig. 1. General view of models of schüllerite crystal structures, refined within the sp. gr. *P*1 (a) and $P\bar{1}$ (б).

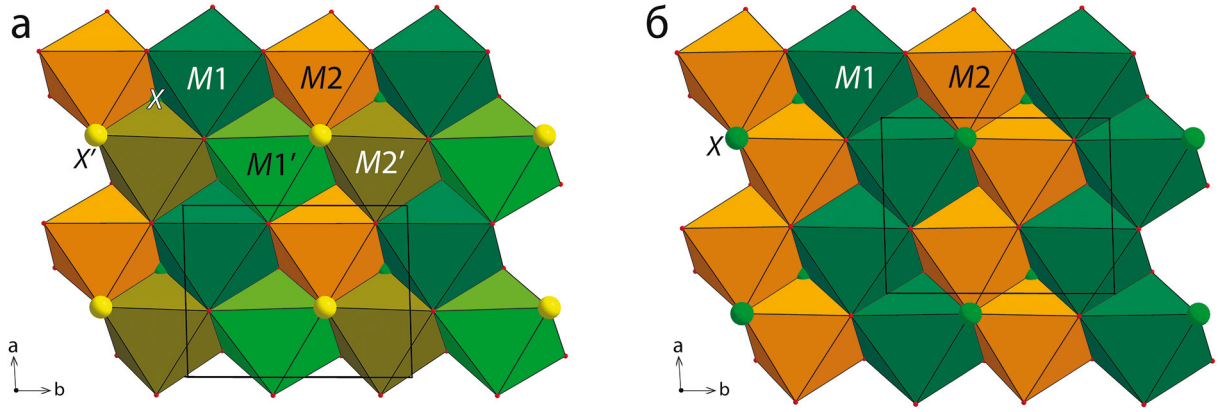

Рис. 2. Особенности строения октаэдрического О-слоя в моделях кристаллических структур шюллерита, уточненных в рамках пр. гр. $P1$ (а) и $P\bar{1}$ (б).

Fig. 2. Features of the structure of the octahedral O-layer in models of crystal structures of schüllerite, refined within the sp. gr. $P1$ (a) and $P\bar{1}$ (б).

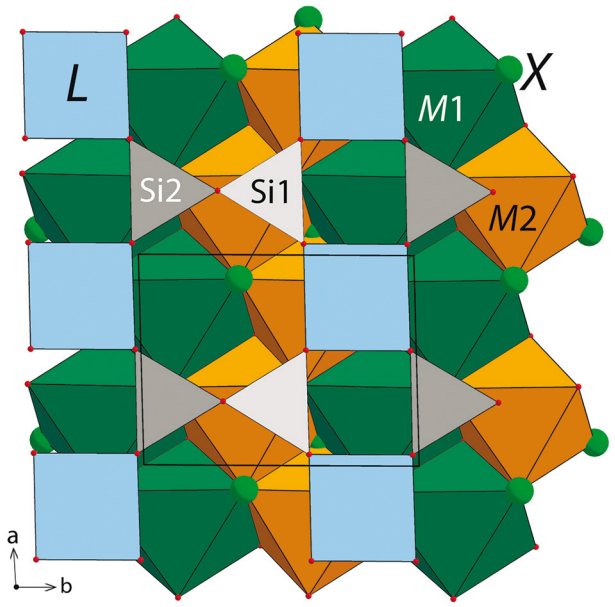

Рис. 3. Особенности строения трехслойного *HOH*-модуля в модели кристаллической структуры “шюллерит-$P\bar{1}$”.

Fig. 3. Features of the structure of a three-layer *HOH* module in the crystal structure of schüllerite, refined within the sp. gr. $P\bar{1}$.

(0.25 а.ф.), кальция (0.2 а.ф.) и двухвалентного железа (0.025 а.ф.). *M*2-позиция (<*M*2–O> = 2.172 Å) заселена атомами магния (0.45 а.ф), трехвалентного (0.35 а.ф) и двухвалентного железа (0.2 а.ф.). В *L*-позиции внешних *H*-сеток *HOH*-модуля (рис. 3) преобладает титан (0.65 а.ф), а также установлено присутствие трехвалентного железа (0.15 а.ф), алюминия (0.1 а.ф) и ниобия (0.1 а.ф). В *A*-позиции преобладает барий (0.825 а.ф), а его недостаток частично компенсируется стронцием (0.075 а.ф) и калием (0.05 а.ф).

Таким образом, сравнительный анализ показывает, что при выборе ацентричной пр. гр. $P1$ проявляются различия в заселенностях позиций, связанных псевдосимметрией, и, соответственно, в размерах катион-анионных расстояний, которые усредняются и становятся незаметными в рамках центросимметричной пр. гр. $P\bar{1}$. Эти различия касаются как упомянутых выше позиций, так и Si-тетраэдров. В частности, среднее расстояние <Si1–O> = 1.6135 Å, а для связанной псевдосимметрией позиции <Si1’–O> = 1.635 Å. Аналогичная картина наблюдается и для другой пары тетраэдров: расстояние <Si2–O> = 1.6159 Å, а <Si2’–O> = = 1.638 Å, в то время как в пр. гр. $P\bar{1}$ соответствующие расстояния <Si1–O> = 1.629 Å и <Si2–O> = = 1.6278 Å (см. табл. 3).

ВЫВОДЫ

Таким образом, на основе повторного изучения голотипного образца шюллерита можно заключить, что ацентричная пр. гр. $P1$ позволяет выявить больше существующих различий в заселенностях позиций и размерах связей катион-анион в *HOH*-модулях, по сравнению с моделью, уточненной в рамках центросимметричной пр. гр. $P\bar{1}$. Это позволяет более точно описывать структуру шюллерита, что находится в согласии с ранее опубликованными данными (Чуканов и др., 2011; Расцветаева и др., 2011).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аксенов С.М., Чаркин Д.О., Банару А.М., Банару Д.А., Волков С.Н., Дейнеко Д.В., Кузнецов А.Н., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Шкурский Б.Б., Ямнова Н.А. (2023) Модулярность, политипия и сложность кристаллических структур неорганических соединений (обзор). *Журнал структурной химии*, **64**(10), статья 117102, 1-238.

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.

Белоконева Е.Л., Топникова А.П., Аксенов С.М. (2015) Тополого-симметрийный закон строения природных титаносиликатных слюд и родственных им гетерофиллосиликатов на основе расширенной OD-теории, предсказание структур. *Кристаллография*, **60**(1), 5-20.

Белоконева Е.Л., Якубович О.В., Цирельсон В.Г., Урусов В.С. (1990) Уточненная кристаллическая структура $KFeFPO_4$-структурного аналога $KTiOPO_4$ // *Изв. АН СССР*: *Неорганические материалы*, **26**(3), 595-601.

Зарубина Е.С., Расцветаева Р.К., Русаков В.С., Николаев А.Г., Вагизов Ф.Г., Бахтин А.И., Варламов Д.А., Чуканов Н.В., Ананьев С.А., Аксенов С.М. (2024) Кристаллохимия минералов со шпинелевыми модулями: Новые данные о симметрии, структуре и особенностях распределения катионов в ташелгите $CaMgFe^{2+}Al_9O_{16}(OH)$. *Журнал структурной химии* (в печати).

Каткова М.Р., Белоконева Е.Л., Носов С.С., Чупрунов Е.В. (1998) О псевдосимметрии сегнетоэлектрических кристаллов в структурном типе КТР. *Вестник Нижегородского ун-та: Физика твердого тела*, (1), 59-62.

Пунин Ю.О., Штукенберг А.Г. (2004) Оптические аномалии в кристаллах. С.-Пб.: Наука, 263 с.

Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. (2011) Кристаллохимия силикатов с трехслойными *TOT*- и *HOH*-модулями слоистого, ленточного и смешанного типа. *Кристаллография*, **56**(6), 975-1000.

Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В. (2011) Кристаллическая структура шюллерита – нового минерала семейства гетерофиллосиликатов. *Докл. РАН*, **437**(4), 499-503.

Расцветаева Р.К., Аксенов С.М., Чуканов Н.В., Лыкова И.С., Верин И.А. (2014) Высокожелезистый шюллерит из Каленберга (Айфель, Германия): кристаллическая структура и взаимоотношения с минералами группы лампрофиллита. *Кристаллография*, **59**(6), 955-961.

Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Бритвин Н.С., Вирюс А.А., Белаковский Д.И, Пеков И.В., Аксенов С.М., Тернес Б. (2011) Шюллерит $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$ – новый минерал из вулканического района Айфель, Германия. *Записки РМО*, **140**(1), 67-75.

Чупрунов Е.В. (2015) Симметрия и псевдосимметрия кристаллов. Н. Новгород: Изд-во ННГУ им. Лобачевского, 658 с.

Aksenov S.M., Ryanskaya A.D., Shchapova Yu.V., Chukanov N.V., Vladykin N.V., Votyakov S.L., Rastsvetaeva R.K. (2021) Crystal chemistry of lamprophyllite-group minerals from the Murun alkaline complex (Russia) and pegmatites of Rocky Boy and Gordon Butte (USA): Single crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy study. *Acta Cryst. B*, **77**, 287-298.

Belokoneva E.L., David W.I.F., Forsyth J.B., Knight K.S. (1997a) 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. (1998) Structures and phase transitions of $PrBGeO_5$ in the temperature range 20-800 degrees C. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **10**, 9975-9989.

Belokoneva E.L., Knight K.S., David W.I.F, Mill B.V. (1997b) Structural phase transitions in germanate analogues of $KTiOPO_4$ investigated by high-resolution neutron powder diffraction. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **9**, 3833-3851.

Capillas C., Aroyo M.I., Perez-Mato J.M. (2005) Methods for pseudosymmetry evaluation: A comparison between the atomic displacements and electron density approaches. *Z. Kristallogr.*, **220**(8), 691-699. https://doi.org/10.1524/zkri.220.8.691.67076

Capillas C., Tasci E.S., de la Flor G., Orobengoa D., Perez-Mato J.M., Aroyo M.I. (2011) A new computer tool at the Bilbao Crystallographic Server to detect and characterize pseudosymmetry. *Z. Kristallogr.*, **226**(2), 186-196. https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1321

Christy A.G. (1995) Isosymmetric structural phase transitions: Phenomenology and examples. *Acta Cryst. B*, **51**(5), 753-757. https://doi.org/10.1107/s0108768195001728

de Wolff P.M. (1974) The Pseudo-Symmetry of modulated crystal structures. *Acta Cryst. A*, **30**(6), 777-785. https://doi.org/10.1107/s0567739474010710

Friedel G. (1913) Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons Röntgen. *Comptes Rendus*, **157**, 1533-1536.

Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R. (1995) Site populations in minerals: Terminology and presentation of results of crystal-structure refinement. *Canad. Mineral.*, **33**, 907-911.

Jin S., Xu H., Lee S., Fu P. (2018) Jinshajiangite: Structure, twinning and pseudosymmetry. *Acta Cryst. B*, **74**, 325-336.

Nelyubina Y.V., Antipin M.Y., Cherepanov I.A., Lyssenko K.A. (2010) Pseudosymmetry as viewed using charge density analysis. *Cryst. Eng. Comm.*, **12**(1), 77-81. https://doi.org/10.1039/b912147a

Nespolo M., Ferraris G. (2004) Applied geminography – symmetry analysis of twinned crystals and definition of twinning by reticular polyholohedry. *Acta Crystallogr. A*, **60**(1), 89-95. https://doi.org/10.1107/S0108767303025625

Nespolo M., Ozawa T., Kawasaki Y., Sugiyama K. (2012) Structural relation and pseudosymmetries in andorite homologous series. *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **107**, 226-243.

Petříček V., Dušek M., Palatinus L. (2014) Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.*, **229**(5), 345-352.

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M. (2016) The crystal chemistry of lamprophyllite-related minerals: A review. *Eur. J. Mineral.*, **28**, 915-930.

Shi P.-P., Tang Y.-Y., Li P.-F., Liao W.-Q., Wang Z.-X.,

Ye Q., Xiong R.-G. (2016) Symmetry breaking in molecular ferroelectrics. *Chem. Soc. Rev.*, **45**(14), 3811-3827. https://doi.org/10.1039/c5cs00308c

Sokolova E., Cámara F. (2017) The seidozerite supergroup of TS-block minerals: Nomenclature and classification, with change of the following names: rinkite to rinkite-(Ce), mosandrite to mosandrite-(Ce), hainite to hainite-(Y) and innelite-1T to innelite-1A. *Mineral. Mag.*, **81**(6), 1457-1484.

Sokolova E., Hawthorne F.C., Abdu Y.A. (2013) From structure topology to chemical composition. XV. Titanium silicates: Revision of the crystal structure and chemical formula of schüllerite, $Na_2Ba_2Mg_2Ti_2(Si_2O_7)_2O_2F_2$, from the Eifel volcanic region, Germany. *Canad. Mineral.*, **51**, 715-725.

Stachowicz M., Bagiński B., Welch M.D., Kartashov P.M., Macdonald R., Balcerzak J., Tyczkowski J., Woźniak K. (2019) 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. Mineral.*, **104**(4), 595-602.

Stoger B., Weil M., Murugesian S., Kirchner K. (2016) Pseudo-symmetry analysis to unravel the secrets of twins – a case study with four diverse examples. *Z. Kristallogr.*, **231**(10), 601-622. https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1950

Thomas P.A., Mayo S.C., Watts B.E. (1992) Crystal structures of $RbTiOAsO_4$, $KTiO(P_{0.58},As_{0.42})O_4$, $RbTiOPO_4$ and $(Rb_{0.465}K_{0.535})TiOPO_4$, and analysis of pseudosymmetry in crystals of the $KTiOPO_4$ family. *Acta Cryst. B*, **48**(4), 401-407. https://doi.org/10.1107/s0108768192002465

Xu H., Jin S., Lee S., Brown P.E. (2023) Cation ordering, twinning, and pseudo-symmetry in silicate garnet: The study of a birefringent garnet with orthorhombic structure. *Amer. Mineral.*, **108**(3), 572-583. https://doi.org/10.2138/am-2022-8455

Zorky P.M. (1996) Symmetry, pseudosymmetry and hypersymmetry of organic crystals. *J. Mol. Struct.*, **374**(1-3), 9-28.

REFERENCES

Aksenov S.M., Ryanskaya A.D., Shchapova Yu.V., Chukanov N.V., Vladykin N.V., Votyakov S.L., Rastsvetaeva R.K. (2021) Crystal chemistry of lamprophyllite-group minerals from the Murun alkaline complex (Russia) and pegmatites of Rocky Boy and Gordon Butte (USA): Single crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy study. *Acta Cryst. B*, **77**, 287-298.

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). *J. Struct. Chem.*, **64**(10), 1797-2028.

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.)

Belokoneva E.L., David W.I.F, Forsyth J.B., Knight K.S. (1997a) 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. (1998) Structures and phase transitions of $PrBGeO_5$ in the temperature range 20-800 degrees C. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **10**, 9975-9989.

Belokoneva E.L., Knight K.S., David W.I.F, Mill B.V. (1997b) Structural phase transitions in germanate analogues of $KTiOPO_4$ investigated by high-resolution neutron powder diffraction. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **9**, 3833-3851.

Belokoneva E.L., Topnikova A.P., Aksenov S.M. (2015) Topolology-symmetry law of structure of natural titanosilicate micas and related heterophyllosilicates based on the extended OD theory: Structure prediction. *Crystallogr. Rep.*, **60**(1), 5-20.

Belokoneva E.L., Yakubovich O.V., Tsirelson V.G., Urusov V.S. (1990) Refined crystal structure of $KFeFPO_4$-structural analogue of $KTiOPO_4$. *Izv. USSR Academy of Sciences*: *Inorganic Materials*, **26**(3), 595-601.

Capillas C., Aroyo M.I., Perez-Mato J.M. (2005) Methods for pseudosymmetry evaluation: A comparison between the atomic displacements and electron density approaches. *Z. Kristallogr.*, **220**(8), 691-699. https://doi.org/10.1524/zkri.220.8.691.67076

Capillas C., Tasci E.S., de la Flor G., Orobengoa D., Perez-Mato J.M., Aroyo M.I. (2011) A new computer tool at the Bilbao Crystallographic Server to detect and characterize pseudosymmetry. *Z. Kristallogr.*, **226**(2), 186-196. https://doi.org/10.1524/zkri.2011.1321

Christy A.G. (1995) Isosymmetric structural phase transitions: Phenomenology and examples. *Acta Cryst. B*, **51**(5), 753-757. https://doi.org/10.1107/s0108768195001728

Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Britvin S.N., Virus A.A., Belakovskiy D.I., Pekov I.V., Ternes B. (2011) Schüllerite, $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$, a new mineral species from the Eifel volcanic district, Germany. *Geol. Ore Depos.*, **53**(8), 767-774.

Chuprunov E.V. (2015) Symmetry and pseudosymmetry of crystals. N. Novgorod, Lobachevsky State University, 658 p. (In Russ.)

de Wolff P.M. (1974) The Pseudo-Symmetry of modulated crystal structures. *Acta Cryst. A*, **30**(6), 777-785. https://doi.org/10.1107/s0567739474010710

Friedel G. (1913) Sur les symétries cristallines que peut révéler la diffraction des rayons Röntgen. *Comptes Rendus*, **157**, 1533-1536.

Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R. (1995) Site populations in minerals: Terminology and presentation of results of crystal-structure refinement. *Canad. Mineral.*, **33**, 907-911.

Jin S., Xu H., Lee S., Fu P. (2018) Jinshajiangite: Structure, twinning and pseudosymmetry. *Acta Cryst. B*, **74**, 325-336.

Katkova M.R., Belokoneva E.L., Nosov S.S., Chuprunov E.V. (1998) On the pseudosymmetry of ferroelectric crystals in the KTP structural type. *Bulletin of the Nizhny Novgorod University*: *Solid State Physics*, (1), 59-62.

Nelyubina Y.V., Antipin M.Y., Cherepanov I.A., Lyssenko K.A. (2010) Pseudosymmetry as viewed using charge density analysis. *Cryst. Eng. Comm.*, **12**(1), 77-81. https://doi.org/10.1039/b912147a

Nespolo M., Ferraris G. (2004) Applied geminography – symmetry analysis of twinned crystals and defi-

nition of twinning by reticular polyholohedry. *Acta Crystallogr. A*, **60**(1), 89-95. https://doi.org/10.1107/S0108767303025625

Nespolo M., Ozawa T., Kawasaki Y., Sugiyama K. (2012) Structural relation and pseudosymmetries in andorite homologous series. *J. Mineral. Petrol. Sci.*, **107**, 226-243.

Petříček V., Dušek M., Palatinus L. (2014) Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.*, **229**(5), 345-352.

Punin Yu.O., Shtukenberg A.G. (2004) Optical anomalies in crystals. St.Petersburg, Nauka, 263 p. (In Russ.)

Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M. (2011) Crystal chemistry of silicates with three-layer *TOT* and *HOH* modules of layered, chainlike, and mixed types. *Crystallogr. Rep.*, **56**(6), 910-934.

Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Chukanov N.V. (2011) Crystal structure of schüllerite, a new mineral of the heterophyllosilicate family. *Dokl. Chemistry*, **437**(2), 90-94.

Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Verin I.A., Chukanov N.V., Lykova I.S. (2014) Iron-rich schüllerite from Kahlenberg (Eifel, Germany): Crystal structure and relation to lamprophyllite-group minerals. *Crystallogr. Rep.*, **59**(6), 867-873.

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M. (2016) The crystal chemistry of lamprophyllite-related minerals: A review. *Eur. J. Mineral.*, **28**, 915-930.

Shi P.-P., Tang Y.-Y., Li P.-F., Liao W.-Q., Wang Z.-X., Ye Q., Xiong R.-G. (2016) Symmetry breaking in molecular ferroelectrics. *Chem. Soc. Rev.*, **45**(14), 3811-3827. https://doi.org/10.1039/c5cs00308c

Sokolova E., Cámara F. (2017) The seidozerite supergroup of TS-block minerals: Nomenclature and classification, with change of the following names: rinkite to rinkite-(Ce), mosandrite to mosandrite-(Ce), hainite to hainite-(Y) and innelite-1T to innelite-1A. *Mineral. Mag.*, **81**(6), 1457-1484.

Sokolova E., Hawthorne F.C., Abdu Y.A. (2013) From structure topology to chemical composition. XV. Titanium silicates: Revision of the crystal structure and chemical formula of schüllerite, $Na_2Ba_2Mg_2Ti_2(Si_2O_7)_2O_2F_2$, from the Eifel volcanic region, Germany. *Canad. Mineral.*, **51**, 715-725.

Stachowicz M., Bagiński B., Welch M.D., Kartashov P.M., Macdonald R., Balcerzak J., Tyczkowski J., Woźniak K. (2019) 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. Mineral.*, **104**(4), 595-602.

Stoger B., Weil M., Murugesian S., Kirchner K. (2016) Pseudo-symmetry analysis to unravel the secrets of twins – a case study with four diverse examples. *Z. Kristallogr.*, **231**(10), 601-622. https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1950

Thomas P.A., Mayo S.C., Watts B.E. (1992) Crystal structures of $RbTiOAsO_4$, $KTiO(P_{0.58},As_{0.42})O_4$, $RbTiOPO_4$ and $(Rb_{0.465}K_{0.535})TiOPO_4$, and analysis of pseudosymmetry in crystals of the $KTiOPO_4$ family. *Acta Cryst. B*, **48**(4), 401-407. https://doi.org/10.1107/s0108768192002465

Xu H., Jin S., Lee S., Brown P.E. (2023) Cation ordering, twinning, and pseudo-symmetry in silicate garnet: The study of a birefringent garnet with orthorhombic structure. *Amer. Mineral.*, **108**(3), 572-583. https://doi.org/10.2138/am-2022-8455

Zarubina E.S., Rastsvetaeva R.K., Rusakov V.S., Nikolaev A.G., Vagizov F.G., Bakhtin A.I., Varlamov D.A., Chukanov N.V., Ananiev S.A., Aksenov S.M. (2024) Crystal chemistry of minerals with spinel modules and new data on symmetry, passed and features distribution of cations in tashelgit $CaMgFe^{2+}Al_9O_{16}(OH)$. *J. Struct. Chem. (In press).* (In Russ.)

Zorky P.M. (1996) Symmetry, pseudosymmetry and hypersymmetry of organic crystals. *J. Mol. Struct.*, **374**(1-3), 9-28.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МИНЕРАЛОВ

УДК 549.65 DOI: 10.24930/1681-9004-2025-25-2-221-237

Псевдосимметрия и особенности катионного упорядочения в гетерофиллосиликатах. 2. Уточнение кристаллической структуры Ca-содержащего минерала ряда перротита

Г. С. Ильин[1], Н. В. Чуканов[2], И. В. Пеков[3], Н. А. Ямнова[3], Р. К. Расцветаева[4], В. О. Япаскурт[3], С. М. Аксенов[1, 4]

[1]*Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, Федеральный исследовательский центр "Кольский научный центр Российской академии наук", 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14, e-mail: aks.crys@gmail.com*
[2]*ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, 142432, г. Черноголовка, пр-т Академика Семенова, 1*
[3]*Геологический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1*
[4]*Курчатовский комплекс кристаллографии и фотоники, НИЦ Курчатовский институт, 119333, г. Москва, Ленинский пр., 59*

Поступила в редакцию 29.01.2025 г., принята к печати 27.03.2025 г.

Объект исследования. Вопрос симметрии и выбора пространственной группы (пр. гр.) для структур перротита и родственных ему минералов – бафертиситоподобных Mn/Fe-Ti-гетерофиллосиликатов с упорядоченными щелочными и щелочноземельными катионами – является дискуссионным. В настоящей работе изучена кристаллическая структура Ca-содержащего члена ряда перротита. *Материалы и методы*. Образец происходит из Октябрьского щелочного массива (Северное Приазовье). Кристаллическая структура минерала изучена методом рентгеноструктурного анализа. Параметры моноклинной элементарной ячейки: a = 10.7230(3), b = 13.8313(4), c = 20.8178(7) Å, β = 95.0348(3)°, V = 3075.638(15) Å^3. *Результаты*. Структура уточнена в рамках двух пр. гр. – $C2$ и $C2/m$ с использованием массивов данных для 5120 и 2948 независимых отражений с $I > 3\sigma(I)$ соответственно. Итоговые значения R-фактора составили 4.66% в пр. гр. $C2$ и 4.84% в пр. гр. $C2/m$. Для модели в пр. гр. $C2$ кристаллохимическая формула изученного образца имеет вид (Z = 2): $^{A1}(Ba)\ ^{A2}(Ba_{0.64}K_{0.36})_2\ ^{A3}(K_{0.87}Ba_{0.13})\ ^{B1}(Na_{0.70}Ca_{0.30})\ ^{B2}(Na_{0.70}Ca_{0.30})\ ^{B3}(Na_{0.90}Ca_{0.10})_2\ [^{M1}(Mn_{0.50}Fe^{2+}_{0.40}Zn_{0.10})\ ^{M2}(Mn_{0.60}Fe^{2+}_{0.30}Zn_{0.10})\ ^{M3}(Mn_{0.50}Fe^{2+}_{0.50})\ ^{M4}(Mn_{0.70}Fe^{2+}_{0.30})\ ^{M5}(Mn_{0.50}Fe^{2+}_{0.50})\ ^{M6}(Mn_{0.60}Fe^{2+}_{0.40})\ ^{M7}(Mn_{0.60}Fe^{2+}_{0.40})\ ^{M8}(Mn_{0.70}Fe^{2+}_{0.30})\ (OH)_4]_2\ [^{Ti1}(Ti_{0.91}Nb_{0.09})\ ^{Ti2}(Ti_{0.91}Nb_{0.09})\ ^{Ti3}(Ti_{0.77}Nb_{0.13}Zr_{0.10})\ ^{Ti4}(Ti_{0.91}Nb_{0.09})\ (Si_2O_7)_4O_4F_2]_2$, где квадратными скобками выделены основные ключевые фрагменты структуры. *Выводы.* Пр. гр. $C2$ предлагается в качестве более подходящей для описания структуры типа перротита, так как позволяет лучше выявить особенности заселенности позиций в *HOH*-модулях. Изученный минерал из Октябрьского массива является F-доминантным аналогом перротита, отличаясь от последнего также присутствием в составе кальция, высоким содержанием железа и низким – ниобия.

Ключевые слова: *псевдосимметрия, катионное упорядочение, кристаллическая структура, перротит, сурхобит, группа бафертисита, гетерофиллосиликат, Октябрьский щелочной массив*

Источник финансирования

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-77-10065-П (рентгеноструктурный и топологический анализ и уточнение кристаллических структур). Минералогические исследования выполнены в соответствии с темами государственного задания №№ 124013100858-3 и 121061600049-4. Кристаллохимический анализ минералов выполнен частично в рамках государственного задания НИЦ "Курчатовский институт"

Pseudosymmetry and cation ordering in heterophyllosilicates. 2. Refinement of the crystal structure of Ca-bearing mineral of the perraultite series

Grigory S. Ilyin[1], Nikita V. Chukanov[2], Igor V. Pekov[3], Natalia A. Yamnova[3], Ramiza K. Rastsvetaeva[4], Vasiliy O. Yapaskurt[3], Sergey M. Aksenov[1, 4]

[1]*Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences, Federal Research Center "Kola Science Center RAS", 14 Fersman st., Apatity 184209, Russia, e-mail: aks.crys@gmail.com*

Для цитирования: Ильин Г.С., Чуканов Н.В., Пеков И.В., Ямнова Н.А., Расцветаева Р.К., Япаскурт В.О., Аксенов С.М. (2025) Псевдосимметрия и особенности катионного упорядочения в гетерофиллосиликатах. 2. Уточнение кристаллической структуры Ca-содержащего минерала ряда перротита. *Литосфера*, **25**(2), 221-237. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-221-237. EDN: YIZYIC

For citation: Ilyin G.S., Chukanov N.V., Pekov I.V., Yamnova N.A., Rastsvetaeva R.K., Yapaskurt V.O., Aksenov S.M. (2025) Pseudosymmetry and cation ordering in heterophyllosilicates. 2. Refinement of the crystal structure of Ca-bearing mineral of the perraultite series. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 221-237. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-221-237. EDN: YIZYIC

© Г.С. Ильин, Н.В. Чуканов, И.В. Пеков, Н.А. Ямнова, Р.К. Расцветаева, В.О. Япаскурт, С.М. Аксенов, 2025

[2]*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, RAS, 1 Academician Semenov av., Chernogolovka 142432, Russia*
[3]*Faculty of Geology, Moscow State University, 1 Leninskie Gory, Moscow 119991, Russia*
[4]*Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, NRC Kurchatov Institute, 59 Leninskii av., Moscow 199333, Russia*

Received 29.01.2025, accepted 27.03.2025

Object of Study. The symmetry and the choice of the space group (sp. gr.) for the structures of perraultite and related minerals – bafertisite-like Mn/Fe-Ti heterophyllosilicates with ordered alkali and alkaline earth cations is still under discussion. In the present work, the crystal structure of the Ca-containing member of the perraultite series is studied. *Materials and Methods*. The mineral perraultite used in this research was collected from the Oktyabrsky alkaline massif (Northern Azov Sea region). The crystal structure of the sample was studied using single crystal X-ray diffraction analysis. The parameters of the monoclinic unit cell are: a = 10.7230(3) Å, b = 13.8313(4) Å, c = 20.8178(7) Å, β = 95.0348(3)°, V = 3075.638(15) Å^3. *Results.* The crystal structure of perraultite was refined within two space groups, $C2$ and $C2/m$, using data sets for 5120 and 2948 independent reflections with $I > 3\sigma(I)$, respectively. The final R-factor values were 4.66% for the sp. gr. $C2$ and 4.84% for sp. gr. $C2/m$. For the structural model refined using the sp. gr. $C2$ the crystal chemical formula is (Z = 2): $^{A1}(Ba)\ ^{A2}(Ba_{0.64}K_{0.36})_2\ ^{A3}(K_{0.87}Ba_{0.13})\ ^{B1}(Na_{0.70}Ca_{0.30})\ ^{B2}(Na_{0.70}Ca_{0.30})\ ^{B3}(Na_{0.90}Ca_{0.10})_2\ [^{M1}(Mn_{0.50}Fe^{2+}_{0.40}Zn_{0.10})\ ^{M2}(Mn_{0.60}Fe^{2+}_{0.30}Zn_{0.10})\ ^{M3}(Mn_{0.50}Fe^{2+}_{0.50})\ ^{M4}(Mn_{0.70}Fe^{2+}_{0.30})\ ^{M5}(Mn_{0.50}Fe^{2+}_{0.50})\ ^{M6}(Mn_{0.60}Fe^{2+}_{0.40})\ ^{M7}(Mn_{0.60}Fe^{2+}_{0.40})\ ^{M8}(Mn_{0.70}Fe^{2+}_{0.30})\ (OH)_4]_2\ [^{Ti1}(Ti_{0.91}Nb_{0.09})\ ^{Ti2}(Ti_{0.91}Nb_{0.09})\ ^{Ti3}(Ti_{0.77}Nb_{0.13}Zr_{0.10})\ ^{Ti4}(Ti_{0.91}Nb_{0.09})\ (Si_2O_7)_4O_4F_2]_2$, where square brackets denote the main structural fragments. *Conclusions.* The sp. gr. $C2$ is proposed as more suitable for describing the perrotite-type structure, since it allows better identification of the features of the occupancy of positions within the *HOH* modules. The studied mineral from the Oktyabrsky massif is a F-dominant analogue of perraultite, differing from the latter also by the presence of calcium, a high iron content and a low niobium content.

Keywords: *pseudosymmetry, cationic ordering, crystal structure, perraultite, surkhobite, bafertisite group, heterophyllosilicate, Oktyabrskiy alkaline massif*

Funding information

This work supported by the Russian Science Foundation, grant No. 20-77-10065-П (X-ray structural and topological analysis and refinement of crystal structures. Mineralogical investigations were performed in accordance with the state tasks Nos. 124013100858-3 and 121061600049-4. Crystal chemical analysis of minerals was carried out partially within were performed in accordance with the state tasks of the NRC Kurchatov Institute

ВВЕДЕНИЕ

Симметрия кристаллов минералов отражает их атомное строение и зависит от большого числа факторов, среди которых можно выделить условия кристаллизации, неоднородность состава и строения, а также дефектность (Юшкин и др., 1987). В ряде случае информация о симметрии может быть напрямую использована для решения не только кристаллохимических, но также минералогенетических и петрографических задач, например, в случае полевых шпатов (Krivovichev, 2020). Понижение симметрии нередко связано с упорядочением катионов по позициям структуры, что, в частности, отмечалось для породообразующих силикатов – минералов надгрупп амфиболов (Yang, Hircschmann, 1995), пироксенов (Mottana et al., 1997), турмалина (Bosi et al., 2022) и везувиана (Паникоровский и др., 2023).

Поскольку симметрия минерала может зависеть от локальных особенностей распределения катионов по позициям (Hawthorne, 2016), то для минералов сложного состава предполагается уточнение их кристаллических структур в рамках нескольких пространственных групп, что позволяет сравнить полученные модели и выбрать оптимальную. Как показали исследования представителей надгруппы сейдозерита (Jin et al., 2018; Sokolova et al., 2019, 2021; Ильин и др., 2025), данный подход хорошо себя зарекомендовал, что позволяет получать данные не только о распределении катионов, но и характере политипии. Аналогичные результаты были получены и для родственных соединений с модулярными структурами, в частности, минералов группы чевкинита (Stachowicz et al., 2019; Аксенов и др., 2024).

Перротит – гетерофиллосиликат, для которого сегодня предлагается идеализированная формула $BaNaMn_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F$. Он был впервые обнаружен в пегматитах агпаитовых нефелиновых сиенитов в карьере Демикс в массиве Сент-Илер (Saint-Hilaire) в провинции Квебек (Канада) и описан как новый минеральный вид в 1991 году (Chao, 1991). Перротит – член группы бафертисита, которая, в соответствии с классификацией, принятой сегодня Международной минералогической ассоциацией, рассматривается как подразделение надгруппы сейдозерита (Sokolova, Cámara, 2017). Кристаллические структуры голотипных перротита и его Fe^{2+}-доминантного аналога цзиньшацзянита $BaNaFe^{2+}_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F$ (Hong, Fu, 1981) не были изучены, и идеализированные химические формулы этих минералов были предложены исходя из соотношения компонентов, полученных на основе химических составов. Как показали работы, выполненные на других образцах, основу

кристаллической структуры гетерофиллосиликатов типа перротита составляет трехслойный *HOH*-модуль, где *O* – октаэдрический слой из реберно-связанных $M\varphi_6$-октаэдров (φ = O, OH, F), а *H* – гетерополиэдрический слой, состоящий из диортогрупп Si_2O_7 и октаэдров TiO_6. Соседние *HOH*-модули объединяются через общие кислородные вершины TiO_6- или NbO_6-октаэдров, формируя плотный гетерополиэдрический квазикаркас, отрицательный заряд которого компенсируется внекаркасными щелочными и щелочноземельными катионами (Ямнова и др., 1998; Розенберг и др., 2003; Sokolova et al., 2015, 2019, 2021; Jin et al., 2018).

Параметры моноклинной элементарной ячейки первоначально изученного (голотипного) образца перротита из Сент-Илера таковы: $a_{мон\text{-}C}$ = 10.820(2), $b_{мон\text{-}C}$ = 13.843(4), $c_{мон\text{-}C}$ = 20.93(1) Å, β = 95.09(2)°; $V_{мон\text{-}C}$ = 3123(6) Å^3. Анализ погасаний на порошковой рентгенограмме канадского перротита позволил установить *C*-решетку и предположить одну из трех моноклинных пр. гр.: *C*2, *Cm* или *C*2/*m* (Chao, 1991). Кристаллическая структура этого минерала не была изучена, а предложенная для него идеализированная формула выглядела следующим образом: $Na_2KBaMn_8(Ti,Nb)_4Si_8O_{32}(OH,F,H_2O)_7$.

Позже перротит был описан на материале из Октябрьского (Мариупольского) массива на юге Донецкой области (Приазовье) (Пеков и др., 1999). Этот образец существенно отличается от голотипного перротита по содержанию Ca, Mn, Fe, Ti, Nb и F (табл. 1), но на основании идеализированной формулы он был отнесен к перротиту. Для него была расшифрована кристаллическая структура, а параметры моноклинной элементарной ячейки приведены следующие: $a_{мон\text{-}C}$ = 10.731(2), $b_{мон\text{-}C}$ = = 13.841(4), $c_{мон\text{-}C}$ = 20.272(6) Å, β = 121.19(2)°; $V_{мон\text{-}C}$ = 3084(1) Å^3. В этой работе Н.А. Ямновой с соавторами (1998) обсуждалась неоднозначность выбора элементарной ячейки, а также наличие псевдопериодов повторяемости *a*/2 и *b*/2. Кроме того, в массиве экспериментальных данных было отмечено присутствие некристаллографических погасаний типа (*hkl*): $h + k = 4n$ для $l = 2n$, связанное с двойникованием. В результате было показано, что наилучшее значение *R*-фактора 6.2% получено при уточнении структуры в рамках пр. гр. *C*2 (Ямнова и др., 1998).

Расшифровка кристаллической структуры послужила основой для выделения нового на тот момент Ca-доминантного аналога перротита и цзиньшацзянита, названного по месту находки сурхобитом[1] (Еськова и др., 2003; Розенберг и др., 2003), который характеризовался следующими параметрами моноклинной элементарной ячейки: *a* = 10.723(1), *b* = 13.826(2), *c* = 20.791(4) Å, β = = 95.00(1)°; *V* = 3070.7(28) Å^3; пр. гр. *C*2. Дальнейшие исследования голотипного образца сначала показали существенное преобладание натрия над кальцием, что послужило причиной для его первой дискредитации в качестве самостоятельного минерального вида. Тем не менее, повторные исследования с учетом уточненных данных по химическому составу, а также данных мессбауэровской спектроскопии позволили официально (решением Комиссии ММА) реабилитировать сурхобит как Ca-упорядоченный аналог перротита с идеализированной формулой $(Ba,K)_2CaNa(Mn,Fe^{2+},Fe^{3+})_8Ti_4(Si_2O_7)_4O_4(F,OH,O)_6$ (Rastsvetaeva et al., 2008). Рентгеноструктурное исследование сурхобита и Ca-содержащего минерала из Приазовья в рамках пр. гр. $C\bar{1}$ (Sokolova et al., 2020, 2021) показало, что в такой трактовке эти минералы не только изоструктурны, но и характеризуются однотипным распределением катионов по позициям: из-за уменьшения вдвое первоначальных элементарных ячеек сократилось число неэквивалентных позиций, вследствие чего структурные модели предполагаемого перротита и сурхобита стали неразличимы. Это послужило причиной повторной дискредитации сурхобита как минерала, идентичного перротиту (Sokolova et al., 2021). При этом не были учтены весьма существенные различия между изученными этими авторами минералами и голотипным перротитом по химическому составу. Подробно эта проблема обсуждается ниже.

Кристаллическая структура цзиньшацзянита была впервые изучена на образце из щелочного массива Норра Черр (Швеция), который отличался от голотипного более высоким содержанием железа (Holtstam, 1997; Расцветаева и др., 2008). Параметры ячейки, установленные по порошковым данным, были близки к таковым для перротита: $a_{мон\text{-}C}$ = 10.696 Å, $b_{мон\text{-}C}$ = 13.800 Å, $c_{мон\text{-}C}$ = 20.705 Å, β = 94.96°; $V_{мон\text{-}C}$ = 3122.4 Å^3. Тем не менее, дальнейшая расшифровка была выполнена в примитивной моноклинной ячейке меньшего объема (Расцветаева и др., 2008): $a_{мон\text{-}P} = a_{мон\text{-}C}/2$ = = 5.350(2) Å, $b_{мон\text{-}P} = b_{мон\text{-}C}/2$ = 6.909(6) Å, $c_{мон\text{-}P}$ = = 20.96(1) Å, β = 99.83(4)°; $V_{мон\text{-}P}$ = 763(5) Å^3; пр. гр. *P*2/*m*. Дальнейшее уточнение кристаллической структуры и химической формулы цзиньшацзянита из массива Норра Черр было выполнено в рамках моноклинной ячейки с параметрами (Sokolova et al., 2008): *a* = 10.6785(8) Å, *b* = = 13.786(1) Å, *c* = 20.700(2) Å, β = 94.937(1)°, *V* = = 3035.93(6) Å^3. Находка цзиньшацзянита также была сделана в пегматите щелочных гранитов комплекса Гремяха-Вырмес (Кольский п-ов) для которого, по порошковым данным, установлены параметры моноклинной ячейки, близкие к таковым для цзиньшацзянита из массива Норра Черр:

1 В настоящее время данный минерал рассматривается ММА в качестве разновидности перротита.

Таблица 1. Химический состав минералов ряда перротита

Table 1. Chemical composition of perraultite-related minerals

Компонент	1	2	3	4
	Содержание (мас. %)			
Na_2O	3.52	2.76	2.73 (2.41–2.97)	2.27 (2.17–2.43)
K_2O	2.68	1.67	2.08 (1.95–2.12)	1.87 (1.81–1.94)
CaO	–	1.48	1.34 (1.21–1.52)	2.53 (2.40–2.64)
SrO	–	0.05	–	0.26 (0–0.51)
BaO	8.88	10.64	10.77 (10.47–10.92)	11.16 (10.86–11.58)
MgO	0.06	0.04	–	0.13 (0.05–0.29)
MnO	31.14	19.28	18.96 (18.94–18.98)	16.32 (15.93–16.76)
FeO	1.12	12.06	12.44 (11.92–12.64)	13.92 | 15.33–16.23**
Fe_2O_3	–	0.75	–	2.11 |
ZnO	–	–	0.83 (0.61–1.08)	–
Al_2O_3	0.03	0.03	–	0.02 (0–0.07)
TiO_2	9.44	17.83	15.74 (15.42–16.03)	16.14 (15.98–16.29)
ZrO_2	0.12	1.09	0.55 (0.52–0.59)	0.34 (0.19–0.44)
Nb_2O_5	13.35	1.24	3.01 (2.63–3.32)	2.14 (1.86–2.40)
Ta_2O_5	–	0.11	–	–
SiO_2	27.32	27.72	27.20 (25.98–27.95)	27.27 (26.86–27.36)
H_2O	3.49	1.79	2.14*	1.17
F	0.84	2.18	2.13 (1.65–2.46)	2.94 (2.47–3.43)
$–O=F_2$	–0.35	–0.92	–0.90	–1.24
Сумма	101.64	99.80	99.02	99.25
	Формульные коэффициенты, рассчитанные на $Si_8O_{28}(OH,O,F)_{10}$			
Na	2.02	1.54	1.56	1.30
K	1.00	0.61	0.78	0.71
Ca	–	0.46	0.42	0.80
Sr	–	0.01	–	0.05
Ba	1.02	1.20	1.24	1.29
Mg	0.03	0.02	–	0.06
Mn	7.72	4.70	4.72	4.07
Fe^{2+}	0.27	2.91	3.06	3.42
Fe^{3+}	–	0.16	–	0.47
Zn	–	–	0.18	–
Al	0.01	0.01	–	0.01
Si	8	8	8	8
Ti	2.07	3.86	3.48	3.57
Zr	0.02	0.15	0.08	0.05
Nb	1.77	0.17	0.40	0.28
Ta	–	0.01	–	–
OH	5.61	3.44	2.40	2.30
F	0.78	1.99	1.98	2.29
H_2O	0.60	–	–	–

Примечание. 1 – голотип перротита, Сент-Илер, Канада (Chao, 1991); 2, 3 – Октябрьский массив, Приазовье (2 – Пеков и др., 1999; 3 – настоящая работа); 4 – *сурхобит*, Дара-и Пиоз, Таджикистан (Rastsvetaeva et al., 2008).
*Содержание H_2O рассчитано по стехиометрии.
**Для общего железа, рассчитанного на FeO.

Note. 1 – holotype of perrotite, Saint-Hilaire, Canada (Chao, 1991); 2, 3 – Octyabrsky massif, Priazovye (2 – Pekov et al., 1999; 3 – current work); 4 – *surkhobite*, Dara-I Piyoz, Tajikistan (Rastsvetaeva et al., 2008).
*H_2O content calculated based on stoichiometry.
**For total iron, calculated as FeO.

a = 10.72(2), b = 13.80(2), c = 20.94(6) Å, β = 97.0(5)°; V = 3074(19) Å (Лыкова и др., 2010).

Бобшеннонит – Nb-доминантный аналог перротита с идеализированной формулой $Na_2KBa(Mn_7Na)Nb_4(Si_2O_7)_4O_4(OH)_4O_2$, был найден в массиве Сент-Илер (Квебек, Канада), а его кристаллическая структура была расшифрована в рамках пр. гр. $C\bar{1}$ с такими параметрами триклинной (псевдомоноклинной) элементарной ячейки: a = 10.839(6) , b = 13.912(8), c = 20.98(1) Å, α = 89.99(1), β = 95.05(2), γ = 89.998(9)°, V = 3152(5) Å^3 (Sokolova et al., 2015). В качестве аргумента в пользу перехода к триклинной симметрии была отмечена невозможность уточнения модели кристаллической структуры в рамках моноклинных пр. гр. $C2/m$ и $C2$ из-за отрицательных значений параметров атомных смещений, а также двойникования.

В дальнейшем была уточнена кристаллическая структура образца цзиньшацзянита из щелочного массива Верхнее Эспе (В. Казахстан) – также в рамках пр. гр. $C\bar{1}$ с параметрами триклинной (псевдомоноклинной) элементарной ячейки: a = 10.7059(5), b = 13.7992(7), c = 20.760(1) Å, α = 90.008(1), β = 94.972(1), γ = 89.984(1)°, V = 3055.4(4) Å^3 (Cámara et al., 2016). Следует отметить, что различные схемы катионного упорядочения в гетерофиллосиликатах довольно часто приводят к понижению симметрии. Например, в случае набалампрофиллита (BaNa) $Ti_2Na_3Ti(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2$, минерала из группы лампрофиллита, упорядочение катионов Ba и Na приводит к понижению симметрии от $C2/m$ до $P2/m$ (Чуканов и др., 2004; Sokolova, Hawthorne, 2008).

Позже, на основе уточнения кристаллической структуры цзиньшацзанита из места его первой находки, на реке Цзиншацзян (провинция Сычуань, Китай), было предложено описывать как сам перротит, так и все схожие по структуре минералы с квазикаркасными слоистыми структурами на основе структуры бафертисита, но с упорядоченными крупными катионами (цзиньшацзянит, сурхобит и бобшеннонит) в рамках триклинной пр. гр. $P\bar{1}$ (Jin et al., 2018), с такими параметрами элементарной ячейки: $a_{трикл\text{-}P}$ ≈ 8.7 Å, $b_{трикл\text{-}P}$ ≈ 8.7 Å, $c_{трикл\text{-}P}$ ≈ 11.0 Å, $\alpha_{трикл\text{-}P}$ ≈ 81°, $\beta_{трикл\text{-}P}$ ≈ 110°, $\gamma_{трикл\text{-}P}$ ≈ ≈ 104°, $V_{трикл\text{-}P}$ ≈ 764 Å^3. В качестве обоснования выбора такой триклинной "протоячейки" с базовыми векторами a' = $a_{трик\text{-}P}$; b' = $b_{трик\text{-}P}$; c' = $c_{трик\text{-}P}$ ($a_{мон}$ = = –a' + b'; $b_{мон}$ = a' + b'; $c_{мон}$ = a' – 2c') была отмечена специфическая особенность двойникования за счет нерегулярной укладки *HOH*-слоев, вследствие чего и возникали аномальные погасания. В дальнейшем, в 2020 г. кристаллические структуры цзиньшацзянита, сурхобита и бобшеннонита были уточнены в рамках двух структурных моделей – с использованием триклинной "протоячейки" с пр. гр. $P\bar{1}$, а также в рамках удвоенной "протоячейки" с базовыми векторами a* = –a' – b', b* = –a' + b', c* = –c' и триклинными параметрами (пр. гр. $C\bar{1}$): $a_{трик\text{-}C\text{-}1}$ ~ 10.7, $b_{трик\text{-}C}$ ~ 13.8, $c_{трик\text{-}C}$ ~ 11.1, $\alpha_{трикл\text{-}C}$ = = 108.2°, $\beta_{трикл\text{-}C}$ = 99.2°, $\gamma_{трикл\text{-}C}$ = 90.0°, $V_{трикл\text{-}C}$ = = 1540 Å^3 (Sokolova et al., 2019). Взаимосвязь элементарных ячеек друг с другом показана на рис. 1.

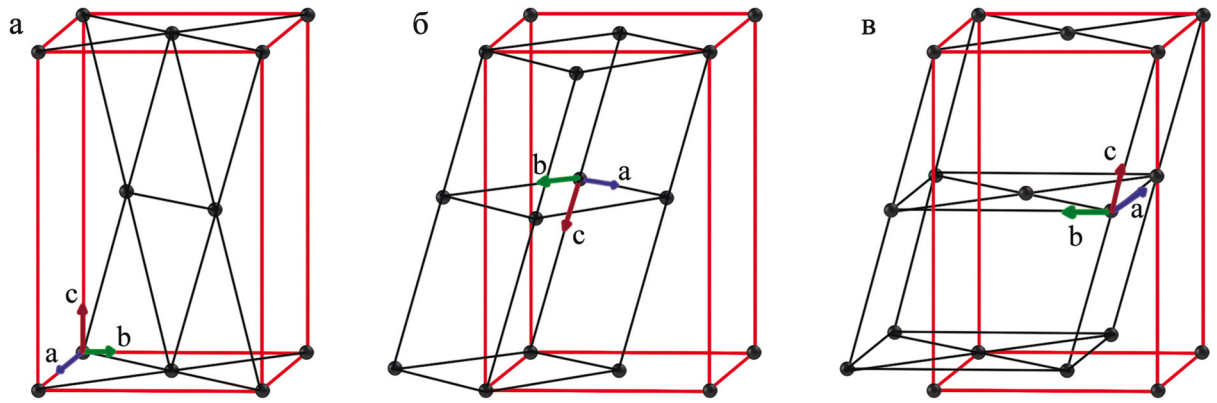

Рис. 1. Различные способы выбора элементарных ячеек при описании кристаллических структур перротита, цзиньшацзянита и бобшеннонита: триклинная (псевдомоноклинная) ячейка с параметрами a ~ 10.7 Å, b ~ 13.8 Å, c = 20.7 Å, α ~ 90°, β ~ 95°, γ ~ 90° (пр. гр. $C\bar{1}$) (а), триклинная "протоячейка" с параметрами a ~ 8.7 Å, b ~ 8.7 Å, c ~ 11.0 Å, α ~ 81°, β ~ 110°, γ ~ 104° (пр. гр. $P\bar{1}$) (б), а также удвоенная триклинная "протоячейка" с параметрами a ~ 10.7 Å, b ~ 13.8 Å, c ~ 11.0 Å, α ~ 108°, β ~ 99°, γ ~ 90°.

Fig. 1. Various approaches to selecting unit cells for describing the crystal structures of perraultite, jinshajiangite, and bobshannonite: triclinic (pseudomonoclinic) cell with parameters a ~ 10.7 Å, b ~ 13.8 Å, c = 20.7 Å, α ~ 90°, β ~ 95°, γ ~ 90° (space group $C\bar{1}$) (a), triclinic "proto-cell" with parameters a ~ 8.7 Å, b ~ 8.7 Å, c ~ 11.0 Å, α ~ 81°, β ~ 110°, γ ~ 104° (space group $P\bar{1}$) (b), and doubled triclinic "proto-cell" with parameters a ~ 10.7 Å, b ~ 13.8 Å, c ~ 11.0 Å, α ~ 108°, β ~ 99°, γ ~ 90°.

В связи с неоднозначностью выбора симметрии нами в настоящей работе изучен еще один образец минерала из Октябрьского массива и уточнена его кристаллическая структура в рамках моноклинной элементарной ячейки с базовыми векторами $a_{мон}$, $b_{мон}$, $c_{мон}$ в двух пр. гр. – *C*2 и *C*2/*m*. Обсуждается проблема двойникования и возможная политипия из-за особенностей укладки *HOH*-модулей, что приводит к появлению аномальных погасаний в массивах дифракционных данных. Также обсуждается статус минерала из Приазовья и сурхобита с точки зрения сегодняшнего подхода к номенклатуре и классификации минералов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Происхождение образца

Изученный в настоящей работе образец был найден в 1994 г. одним из авторов (И.В.П.) в Дмитровском щебеночном карьере у с. Дмитровка в 5 км к югу от г. Волноваха (Сев. Приазовье). В этом карьере помимо гранитов, добываемых на щебень, вскрыты экзоконтактовые образования Октябрьского щелочного массива, в том числе альбититы и существенно кварц-полевошпатовые метасоматиты. В этих щелочных породах как раз и развита титаносиликатная минерализация, представленная членами ряда астрофиллит-куплетскит и достаточно разнообразными по составу гетерофиллосиликатами группы бафертисита. С ними ассоциируют, помимо альбита, калиевого полевого шпата и кварца, арфведсонит, биотит, циркон, иногда эгирин, монацит-(Ce), бастнезит-(Ce) и флюорит. На материале отсюда была описана вторая в мире находка перротита (Пеков и др., 1999), а один из образцов изучен в структурном отношении (Ямнова и др., 1998). Он происходил из альбитита, а исследованный в настоящей работе монокристалл отобран из крупнозернистого амфибол-олигоклаз-кварц-калиевополевошпатового метасоматита. Это красно-оранжевый призматический (брусковидный) индивид размерами 2.0 × 0.8 × 0.5 мм, вросший в кварц-микроклиновый агрегат.

Химический состав

Химический состав нашего минерала изучен методом электронно-зондового микроанализа в Лаборатории локальных методов исследования вещества Геологического факультета МГУ на электронном микроскопе Jeol JSM-6480LV, оснащенном волновым спектрометром INCA-Wave 500. Анализ выполнялся при ускоряющем напряжении 20 кВ и силе тока зонда 20 нА; зонд был расфокусирован до площадки 5 × 5 мкм для минимизации повреждения образца. Использовались следующие стандарты: Na, Si – альбит, K – микроклин, Ca – диопсид, Ba – $BaSO_4$, Mn, Ti – $MnTiO_3$, Fe – FeS_2, Zn – ZnS, Zr – Zr, Nb – Nb, F – MgF_2. Концентрации остальных элементов с атомными номерами выше, чем у кислорода, оказались ниже пределов обнаружения. Содержание H_2O не определялось.

Химический состав минерала приведен в табл. 1. Его эмпирическая формула, рассчитанная на $(Si_2O_7)_8$, имеет вид: $(Ba_{2.48}K_{1.56})_{\Sigma 4.04}(Na_{3.12}Ca_{0.84})_{\Sigma 3.96}(Mn_{9.44}Fe^{2+}_{6.12}Zn_{0.36})_{\Sigma 15.92}(Ti_{6.96}Nb_{0.80}Zr_{0.16})_{\Sigma 7.92}(Si_2O_7)_8O_{7.64}(OH)_{8.40}F_{3.96}$ (Z = 1; в этой формуле сгруппированы катионы с близкими ионными радиусами). Как можно видеть из табл. 1, исследованный в настоящей работе образец незначительно отличается по химическому составу от охарактеризованного ранее из Октябрьского массива (Пеков и др., 1999): по сути, наблюдается только небольшое различие в части Ti:Nb-отношения.

Рентгеноструктурный анализ

Рентгеноструктурные исследования нашего образца выполнены на монокристальном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoKα-излучение). На дифракционных картинах (рис. 2), в частности, установлены аномальные погасания *hk*0: $|h| + |k| = 4n + 2$, которые не соответствуют ни одному из законов погасания (Nespolo et al., 2014). Автоматический анализ дифракционных данных, выполненный с использованием программы CrysAlis, предложил следующие параметры моноклинной элементарной ячейки: a = 10.7230(3), b = 13.8313(4), c = = 20.8178(7) Å, β = 95.0348(3)°, V = 3075.638(15) Å^3, которые находятся в согласии с данными, опубликованными ранее для другого образца того же минерала из Октябрьского массива (Ямнова и др., 1998). Поскольку в массиве дифракционных данных не наблюдалось объективных причин для перехода как в триклинную “протоячейку”, согласно (Jin et al., 2018), так и в триклинную удвоенную “протоячейку” (Sokolova et al., 2021) (которые характеризуются сильной степенью псевдосимметричности), то дальнейшее уточнение кристаллической структуры нашего образца было выполнено в рамках моноклинной системы.

Кристаллическая структура нами уточнена в рамках двух пр. гр. – *C*2 и *C*2/*m*, которые не могут быть различимы непосредственно из дифракционных данных. Из-за сложного химического состава и большого числа структурных позиций распределение катионов проводилось на основе кристаллохимических критериев (средние расстояния катион-анион), а также с учетом рассеивающей способности каждой позиции (Hawthorne et al., 1995). Все расчеты выполнены с использованием программы JANA2006 (Petříček et al., 2014). Основные кристаллографические

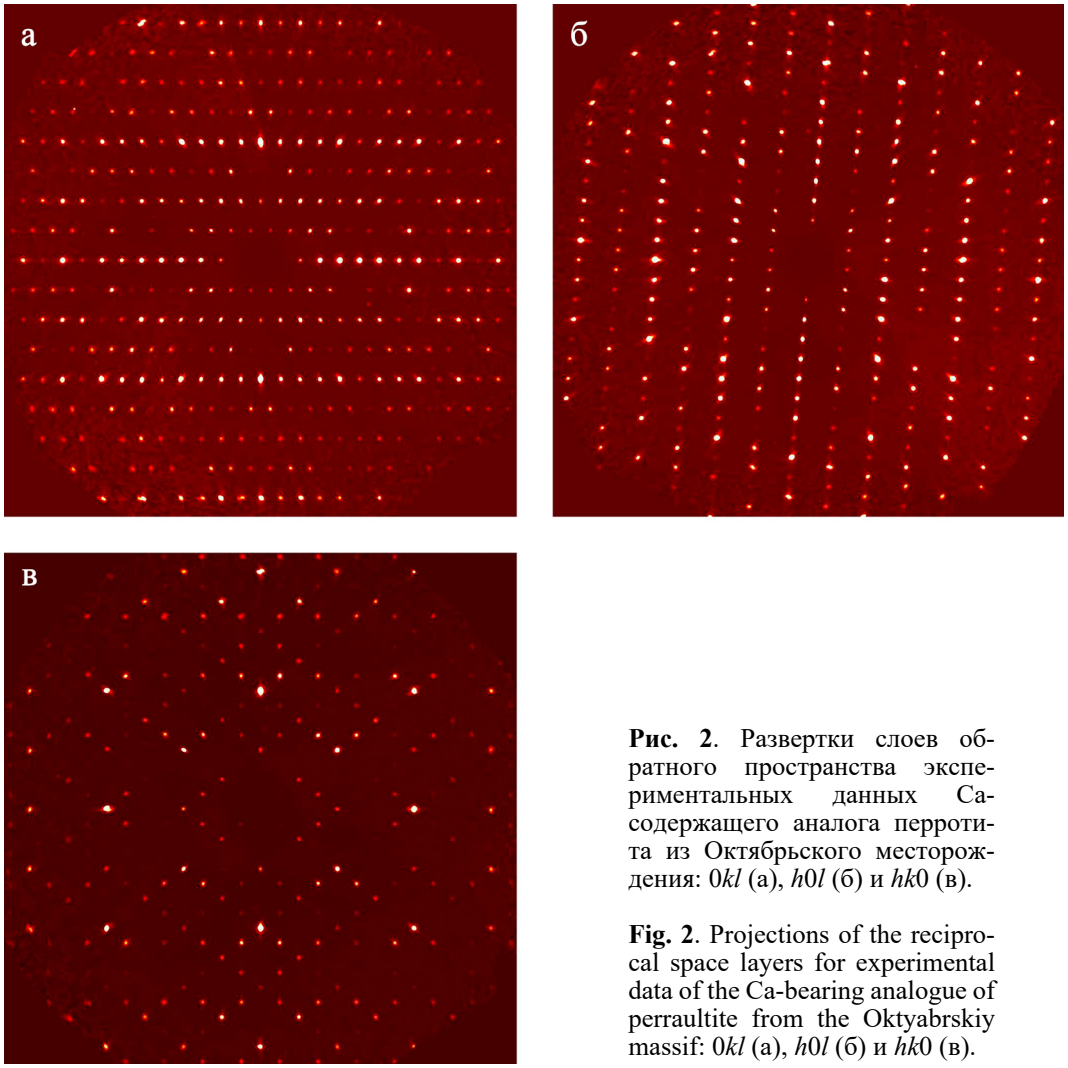

Рис. 2. Развертки слоев обратного пространства экспериментальных данных Ca-содержащего аналога перротита из Октябрьского месторождения: 0*kl* (а), *h*0*l* (б) и *hk*0 (в).

Fig. 2. Projections of the reciprocal space layers for experimental data of the Ca-bearing analogue of perraultite from the Oktyabrskiy massif: 0*kl* (а), *h*0*l* (б) и *hk*0 (в).

характеристики, данные эксперимента и результаты уточнения приведены в табл. 2. Координаты атомов, заселенности и параметры атомных смещений для двух пр. гр. приведены в табл. 3 и 4, средние значения основных межатомных расстояний – в табл. 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Структурная модель в пр. гр. C2

Для модели, уточненной в рамках низкосимметричной пр. гр. *C*2, кристаллохимическая формула изученного образца имеет вид ($Z = 2$): ^{A1}(Ba) ^{A2}($Ba_{0.64}K_{0.36}$)$_2$ ^{A3}($K_{0.87}Ba_{0.13}$) ^{B1}($Na_{0.70}Ca_{0.30}$) ^{B2}($Na_{0.70}Ca_{0.30}$) ^{B3}($Na_{0.90}Ca_{0.10}$)$_2$ [^{M1}($Mn_{0.50}Fe^{2+}_{0.40}Zn_{0.10}$) ^{M2}($Mn_{0.60}Fe^{2+}_{0.30}Zn_{0.10}$) ^{M3}($Mn_{0.50}Fe^{2+}_{0.50}$) ^{M4}($Mn_{0.70}Fe^{2+}_{0.30}$) ^{M5}($Mn_{0.50}Fe^{2+}_{0.50}$) ^{M6}($Mn_{0.60}Fe^{2+}_{0.40}$) ^{M7}($Mn_{0.60}Fe^{2+}_{0.40}$) ^{M8}($Mn_{0.70}Fe^{2+}_{0.30}$) $(OH)_4]_2$ [^{Ti1}($Ti_{0.91}Nb_{0.09}$) ^{Ti2}($Ti_{0.91}Nb_{0.09}$) ^{Ti3}($Ti_{0.77}Nb_{0.13}Zr_{0.10}$) ^{Ti4}($Ti_{0.91}Nb_{0.09}$) $(Si_2O_7)_4O_4F_2]_2$, где квадратными скобками выделены основные ключевые фрагменты структуры (рис. 3).

В этой структурной модели в центральном октаэдрическом слое *HOH*-модуля (рис. 4) *M*1-позиция заселена атомами марганца (0.5 атома на формульную единицу, а.ф.), железа (0.4 а.ф.) и цинка (0.1 а.ф.). *M*2-позиция заселена преимущественно атомами марганца (0.6 а.ф.), а также, по аналогии с позицией *M*1, содержит железо (0.3 а.ф.) и цинк (0.23 а.ф.). *M*3- и *M*5-позиции приняты заселенными атомами марганца и железа поровну (по 0.5 а.ф.). *M*4- и *M*8-позиции заселены преимущественно атомами марганца (по 0.7 а.ф.), а также железа (по 0.3 а.ф.) В оставшихся *M*6- и *M*7-позициях также установлено преобладание марганца (по 0.6 а.ф.) с примесью железа (по 0.4. а.ф.)

В октаэдрических Ti-доминантных позициях внешних *H*-сеток *HOH*-модуля (см. рис. 3), помимо преобладающего титана, установлено также присутствие ниобия и циркония. В Ti1-, Ti2- и Ti4-позициях содержится по 0.91 а.ф. титана и 0.09 а.ф. ниобия; в Ti3-позицию помимо титана (0.77 а.ф.) и ниобия (0.13 а.ф.) входит цирконий (0.1 а.ф.).

Таблица 2. Кристаллоструктурные данные, характеристика эксперимента и результаты уточнения структуры

Table 2. Crystal parameters, data collection and structure refinement details

Кристаллоструктурные данные		
Пр. гр.	*C*2	*C*2/*m*
Формульная масса (г)	872.9	
Температура (K)	293	
a (Å)	10.7230(3)	
b (Å)	13.8313(4)	
c (Å)	20.8178(7)	
β (°)	95.0348(3)	
V (Å^3)	3075.638(15)	
Z	2	
D_x (г/см^3)	3.7703	
Размеры кристалла (мм)	0.17 × 0.11 × 0.09	
Форма кристалла	Зерно неправильной формы	
Характеристика эксперимента		
Дифрактометр	XtaLAB Synergy, Single source at home/near, HyPix (Hybrid Pixel Array Detector)	
Излучение; λ (Å)	MoK_α; 0.71073	
Коэффициент поглощения, μ (мм$^{-1}$)	6.621	
F (000)	3310	
$\theta_{мин} - \theta_{макс}$ (°); пределы *h*, *k*, *l*	2.66–30.8; –15 < *h* < 15, –19 < *k* < 19, –28 < *l* < 29	
Общее число отражений	26003	
Число усредненных (N_2) / независимых (N_1) отражений	8676 / 5120	4688 / 2948
Критерий отбора отражений	$I > 3\sigma(I)$	
$R_{уср}$ (%) / R_σ	4.91 / 4.35	5.49 / 3.21
Результаты уточнения		
Метод уточнения	МНК по *F*	
Весовая схема	$1/(\sigma^2\|F\| + 0.0009F^2)$	$1/(\sigma^2\|F\| + 0.0001F^2)$
R_1 / wR_1, (%)	4.66 / 6.56	4.84 / 6.34
R_2 / wR_2, (%)	4.66 / 6.56	9.58 / 8.18
GOF	1.37	2.53

Примечание. $R_1 = \sum(|F_{obs}| - |F_{calc}|) / \sum|F_{obs}|$; $wR_2 = \{\sum[w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2] / \sum[w(F_{obs}^2)^2]\}^{1/2}$; GOF = $\{\sum[w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)] / (n - p)\}^{1/2}$ где *n* – количество отражений, а *p* – количество уточненных параметров.

Note. $R_1 = \sum(|F_{obs}| - |F_{calc}|) / \sum|F_{obs}|$; $wR_2 = \{\sum[w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)^2] / \sum[w(F_{obs}^2)^2]\}^{1/2}$; GOF = $\{\sum[w(F_{obs}^2 - F_{calc}^2)] / (n - p)\}^{1/2}$ где *n* — number of reflections, a *p* – number of refined parameters.

В пространстве между *HOH*-модулями *A*1-позиция полностью заселена атомами бария. *A*2-позиция характеризуется заселенностью барием (0.635 а.ф.) с примесью калия (0.365). *A*3-позиция практически полностью заселена калием (0.87 а.ф.) с примесью бария (0.13 а.ф.). В *B*1- и *B*2-позициях установлено преобладание натрия (0.7 а.ф.), а также присутствует кальций (0.3 а.ф.). *B*3-позиция практически полностью заселена натрием (0.9 а.ф.) с небольшой примесью кальция (0.1 а.ф.).

Структурная модель в пр. гр. C2/m

Для модели кристаллической структуры, уточненной в рамках высокосимметричной пр. гр. *C*2/*m* (см. рис. 3), уточненная кристаллохимическая формула имеет вид (*Z* = 2): $^{A1}(Ba)$ $^{A2}(Ba_{0.60}K_{0.40})_2$ $^{A3}(\square_{0.50}K_{0.40}Ba_{0.10})_2$ $^{B1}(Na_{0.80}Ca_{0.20})$ $^{B2}(Na_{0.80}Ca_{0.20})$ $^{B3}(Na_{0.80}Ca_{0.20})_2$ $[^{M1}(Mn_{0.50}Fe^{2+}_{0.30}Zn_{0.20})$ $^{M2}(Mn_{0.55}Fe^{2+}_{0.45})_2$ $^{M3}(Mn_{0.50}Fe^{2+}_{0.50})_2$ $^{M4}(Mn_{0.70}Fe^{2+}_{0.30})$ $^{M5}(Mn_{0.70}Fe^{2+}_{0.30})_2$ $(OH)_4]_2$ $[^{Ti1}(Ti_{0.90}Nb_{0.05}Zr_{0.05})_2$ $^{Ti2}(Ti_{0.90}Nb_{0.10})$ $^{Ti3}(Ti_{0.80}Nb_{0.20})$ $(Si_2O_7)_4O_4F_2]_2$.

В центральном октаэдрическом слое *HOH*-модуля (см. рис. 4) *M*1-позиция заселена преимущественно атомами марганца (0.5 а.ф.), железа (0.3 а.ф.) и цинка (0.2 а.ф.). В *M*2-позиции также установлено преобладание марганца (0.55 а.ф), также присутствует железо (0.45 а.ф.). *M*3-позиция принята заселенной атомами марганца и железа поровну (по 0.5 а.ф.). *M*4- и *M*5-позиции

Таблица 3. Электронное содержание, кратность (*Q*) и заселенность катионных позиций для структурной модели в пр. гр. *C*2

Table 3. Electron content, multiplicities and occupancy of cationic sites for the structural model in the sp. gr. *C*2

Позиция	e_{ref}	e_{calc}	*Q*	$U_{экв}$	Заселенность
*A*1	57.817	56	2	0.0025(2)	Ba
*A*2	39.193	42.5	4	0.0399(7)	$Ba_{0.64}K_{0.36}$
*A*3	22.638	23.81	2	0.0313(13)	$K_{0.87}Ba_{0.13}$
*B*1	14.615	13.70	2	0.013(4)	$Na_{0.70}Ca_{0.30}$
*B*2	14.352	13.70	2	0.016(4)	$Na_{0.70}Ca_{0.30}$
*B*3	12.524	11.90	4	0.008(4)	$Na_{0.90}Ca_{0.10}$
*M*1	24.237	25.90	4	0.0225(17)	$Mn_{0.50}Fe_{0.40}Zn_{0.10}$
*M*2	24.905	25.80	4	0.0122(15)	$Mn_{0.60}Fe_{0.30}Zn_{0.10}$
*M*3	25.364	25.50	4	0.0143(17)	$Mn_{0.50}Fe_{0.50}$
*M*4	24.465	25.30	4	0.0253(18)	$Mn_{0.70}Fe_{0.30}$
*M*5	26.392	25.50	4	0.0057(11)	$Mn_{0.50}Fe_{0.50}$
*M*6	25.183	25.40	4	0.0039(11)	$Mn_{0.60}Fe_{0.40}$
*M*7	25.170	25.40	4	0.0010(10)	$Mn_{0.60}Fe_{0.40}$
*M*8	25.042	25.30	4	0.0044(12)	$Mn_{0.70}Fe_{0.30}$
Ti1	23.945	23.71	4	0.0006(8)	$Ti_{0.91}Nb_{0.09}$
Ti2	23.993	23.71	4	0.0287(9)	$Ti_{0.91}Nb_{0.09}$
Ti3	26.681	26.27	4	0.0018(7)	$Ti_{0.77}Nb_{0.13}Zr_{0.10}$
Ti4	24.031	23.71	4	0.0290(9)	$Ti_{0.91}Nb_{0.09}$

Таблица 4. Электронное содержание, кратность (*Q*) и заселенность катионных позиций для структурной модели в пр. гр. *C*2/*m*

Table 4. Electron content, multiplicities and occupancy of cationic sites positions for the structural model in the sp. gr. *C*2/*m*

Позиция	e_{ref}	e_{calc}	*Q*	$U_{экв}$	Заселенность
*A*1	58.796	56.00	2	0.0061(2)	Ba
*A*2	39.001	41.20	4	0.0302(4)	$Ba_{0.60}K_{0.40}$
*A*3	11.889	13.20	4	0.0207(11)	$\square_{0.50}K_{0.40}Ba_{0.10}$
*B*1	13.900	12.80	2	0.0096(14)	$Na_{0.80}Ca_{0.20}$
*B*2	13.388	12.80	2	0.0127(14)	$Na_{0.80}Ca_{0.20}$
*B*3	13.777	12.80	4	0.0112(11)	$Na_{0.80}Ca_{0.20}$
*M*1	24.847	26.30	4	0.0123(4)	$Mn_{0.50}Fe_{0.30}Zn_{0.20}$
*M*2	25.092	25.45	8	0.0099(3)	$Mn_{0.55}Fe_{0.45}$
*M*3	24.853	25.50	8	0.0088(4)	$Mn_{0.50}Fe_{0.50}$
*M*4	24.908	25.30	4	0.0091(4)	$Mn_{0.70}Fe_{0.30}$
*M*5	25.345	25.30	8	0.0139(3)	$Mn_{0.70}Fe_{0.30}$
Ti1	25.605	23.85	8	0.0040(2)	$Ti_{0.90}Nb_{0.05}Zr_{0.05}$
Ti2	25.724	23.90	4	0.0369(8)	$Ti_{0.90}Nb_{0.10}$
Ti3	25.581	25.80	4	0.0424(8)	$Ti_{0.80}Nb_{0.20}$

заселены преимущественно атомами марганца (0.7 а.ф) с примесью железа (по 0.3 а.ф.).

В октаэдрических Ti-позициях внешних *H*-сеток *HOH*-модуля преобладает титан. В Ti1-позиции установлено высокое содержание титана (0.9 а.ф.) с примесью ниобия (0.05 а.ф.) и циркония (0.05 а.ф.). Ti2-позиция также заселена атомами титана (0.9 а.ф.), а его недостаток компенсируется ниобием (0.1 а.ф.). Ti3-позиция характеризуется преобладанием титана (0.8 а.ф.) с примесью ниобия (0.2 а.ф.).

В пространстве между *HOH*-модулями *A*1-позиция полностью заселена атомами бария. В *A*2-позиции установлено преобладание бария (0.6 а.ф.) с примесью калия (0.4 а.ф.). *A*3-позиция, из-за действия плоскости отражения, удваивается. Для компенсации этого эффекта заселенность позиции сокращается в 2 раза. Таким образом, A3-позиция содержит вакансию (0.5 а.ф.), а также заселена атомами калия (0.4 а.ф.) и бария (0.1 а.ф.). *B*1-, *B*2 и *B*3-позиции равномерно заселены преимуществен-

Таблица 5. Средние расстояния катион-анион для двух структурных моделей

Table 5. Average cation-anion distances for the two structural models

Расстояние	*C*2	*C*2/*m*
*A*1–O	2.8717	2.8849
*A*2–O	3.0934	3.1254
*A*3–O	2.9911	2.9989
*B*1–O	2.6306	2.6029
*B*2–O	2.6263	2.6028
*B*3–O	2.6379	2.6369
*M*1–O	2.1704	2.1846
*M*2–O	2.1650	2.1870
*M*3–O	2.1721	2.1997
*M*4–O	2.2201	2.1949
*M*5–O	2.1970	2.2044
*M*6–O	2.2198	–
*M*7–O	2.2061	–
*M*8–O	2.2262	–
Ti1–O	1.9828	1.9653
Ti2–O	1.9821	1.9575
Ti3–O	1.9539	1.9678
Ti4–O	1.9665	–
Si1–O	1.6177	1.6241
Si2–O	1.6221	1.6221
Si3–O	1.6035	1.6068
Si4–O	1.6169	1.5971
Si5–O	1.6335	–
Si6–O	1.5952	–
Si7–O	1.6301	–
Si8–O	1.6312	–

но атомами натрия (по 0.8 а.ф.) с примесью кальция (по 0.2 а.ф.).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнительный анализ показывает, что при выборе пр. гр. *C*2 проявляются различия в заселенностях позиций, связанных элементами псевдосимметрии, и, соответственно, в размерах катион-анионных расстояний, которые усредняются и становятся незаметными в рамках пр. гр. *C*2/*m* (см. табл. 4).

Отметим еще один аспект выбора пр. гр. *C*2. Согласно действующим сегодня правилам Международной минералогической ассоциации – ММА (Bosi et al., 2019a, b), балансирующий заряд компонент в формуле минерала может рассматриваться как видообразующий даже если он не доминирует в соответствующей позиции, но содержится в ней в существенном количестве. В данном случае роль такого элемента, обеспечивающего электронейтральность формулы конечного члена минерального вида, может играть кальций в Na-доминантных позициях *B*1 и *B*2: $^{B1,B2}(Na_{1.40}Ca_{0.60})$ (в остальных позициях, заселенных разновалентными катионами, относительные содержания примесных катионов ниже). При таком подходе упрощенная кристаллохимическая формула изученного минерала в модели с пр. гр. *C*2 может быть записана в виде $^{A1}Ba\ ^{A2}Ba_2\ ^{A3}K\ ^{B1,2}(NaCa)\ ^{B3}Na_2\ ^{M1-8}Mn_{16}\ ^{Ti1-4}Ti_8\ (Si_2O_7)_8\ O_8\ (OH)_8\ F_4$ (Z = 1), что соответствует идеализированной формуле $Ba_3K(NaCa)Na_2Mn_{16}Ti_8(Si_2O_7)_8O_8(OH)_8F_4$.

В упрощенной кристаллохимической формуле изученного минерала в модели, уточненной в рамках пр. гр. *C*2/*m*, роль катиона, балансирующего заряд, может играть K^+ в позиции *A*2 (содержания примесных компонентов в остальных *A*- и *B*-позициях незначительны). Однако соответствующая идеализированная кристаллохимическая формула $Ba(BaK)\ \square NaNaNa_2Mn_{16}Ti_8(Si_2O_7)_8O_8(OH)_8F_4$ не является электронейтральной (избыточный отрицательный заряд равен –3).

В работе Sokolova et al. (2021) сделан вывод о том, что изученный минерал из Приазовья и изоструктурный с ним сурхобит (на сей день дискредитированный как минеральный вид) являются разновидностями перротита, описанного из Сент-Илера без структурных данных. По данным Е.В. Соколовой с соавторами, кристаллохимическая формула *сурхобита*, изученного в пр. гр. $C\bar{1}$, имеет вид $^{A1}(Ba_{0.49}Sr_{0.01})\ ^{A2}(K_{0.38}Ba_{0.10}Cs_{0.02}\square_{0.02})\ ^{B1}(Na_{0.30}Ca_{0.19}\square_{0.01})\ ^{B2}(Na_{0.29}Ca_{0.20}\square_{0.01})\ (Mn_{1.83}Fe^{2+}_{1.77}Fe^{3+}_{0.24}Mg_{0.03}Al_{0.03}\square_{0.10})\ (Ti_{1.82}Nb_{0.10}Zr_{0.08})\ (Si_4O_{14})\ [(OH)_{1.79}F_{0.21}]\ F_{1.00}$, что, в свете рассмотренного выше подхода, соответствует упрощенной кристаллохимической формуле $^{A1}Ba_2\ ^{A2}K_2\ ^{B1,2}(Na_2Ca_2)\ ^{M1-8}Mn_{16}\ ^{Ti1-4}Ti_8\ (Si_2O_7)_8\ O_8\ (OH)_8\ F_4$ и идеализированной формуле конечного члена $Ba_2K_2(Na_2Ca_2)Mn_{16}Ti_8(Si_2O_7)_8O_8(OH)_8F_4$ (Z = 1).

Таким образом, в сурхобите кальций, если следовать принятым сегодня ММА правилам (Bosi et al., 2019a, b), играет видообразующую (species-defining) роль. В то же время, голотипный перротит из Сент-Илера не содержит Ca, что, вероятно, связано с его нахождением в ультращелочном пегматите, формирование которого происходило при очень высокой активности натрия при незначительной роли кальция. Его эмпирическая формула $Na_{2.02}\ K_{1.00}\ Ba_{1.02}\ (Mn_{7.73}\ Fe^{2+}_{0.27}\ Mg_{0.03})_{\Sigma 8.03}\ (Ti_{2.08}\ Nb_{1.77}\ Zr_{0.02})_{\Sigma 3.87}\ (Si_{8.01}Al_{0.01})_{\Sigma 8.02}\ O_{32.00}\ [(OH)_{5.62}\ F_{0.78}\ (H_2O)_{0.60}]_{\Sigma 7.00}$ (Chao, 1991) и, следовательно, согласно принятым в настоящее время критериям, перротит и сурхобит следует относить к разным минеральным видам. Кроме того, голотипный образец перротита содержит значительно больше ниобия (Nb:Ti = 54:46 в атомных единицах), чем образцы из Октябрьского массива и Дара-и Пиоза, и нельзя исключать возможность присутствия Nb-доминантных позиций в структуре перротита из Сент-Илера.

В голотипном перротите марганец резко преобладает по содержанию над железом, что

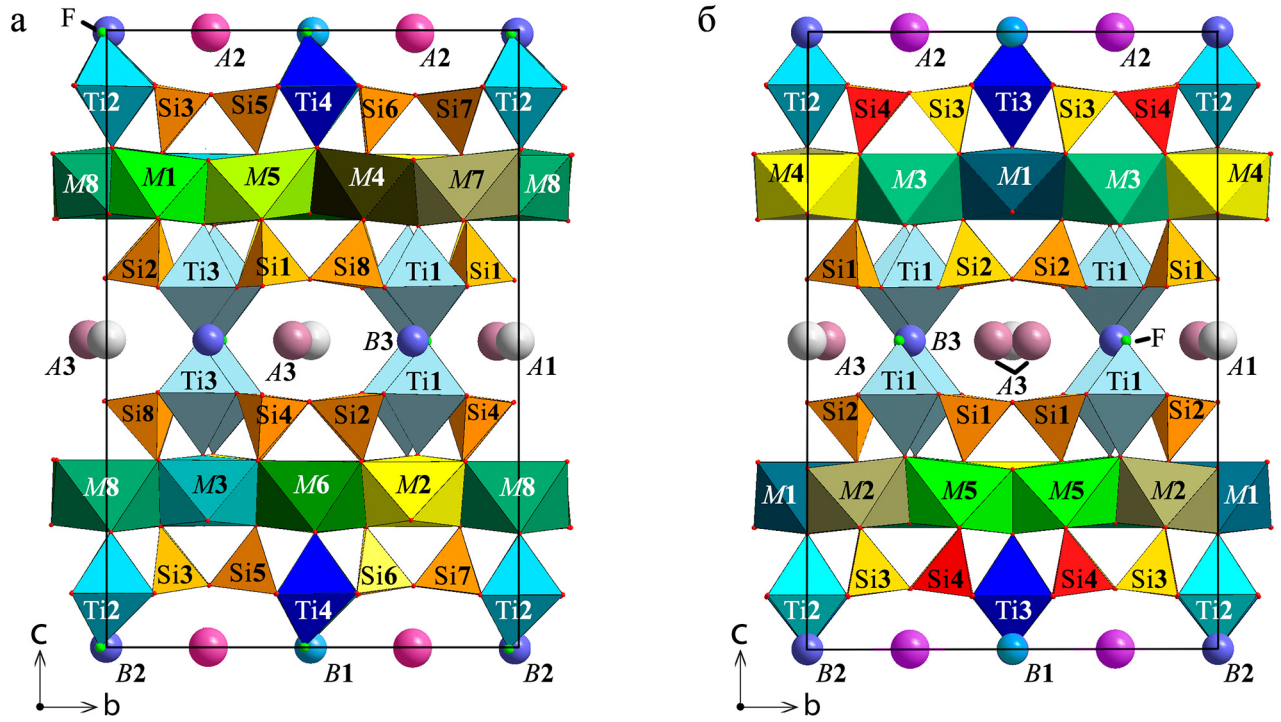

Рис. 3. Общий вид модели кристаллической структуры перротита, уточненной в рамках пр. гр. *C*2 (а) и *C*2/*m* (б).

Fig. 3. General view of model of perraultite crystal structure, refined within the sp. gr. *C*2 (a) and *C*2/*m* (б).

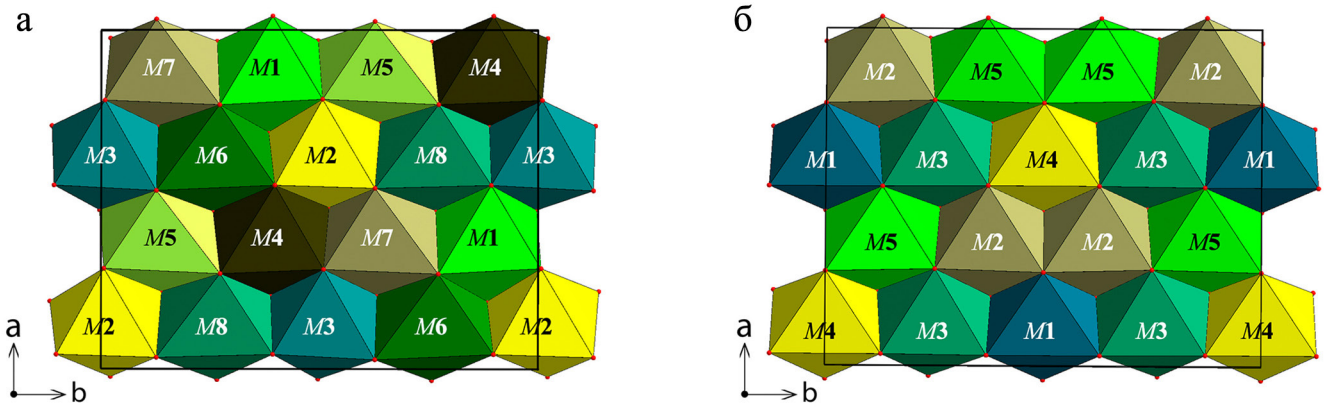

Рис. 4. Особенности строения октаэдрического O-слоя в моделях кристаллических структур перротита, уточненных в рамках пр. гр. *C*2 (а) и *C*2/*m* (б).

Fig. 4. Features of the structure of the octahedral O-layer in models of crystal structures of perraultite, refined within the sp. gr. *C*2 (a) and *C*2/*m* (б).

исключает присутствие Fe-доминантных позиций в его структуре. В то же время, в мёссбауэровском спектре *сурхобита* присутствуют два дублета Fe^{2+} с отношением интегральных интенсивностей 42:58, что в модели с пр. гр. *C*2 соответствует неравномерному распределению Fe^{2+} и Mn^{2+} по 8 позициям, при котором три позиции являются Fe-доминантными, а пять – Mn-доминантными (Rastsvetaeva et al., 2008).

Наконец, отметим еще одну существенную особенность голотипного перротита. В его составе, в отличие от минерала из Приазовья и *сурхобита*, содержание фтора ниже того, которое необходимо для доминирования этого элемента в одной из по-

зиций в предположении об изоструктурности всех трех минералов. В *сурхобите*, для которого получен полный химический анализ, общее содержание фтора превосходит содержание OH-групп (F:OH = 54.4:45.6) (Rastsvetaeva et al., 2008). Согласно данным Е. Соколовой с соавторами (Sokolova et al., 2021), в структуре минерала из Приазовья фтор полностью заселяет самостоятельную позицию.

Таким образом, перечисленные различия в химическом составе не позволяют относить сурхобит и минерал из Приазовья к перротиту. Что же касается изученного нами минерала из Октябрьского массива, то он по химическому составу близок к сурхобиту, отличаясь от последнего несколько более низкими содержаниями кальция, но резко отличается от голотипного перротита по содержаниям F, Mn, Fe, Ti и Nb (см. табл. 1). Учитывая близость (по сути, идентичность) кристаллографических характеристик всех трех образцов, чьи составы приведены в этой таблице, можно с высокой долей вероятности предположить, что здесь имеет место ряд твердых растворов (скорее всего, изоструктурных), в котором определенно реализуется сложная система сопряженных изоморфных замещений, в том числе гетеровалентных (Ba ↔ K ↔ □, Na ↔ Ca, Mn ↔ Fe, Ti ↔ Nb, OH ↔ F и, вероятно, O ↔ OH). Мы исходим из того, что понятие ряда твердых растворов включает один топологический тип кристаллической структуры у членов ряда (в отличие от изоморфного ряда, члены которого должны быть изоструктурными). Однако разные члены одного и того же ряда твердых растворов могут различаться пространственной группой (классический пример – плагиоклазы). В нашем случае все минералы ряда перротита, структура которых изучена, принадлежат к одному и тому же топологическому типу. Этот ряд Mn-Ti-гетерофиллосиликатов можно условно назвать рядом (серией) перротита. Сент-илерский перротит может рассматриваться как его крайний бескальциевый член, а формула сурхобита с составом компонентов в позициях *B* $^{B1}(Na_{0.30}Ca_{0.19}\square_{0.01})^{B2}(Na_{0.29}Ca_{0.20}\square_{0.01})$ может быть, в свете сегодняшних правил ММА, вполне корректно идеализирована до $Ba_2K_2(Na_2Ca_2)Mn_{16}Ti_8(Si_2O_7)_8O_8(OH)_8F_4$. Образец из Приазовья, в котором кальция заметно меньше, чем в сурхобите, демонстрирует такие соотношения *B*-катионов в разных позициях: $^{B1}(Na_{0.70}Ca_{0.30})^{B2}(Na_{0.70}Ca_{0.30})^{B3}(Na_{0.90}Ca_{0.10})_2$. Существенное (более чем вдвое) преобладание Na над Ca в каждой из позиций *B* делает неоднозначной возможность применения к нему формальных критериев, позволяющих записывать в качестве видообразующих оба компонента, совместно входящие в одну позицию, если они разновалентные (Bosi et al., 2019a, b). Это обстоятельство, связанное с очевидным несовершенством действующих сегодня правил минералогической номенклатуры в отношении твердых растворов с гетеровалентными изоморфными замещениями, вкупе с отсутствием структурных данных для голотипного перротита, порождают неоднозначность в трактовке видовой принадлежности нашего гетерофиллосиликата из Октябрьского массива. Этот вопрос может быть определенно решен в будущем, когда (1) появится понимание того, что же с точки зрения кристаллохимии представляет собой голотипный перротит, и (2) будет разработана номенклатура подгруппы цзиньшацзянита (называем ее так условно, по минералу, открытому первым) в группе бафертисита, марганцево-титановую часть каковой подгруппы и составляет ряд перротита. Пока этого не произошло, для нашего образца мы считаем наиболее корректным название “Ca-содержащий минерал ряда перротита”.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИТИПИИ В ГЕТЕРОФИЛЛОСИЛИКАТАХ

Политипия в слюдах (филлосиликатах, основу структуры которых образуют *TOT*-модули, где *T* – внешний тетраэдрический слой, а *O* – центральный октаэдрический слой) – очень распространенное явление, которое было детально описано в рамках формализма OD-теории (Dornberger-Schiff et al., 1982; Durovic, 1984; Nespolo, Durovic, 2002). В частности, было показано, что наиболее распространены 1*M*, $2M_1$ и 3*T*-политипы, различающиеся поворотом соседних *TOT*-модулей на 2n × 60° (n = 0 в случае 1*M*-политипа; *n* = 1 и 2 для $2M_1$-политипа; *n* = 1 и 2 для 3*T*-политипа) (Ferraris, Ivaldi, 2002; Chukanov et al., 2019).

При этом для гетерофиллосиликатов с *HOH*-модулями, также отмечается большое число политипов (Christiansen et al., 1999; Ferraris et al., 2008), в частности, в минералах группы лампрофиллита (Moore, 1971; Johnsen, 1996; Krivovichev et al., 2003; Sokolova, Hawthorne, 2008), розенбушита (Christiansen et al., 2003), а также в бафертисите (Li et al., 2011), иннелите (Sokolova et al., 2011) и цзиньшацзяните (Jin et al., 2018). В 2015 г. был проведен тополого-симметрийный анализ гетерофиллосиликатов структурного семейства бафертисита в рамках единой OD-теории (Ferraris et al., 2008; Аксенов и др., 2023), который показал возможные типы укладки *HOH*-модулей в зависимости от размножающих элементов симметрии, вследствие чего возможно как закономерное двойникование, так и образование упорядоченных и неупорядоченных политипов (Белоконева и др., 2015).

Для минералов группы лампрофиллита (Rastsvetaeva et al., 2016; Aksenov et al., 2021) был предложен следующий OD-группоид, который описывает все семейство политипов, относящихся

к категории IV политипов с $M = 2$ числом OD-слоев (Ferraris et al., 2008):

$$P(1)2/m1 \underset{[0,s}{\square} P(2/n)2_1/m2_1/m, \qquad (1)$$

где s принимает значения от –0.085 до –0.10; первый OD-слой с симметрием $P(1)2/m1$ соответствует *HOH*-модулю, а второй слой с симметрией $P(2/n)2_1/m2_1/m$ соответствует межпакетному пространству.

В случае бафертисита, перротита, цзиньшацзянита, бобшеннонита, сурхобита, а также йошимураита (Sokolova, Cámara, 2017) симметрия *HOH*-модуля описывается группой $P12_1/m(1)$, а симметрия межпакетного пространства описывается симметрией $P2/m2/m(2/m)$ (Белоконева и др., 2015). В этой связи OD-группоид можно записать в виде;

$$P12/m(1) \underset{[r,s}{\square} P2/n2_1/m(2_1/m). \qquad (2)$$

На политипную природу укладки слоев и появления дополнительных пиков в дифракционных картинах (Li et al., 2011; Sokolova et al., 2011; Jin et al., 2018) указывает формирование упорядоченных гибридных структур минералов, таких как, например, камараит (Cámara et al., 2009), в котором чередуются модули двух типов: перротитового и бафертиситового.

Расширяя подход, предложенный ранее в рамках тополого-симметрийного анализа минералов надгруппы сейдозерита (Белоконева и др., 2015), можно предложить рассматривать их представителей как состоящих из $M = 3$ числа OD-слоев (категория IV), по аналогии с боратами группы витчита (Volkov et al., 2024) или пироборатами двухвалентных металлов (Аксенов и др., 2025). В таком случае все разнообразие политипов будет определяться локальными операциями симметрии, которые будут активны в *O*-слое *HOH*-модуля и межпакетном пространстве.

ВЫВОДЫ

На основе полученных в настоящей работе данных для Ca-содержащего члена ряда перротита из Октябрьского массива в Приазовье можно заключить, что структурная модель, полученная в пр. гр. *C*2, позволяет лучше выявить существующие различия в заселенности позиций и длинах связей катион-анион в *HOH*-модулях по сравнению с моделью, уточненной в рамках пр. гр. *C*2/*m*. Полученные кристаллохимические формулы и, как следствие, идеализированные формулы на их основе, отличаются структурной детализацией из-за различного числа симметрически неэквивалентных позиций. Тем не менее, однозначных критериев в выборе базиса элементарной ячейки и пространственной группы пока установить невозможно из-за сложности химического состава и строения особенностей двойникования и одновременного присутствия нескольких политипов в одном (изучаемом) кристалле.

Рассмотрение полученных структурных данных в ключе действующих сегодня правил минералогической номенклатуры показывает, что в изученном минерале из Приазовья и особенно – в родственном ему сурхобите кальций можно рассматривать в том числе как компонент, играющий видообразующую роль. Несмотря на то, что структура голотипного (бескальциевого и высокониобиевого) перротита не изучена, имеющиеся данные о химическом составе минерала, изученного в настоящей работе позволяют рассматривать его как самостоятельный минеральный вид, принципиально отличающийся от перротита видообразующей ролью фтора и кальция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аксенов С.М., Банару Д.А., Банару А.М., Антонов А.А., Кабанова Н.А., Кузнецов А.Н., Белоконева Е.Л., Ямнова Н.А., Дейнеко Д.В., Червонная Н.А., Чуканов Н.В., Блатов В.А. (2025) Структурное семейство курчатовита $CaMg[B_2O_5]$: особенности строения, сложность политипов, DFT-анализ и сравнительная кристаллохимия пироборатов двухвалентных катионов. *Журнал структурной химии*, **66**(2), 140948.

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.

Аксенов С.М., Чаркин Д.О., Банару А.М., Банару Д.А., Волков С.Н., Дейнеко Д.В., Кузнецов А.Н., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Шкурский Б.Б., Ямнова Н.А. (2023) Модулярность, политипия и сложность кристаллических структур неорганических соединений (обзор). *Журнал структурной химии*, **64**(10), 117102.

Белоконева Е.Л., Топникова А.П., Аксенов С.М. (2015) Тополого-симметрийный закон строения природных титаносиликатных слюд и родственных им гетерофиллосиликатов на основе расширенной OD-теории, предсказание структур. *Кристаллография*, **60**(1), 5-20.

Еськова Е.М., Дусматов В.Д., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Воронков А.А. (2003) Сурхобит $(Ca,Na)(Ba,K)(Fe^{2+},Mn)_4Ti_2(Si_4O_{14})O_2(F,OH,O)_3$ – новый минерал (Алайский хребет, Таджикистан). *Записки ВМО*, **132**(2), 60-67.

Ильин Г.С., Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К., Аксенов С.М. (2025) Псевдосимметрия и особенности катионного упорядочения в гетерофиллосиликатах. 1. Уточнение кристаллической структуры шюллерита $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2\ Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$. *Литосфера*, **25**(2), 212-220. https://doi.org/10.24930/2500-

302X-2025-25-2-212-220

Лыкова И.С., Пеков И.В., Кононкова Н.Н., Шпаченко А.К. (2010) Цзиньшацзянит и бафертисит из щелочного комплекса Гремяха-Вырмес (Кольский полуостров). *Записки РМО*, **139**(2), 73-79.

Паникоровский Т.Л., Яковенчук В.Н., Кривовичев С.В. (2023) Рентгенодифракционный метод оценки температуры кристаллизации везувиана. *Записки РМО*, **152**(2), 94-109.

Пеков И.В., Беловицкая Ю.В., Карташов П.М., Чуканов Н.В., Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К. (1999) Новые данные о перротите (Приазовье). *Записки ВМО*, **128**(3), 112-120.

Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Розенберг К.А. (2008) Кристаллическая структура цзиньшацзянита из массива Норра Черр (Швеция). *Кристаллография*, **53**(4), 593-596.

Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Верин И.А. (2003) Кристаллическая структура сурхобита – нового представителя семейства титаносиликатных слюд. *Кристаллография*, **48**(3), 428-433.

Чуканов Н.В., Моисеев М.М., Пеков И.В., Лазебник К.А., Расцветаева Р.К., Заякина Н.В., Феррарис Дж., Ивальди Г. (2004) Набалампрофиллит Ba(Na,Ba){$Na_3Ti[Ti_2O_2Si_4O_{14}](OH,F)_2$} – новый слоистый титаносиликат группы лампрофиллита из щелочно-ультраосновных массивов Инагли и Ковдор, Россия. *Записки ВМО*, **133**(1), 59-72.

Юшкин Н.П., Шафрановский И.И., Янулов К.П. (1987) Законы симметрии в минералогии. Л.: Наука, 335 с.

Ямнова Н.А., Егоров-Тисменко Ю.К., Пеков И.В. (1998) Кристаллическая структура перротита из Приазовья. Кристаллография, **43**(3), 439-448.

Aksenov S.M., Ryanskaya A.D., Shchapova Y.V., Chukanov N.V., Vladykin N.V., Votyakov S.L., Rastsvetaeva R.K. (2021) Crystal chemistry of lamprophyllite-group minerals from the Murun alkaline complex (Russia) and pegmatites of Rocky Boy and Gordon Butte (USA): Single crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy study. *Acta Crystallogr. B*, **77**(2), 287-298.

Bosi F., Biagioni C., Oberti R. (2019a) On the chemical identification and classification of minerals. *Minerals*, **9**, 591.

Bosi F., Hatert F., Hålenius U., Pasero M., Miyawaki R., Mills S. (2019b) On the application of the IMA−CNMNC dominant-valency rule to complex mineral compositions. *Mineral. Mag*., **83**, 627-632.

Bosi F., Skogby H., Hålenius U., Ciriotti M.E., Mills S.J. (2022) Lowering *R*3*m* symmetry in Mg-Fe-tourmalines: The crystal structures of triclinic schorl and oxy-dravite, and the mineral *luinaite-(OH)* discredited. *Minerals*, **12**(4), 430.

Cámara F., Sokolova E., Hawthorne F.C. (2016) From structure topology to chemical composition. XXII. Titanium silicates: Revision of the crystal structure of jinshajiangite, $NaBaFe^{2+}_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F$, a Group-II TS-block mineral. *Canad. Mineral.*, **54**, 1187-1204.

Cámara F., Sokolova E., Nieto F. (2009) Cámaraite, $Ba_3NaTi_4(Fe^{2+},Mn)_8(Si_2O_7)_4O_4$ $(OH,F)_7$. II. The crystal structure and crystal chemistry of a new group-II Ti-disilicate mineral. *Mineral. Mag*., **73**, 855-870.

Chao G.Y. (1991) Perraultite, a new hydrous Na-K-Ba-Mn-Ti-Nb silicate species from Mont Saint-Hilaire, Quebec. *Canad. Mineral.*, **29**, 355-358.

Christiansen C.C., Johnsen O. Makovicky E. (2003) Crystal chemistry of the rosenbuschite group. *Canad. Mineral*., **41**, 1203-1224.

Christiansen C.C., Makovicky E., Johnsen O. (1999) Homology and typism in heterophyllosilicates: An alternative approach. *Neues Jahrb. Mineral., Abh*., **175**, 153-189.

Chukanov N.V., Aksenov S.M., Kasatkin A.V., Škoda R., Nestola F., Nodari L., Ryanskaya A.D., Rastsvetaeva R.K. (2019) 3*T* polytype of an iron-rich oxyphlogopite from the Bartoy volcanic field, Transbaikalia: Mössbauer, infrared, Raman spectroscopy, and crystal structure. *Phys. Chem. Miner.*, **46**(10), 899-908.

Dornberger-Schiff K., Backhaus K., Ďurovič ***S. (1982)*** Polytypism of Micas: OD-Interpretation, Stacking Symbols, Symmetry Relations. *Clays and Clay Minerals*, **30**(5), 364-374.

Ferraris G., Ivaldi G. (2002) Structural features of micas. *Rev. Mineral. Geochem*., **46**(1), 117-153.

Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R. (1995) Site populations in minerals: Terminology and presentation of results of crystal-structure refinement. *Canad. Mineral.*, **33**, 907-911.

Holtstam D. (1997) Jinshajiangite from the Norra Kärr alkaline intrusion, Jönköping, Sweden. *GFF*, **120**(4), 373-374.

Hong W., Fu P. (1981) Jinshajiangite, a new Ba-Mn-Fe-Ti-bearing silicate mineral. *Acta Mineralog. Sin.*, **1**(1), 16-23. (in Chinese with English abstract)

Jin S., Xu H., Lee S., Fu P. (2018) Jinshajiangite: Structure, twinning and pseudosymmetry. *Acta Cryst. B*, **74**, 525-336.

Johnsen O. (1996) TEM observations and X-ray powder data on lamprophyllite polytypes from Gardiner Complex, East Greenland. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh*., 407-417.

Krivovichev S.V. (2020) Feldspar polymorphs: Diversity, complexity, stability. *Zapiski RMO*, **149**(4), 16-66.

Krivovichev S.V., Armbruster T., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. (2003) Crystal structures of lamprophyllite-2M and lamprophyllite-2Ofrom the Lovozero alkaline massif, Kola peninsula, Russia. *Eur. J. Mineral.*, **15**, 711-718.

Li G., Xiong M., Shi N., Ma Z. (2011) A New Three-Dimensional Superstructure in Bafertisite. *Acta Geolog. Sin.*, **85**(5), 1028-1035.

Moore P. (1971) Ericssonite and orthoericssonite. Two new members of the lamprophyllite group from Långban, Sweden. *Lithos*, **4**, 137-145.

Mottana A., Murata T., Wu Z.Y. (1997) The local structure of Ca-Na pyroxenes. I. XANES study at the Na K-edge. *Phys. Chem. Mineral*., **24**, 500-509.

Nespolo M., Ferraris G., Souvignier B. (2014) Effects of merohedric twinning on the diffraction pattern. *Acta Crystallogr. A*, **70**(2), 106-125.

Panikorovskii T.L., Yakovenchuk V.N., Krivovichev S.V. (2023) X-ray Diffraction Method for Estimating Temperature of Vesuvianite Crystallization. *Zapiski RMO*, **152**(2), 94-109.

Petříček V., Dušek M., Palatinus L. (2014) Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.*, **229**(5), 345-352.

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M. (2016) The crystal chemistry of lamprophyllite-related minerals:

A review. *Eur. J. Mineral.*, **28**(5), 915-930.

Rastsvetaeva R.K., Eskova E.M., Dusmatov V.D., Chukanov N.V., Schneider F. (2008) Surkhobite: revalidation and redefinition with the new formula, $(Ba,K)_2CaNa(Mn,Fe^{2+},Fe^{3+})_8Ti_4(Si_2O_7)_4O_4(F,OH,O)_6$. *Eur. J. Mineral.*, **20**, 289-295.

Rozenberg K.A., Rastsvetaeva R.K., Verin I.A. (2003) Crystal structure of surkhobite – new mineral from the family of titanosilicate mica. *Crystallogr. Rep.*, **48**, 384-389.

Sokolova E. Hawthorne F.C. (2008) From structure topology to chemical composition. IV. Titanium silicates: The orthorhombic polytype of nabalamprophyllite from Lovozero massif, Kola Peninsula, Russia. *Can. Mineral.*, **46**, 1469-1477.

Sokolova E., Cámara F. (2017) The seidozerite supergroup of TS-block minerals: nomenclature and classification, with change of the following names: rinkite to rinkite-(Ce), mosandrite to mosandrite-(Ce), hainite to hainite-(Y) and innelite-1T to innelite-1A. *Mineral. Mag.*, **81**, 1457-1484.

Sokolova E., Cámara F., Abdu Y.A., Hawthorne F.C., Horváth L., Pfenninger-Horváth E. (2015) Bobshannonite, $Na_2KBa(Mn,Na)_8(Nb,Ti)_4(Si_2O_7)_4O_4(OH)_4(O,F)_2$, a new TS-block mineral from Mont Saint-Hilaire, Québec, Canada: Description and crystal structure. *Mineral. Mag.*, **79**(7), 1791-1811.

Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C. (2011) From structure topology to chemical composition. XI. Titanium silicates: crystal structures of innelite-1T and innelite-2M from the Inagli massif, Yakutia, Russia, and the crystal chemistry of innelite. *Mineral. Mag.*, **75**(4), 2495-2518.

Sokolova E., Day M.C., Hawthorne F.C., Agakhanov A.A., Cámara F., Uvarova Yu.A., Della Ventura G. (2021) From Structure Topology to Chemical Composition. XXIX. Revision of the Crystal Structure of Perraultite, $NaBaMn_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F$, a Seidozerite-Supergroup TS-Block Mineral from the Oktyabr'skii Massif, Ukraine, and Discreditation of Surkhobite. *Canad. Mineral.*, **59**(2), 365-379.

Sokolova E., Hawthorne F.C., Cámara F., Della Ventura G., Uvarova Yu.A. (2019) From structure topology to chemical composition. XXVII. Revision of the crystal chemistry of the perraultite-type minerals of the seidozerite supergroup: Jinshajiangite, surkhobite, and bobshannonite. *Canad. Mineral.*, **58**(1), 19-43.

Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C., Abdu Y. (2009) From structure topology to chemical composition. VII. Titanium silicates: The crystal structure and crystal chemistry of jinshajiangite. *Eur. J. Mineral.*, **21**(4), 871-883.

Stachowicz M., Welch M.D., Bagiński B., Kartashov P.M., Macdonald R., Woźniak K. (2019) Cation Ordering, Valence States, and Symmetry Breaking in the Crystal-Chemically Complex Mineral Chevkinite-(Ce): Recrystallization, Transformation, and Metamict States in Chevkinite. *Amer. Mineral.*, **104**(10), 1481-1486.

Volkov S.N., Aksenov S.M., Charkin D.O., Banaru A.M., Banaru D.A., Vaitieva Yu.A., Krzhizhanovskaya M.G., Yamnova N.A., Kireev V.E., Gosteva A.N., Tsvetov N.S., Savchenko Y.E., Bubnova R.S. (2024) Preparation of novel silver borates by soft hydrothermal synthesis in sealed tubes: New representatives of larderellite and veatchite families. *Solid State Sci.*, **148**, 107414.

Yang H., Hircschmann M.M. (1995) Crystal structure of $P2_1/m$ ferromagnesian amphibole and the role of cation ordering and composition in the $P2_1/m$-$C2/m$ transition in cummingtonite. *Amer. Mineral.*, **80**, 916-922.

REFERENCES

Aksenov S.M., Banaru D.A., Banaru A.M., Antonov A.A., Kabanova N.A., Kuznetsov A.N., Belokoneva E.L., Yamnova N.A., Deyneko D.V., Chervonaya N.A., Chukanov N.V., Blatov V.A. (2025) Kurchatovite,CaMg[B2O5], structural family: Structural features, complexity of polytypes, DFT analysis and comparative crystal chemistry of pyroborates of divalent cations. *J. Struct. Chem.*, **66**(2), 140948.

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). *J. Struct. Chem.*, **64**(10), 1797-2028.

Aksenov S.M., Ryanskaya A.D., Shchapova Y.V., Chukanov N.V., Vladykin N.V., Votyakov S.L., Rastsvetaeva R.K. (2021) Crystal chemistry of lamprophyllite-group minerals from the Murun alkaline complex (Russia) and pegmatites of Rocky Boy and Gordon Butte (USA): Single crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy study. *Acta Crystallogr. B*, **77**(2), 287-298.

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.)

Belokoneva E.L., Topnikova A.P., Aksenov S.M. (2015) Topolology–Symmetry Law of Structure of Natural Titanosilicate Micas and Related Heterophyllosilicates Based on the Extended OD Theory: Structure Prediction. *Cryst. Rep.*, **60**(1), 1-15.

Bosi F., Biagioni C., Oberti R. (2019a) On the chemical identification and classification of minerals. *Minerals*, **9**, 591.

Bosi F., Hatert F., Hålenius U., Pasero M., Miyawaki R., Mills S. (2019b) On the application of the IMA−CNMNC dominant-valency rule to complex mineral compositions. *Mineral. Mag.*, **83**, 627-632.

Bosi F., Skogby H., Hålenius U., Ciriotti M.E., Mills S.J. (2022) Lowering *R*3*m* symmetry in Mg-Fe-tourmalines: The crystal structures of triclinic schorl and oxy-dravite, and the mineral *luinaite-(OH)* discredited. *Minerals*, **12**(4), 430.

Cámara F., Sokolova E., Hawthorne F.C. (2016) From structure topology to chemical composition. XXII. Titanium silicates: Revision of the crystal structure of jinshajiangite, $NaBaFe^{2+}{}_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F$, a Group-II TS-block mineral. *Canad. Mineral.*, **54**, 1187-1204.

Cámara F., Sokolova E., Nieto F. (2009) Cámaraite, $Ba_3NaTi_4(Fe^{2+},Mn)_8(Si_2O_7)_4O_4\ (OH,F)_7$. II. The crystal structure and crystal chemistry of a new group-II Ti-disilicate mineral. *Mineral. Mag.*, **73**, 855-870.

Chao G.Y. (1991) Perraultite, a new hydrous Na-K-Ba-Mn-Ti-Nb silicate species from Mont Saint-Hilaire, Quebec. *Canad. Mineral.*, **29**, 355-358.

Christiansen C.C., Johnsen O. Makovicky E. (2003) Crystal chemistry of the rosenbuschitegroup. *Canad. Mineral.*, **41**, 1203-1224.

Christiansen C.C., Makovicky E., Johnsen O. (1999) Homology and typism in heterophyllosilicates: An alternative approach. *Neues Jahrb. Mineral., Abh*., **175**, 153-189.

Chukanov N.V., Aksenov S.M., Kasatkin A.V., Škoda R., Nestola F., Nodari L., Ryanskaya A.D., Rastsvetaeva R.K. (2019) 3*T* polytype of an iron-rich oxyphlogopite from the Bartoy volcanic field, Transbaikalia: Mössbauer, infrared, Raman spectroscopy, and crystal structure. *Phys. Chem. Miner.*, **46**(10), 899-908.

Chukanov N.V., Moiseev M.M., Pekov I.V., Lazebnik K.A., Rastsvetaeva R.K., Zayakina N.V., Ferraris G., Ivaldi G. (2004) Nabalamprophyllite Ba (Na, Ba) $\{Na_3Ti[Ti_2O_2Si_4O_{14}(OH,F)_2\}$, a new layered lamprophyllite-group mineral from the alkaline-ultrabasic massifs Inagli and Kovdor, Russia. *Zapiski VMO*, **133**(1), 59-72.

Dornberger-Schiff K., Backhaus K., Ďurovič***S. (1982)*** Polytypism of Micas: OD-Interpretation, Stacking Symbols, Symmetry Relations. *Clays and Clay Minerals*, **30**(5), 364-374.

Eskova E.M., Dusmatov V.D., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Voronkov A.A. (2003) Surkhobite (Ca,Na)(Ba,K)$(Fe^{3+},Mn)_4Ti_2(Si_4O_{14})O_2(F,OH,O)_3$. The new mineral (The Alai Ridge, Tadjkistan). *Zapiski VMO*, **132**(2), 60-67. (In Russ.)

Ferraris G., Ivaldi G. (2002) Structural features of micas. *Rev. Mineral. Geochem*., **46**(1), 117-153.

Hawthorne F.C., Ungaretti L., Oberti R. (1995) Site populations in minerals: Terminology and presentation of results of crystal-structure refinement. *Canad. Mineral.*, **33**, 907-911.

Holtstam D. (1997) Jinshajiangite from the Norra Kärr alkaline intrusion, Jönköping, Sweden. *GFF*, **120**(4), 373-374.

Hong W., Fu P. (1981) Jinshajiangite, a new Ba-Mn-Fe-Ti-bearing silicate mineral. *Acta Mineral. Sin.*, **1**(1), 16-23. (In Chinese with English abstract)

Ilyin G.S., Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M. (2025) Pseudosymmetry andcation ordering in heterophyllosilicates. 1.Refinement of the crystal structure of schüllerite $Ba_2Na(Mn,Ca)(Fe^{3+},Mg,Fe^{2+})_2Ti_2(Si_2O_7)_2(O,F)_4$. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 212-220. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-212-220

Jin S., Xu H., Lee S., Fu P. (2018) Jinshajiangite: Structure, twinning and pseudosymmetry. *Acta Cryst. B*, **74**, 525-336.

Johnsen O. (1996) TEM observations and X-ray powder data on lamprophyllite polytypes from Gardiner Complex, East Greenland. *Neues Jahrb. Mineral., Monatsh*., 407-417.

Krivovichev S.V. (2020) Feldspar polymorphs: diversity, complexity, stability. *Zapiski RMO,* **149**(4), 16-66.

Krivovichev S.V., Armbruster T., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Ya.A., Men'shikov Yu.P. (2003) Crystal structures of lamprophyllite-2M and lamprophyllite-2Ofrom the Lovozero alkaline massif, Kola peninsula, Russia. *Eur. J. Mineral*., **15**, 711-718.

Li G., Xiong M., Shi N., Ma Z. (2011) A New Three-Dimensional Superstructure in Bafertisite. *Acta Geolog. Sin.*, **85**(5), 1028-1035.

Lykova I.S., Pekov I.V., Kononkova N.N., Shpachenko A.K. (2010) Jinshanjiangite and bafertisite from the Gremyakha-Vyrmes alkaline complex, Kola peninsula. *Geol. Ore Dep.*, **52**(8), 837-842 (translated from *Zapiski RMO*, **139**(2), 73-79).

Moore P. (1971) Ericssonite and orthoericssonite. Two new members of the lamprophyllite group from Långban, Sweden. *Lithos*, **4**, 137-145.

Mottana A., Murata T., Wu Z.Y. (1997) The local structure of Ca-Na pyroxenes. I. XANES study at the Na K-edge. *Phys. Chem. Mineral*., **24**, 500-509.

Nespolo M., Ferraris G., Souvignier B. (2014) Effects of merohedric twinning on the diffraction pattern. *Acta Crystallogr. A*, **70**(2), 106-125.

Pekov I.V., Belovitskaya Yu.V., Kartashov P.M., Chukanov N.V., Yamnova N.A., & Egorov-Tismenko Yu.K. (1999) The new data on perraultite (The Azov sea region). *Zapiski VMO*, **128**(3), 112-120. (In Russ.)

Petříček V., Dušek M., Palatinus L. (2014) Crystallographic computing system JANA2006: General features. *Z. Kristallogr.*, **229**(5), 345-352.

Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Aksenov S.M. (2016) The crystal chemistry of lamprophyllite-related minerals: A review. *Eur. J. Mineral*., **28**(5), 915-930.

Rastsvetaeva R.K., Rozenberg K.A., Chukanov N.V. (2008) Crystal structure of jinshajiangite from the Norra Kärr complex (Sweden). *Crystallogr. Rep.*, **53**(4), 553-556.

Rastsvetaeva R.K., Eskova E.M., Dusmatov V.D., Chukanov N.V., Schneider F. (2008) Surkhobite: revalidation and redefinition with the new formula, $(Ba,K)_2CaNa(Mn,Fe^{2+},Fe^{3+})_8Ti_4(Si_2O_7)_4O_4(F,OH,O)_6$. *Eur. J. Mineral.*, **20**, 289-295.

Sokolova E., Cámara F. (2017) The seidozerite supergroup of TS-block minerals: nomenclature and classification, with change of the following names: rinkite to rinkite-(Ce), mosandrite to mosandrite-(Ce), hainite to hainite-(Y) and innelite-1T to innelite-1A. *Mineral. Mag*., **81**, 1457-1484.

Sokolova E., Cámara F., Abdu Y. A., Hawthorne F. C., Horváth L., Pfenninger-Horváth E. (2015) Bobshannonite, $Na_2KBa(Mn,Na)_8(Nb,Ti)_4(Si_2O_7)_4O_4(OH)_4(O,F)_2$, a new TS-block mineral from Mont Saint-Hilaire, Québec, Canada: Description and crystal structure. *Mineral. Mag.*, **79**(7), 1791-1811.

Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C. (2011) From structure topology to chemical composition. XI. Titanium silicates: Crystal structures of innelite-1T and innelite-2M from the Inagli massif, Yakutia, Russia, and the crystal chemistry of innelite. *Mineral. Mag*., **75**(4), 2495-2518.

Sokolova E., Cámara F., Hawthorne F.C., Abdu Y. (2009) From structure topology to chemical composition. VII. Titanium silicates: The crystal structure and crystal chemistry of jinshajiangite. *Eur. J. Mineral.*, **21**(4), 871-883.

Sokolova E., Day M.C., Hawthorne F.C., Agakhanov A.A., Cámara F., Uvarova Yu.A., Della Ventura G. (2021) From Structure Topology to Chemical Composition. XXIX. Revision of the Crystal Structure of Perraultite, $NaBaMn_4Ti_2(Si_2O_7)_2O_2(OH)_2F$, a Seidozerite-Supergroup TS-Block Mineral from the Oktyabr'skii Massif, Ukraine, and Discreditation of Surkhobite. *Canad. Mineral.*, **59**(2), 365-379.

Sokolova E., Hawthorne F.C. (2008) From structure topology to chemical composition. IV. Titanium silicates: The orthorhombic polytype of nabalamprophyllite from Lovozero massif, Kola Peninsula, Russia. *Can. Mineral.*, **46**,

1469-1477.

Sokolova E., Hawthorne F.C., Cámara F., Della Ventura G., Uvarova Yu.A. (2019) From structure topology to chemical composition. XXVII. Revision of the crystal chemistry of the perraultite-type minerals of the seidozerite supergroup: Jinshajiangite, surkhobite, and bobshannonite. *Canad. Mineral.*, **58**(1), 19-43.

Stachowicz M., Welch M.D., Bagiński B., Kartashov P.M., Macdonald R., Woźniak K. (2019) Cation Ordering, Valence States, and Symmetry Breaking in the Crystal-Chemically Complex Mineral Chevkinite-(Ce): Recrystallization, Transformation, and Metamict States in Chevkinite. *Amer. Mineral.*, **104**(10), 1481-1486.

Volkov S.N., Aksenov S.M., Charkin D.O., Banaru A.M., Banaru D.A., Vaitieva Yu.A., Krzhizhanovskaya M.G., Yamnova N.A., Kireev V.E., Gosteva A.N., Tsvetov N.S. Savchenko Y.E., Bubnova R.S. (2024) Preparation of novel silver borates by soft hydrothermal synthesis in sealed tubes: New representatives of larderellite and veatchite families. *Solid State Sci.*, **148**, 107414.

Yamnova N.A., Egorov-Tismenko Yu.K., Pekov I.V. (1998) Crystal structure of perraultite from the Coastal Region of the Sea of Azov. *Crystallogr. Rep.*, **41**, 401-410.

Yang H., Hircschmann M.M. (1995) Crystal structure of $P2_1/m$ ferromagnesian amphibole and the role of cation ordering and composition in the $P2_1/m$-$C2/m$ transition in cummingtonite. *Amer. Mineral.*, **80**, 916-922.

Yushkin N.P., Shafranovsky I.I., Yanulov K.P. (1987) The laws of symmetry in mineralogy. Leningrad, Nauka, 335 p. (In Russ.)

ТИПОМОРФИЗМ, КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ФИЗИКА МИНЕРАЛОВ

УДК 548.3+546.06 DOI: 10.24930/1681-9004-2025-25-2-238-250

Франкаменит в чароитовых породах Мурунского массива: сравнительная характеристика зеленой и сиренево-серой разновидности

Е. В. Канева[1], Т. А. Радомская[1], Э. Ю. Докучиц[2], Р. Ю. Шендрик[1]

[1]*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А, e-mail: kev604@mail.ru*
[2]*Китайский университет геонаук, 430074, г. Ухань, Дорога Лумо, 388, Китай*

Поступила в редакцию 30.12.2024 г., принята к печати 01.04.2025 г.

Объект исследования. В чароитовых породах Мурунского массива обнаружены две разновидности франкаменита: зеленая и сиренево-серая. *Цель исследования*. Целью данного исследования является сравнительный анализ образцов франкаменита сиренево-серого и зеленого цвета. *Материалы и методы*. Минеральный состав чароитовых пород с франкаменитом изучался оптическим петрографическим методом с использованием поляризационного микроскопа, химический состав – на электронно-зондовом микроанализаторе. Кристаллическая структура франкаменита исследовалась с помощью монокристального автоматического дифрактометра, а спектры поглощения и фотолюминесценции получены на спектрофотометре и спектрофлюориметре соответственно. *Результаты*. Исследованы морфогенетические особенности образцов пород, содержащих франкаменит, его парагенетические ассоциации и взаимосвязи с ассоциирующими минералами. По химическому составу содержания Na_2O и CaO в образцах практически идентичны ранее изученным мурунским образцам, в то время как уровень K_2O для сиренево-серого и зеленого франкаменита выше, чем в анализах других авторов. Также была изучена кристаллическая структура зеленого франкаменита, проведено его сравнение с сиренево-серым образцом, интерпретированы спектры поглощения и фотолюминесценции. *Выводы*. Обе разновидности минерала отличаются по ассоциациям сопутствующих минералов: зеленый франкаменит обычно ассоциирует с чароитом, эгирином, микроклином и кварцем, в то время как сиренево-серый – с чароитом, амфиболом, кварцем, стисиитом и апатитом. Посредством исследования методами ЭПР, оптического поглощения и фотолюминесценции установлено, что зеленая окраска франкаменита связана с переходами с переносом заряда Fe/Ti и Fe^{2+}/Fe^{3+}.

Ключевые слова: *франкаменит, Мурунский щелочной массив, петрография, кристаллохимия, спектроскопия*

Источник финансирования

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0005

Frankamenite in charoite rocks of the Murun massif: comparative characterization of green and lilac-gray varieties

Ekaterina V. Kaneva[1], Tatiana A. Radomskaya[1], Emilia Yu. Dokuchits[2], Roman Yu. Shendrik[1]

[1]*A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, 1A Favorsky st., Irkutsk 664033, Russia, e-mail: kev604@mail.ru*
[2]*China University of Geosciences, 388 Lumo Road, Wuhan 430074, P.R. China*

Received 30.12.2024, accepted 01.04.2025

Research subject. Two varieties of frankamenite, green and lilac-gray, were discovered in the charoite rocks of the Murun massif. *Aim*. The aim of this study is a comparative analysis of lilac-gray and green frankamenite samples. *Materials and Methods*. The mineral composition of frankamenite-containing charoite rocks was studied by optical petrographic method using polarization microscope, the chemical composition was studied on electron probe microanalyzer. Crystal structure of frankamenite was studied using single crystal automatic diffractometer, and absorption and photoluminescence spectra were obtained on spectrophotometer and spectrofluorometer respectively. *Results*. The morphogenetic features of rock samples containing frankamenite, its paragenetic associations and relationships with associated minerals were studied. In terms of chemical composition, the Na_2O and CaO contents in the samples are almost identical to the previously studied Murun samples, while the K_2O level for lilac-gray and green frankamenite is higher than in the analyses of other authors.

Для цитирования: Канева Е.В., Радомская Т.А., Докучиц Э.Ю., Шендрик Р.Ю. (2025) Франкаменит в чароитовых породах Мурунского массива: сравнительная характеристика зеленой и сиренево-серой разновидности. *Литосфера*, **25**(2), 238-250. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-238-250. EDN: XADALM

For citation: Kaneva E.V., Radomskaya T.A., Dokuchits E.Yu., Shendrik R.Yu. (2025) Frankamenite in charoite rocks of the Murun massif: comparative characterization of green and lilac-gray varieties. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 238-250. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-238-250. EDN: XADALM

© Е.В. Канева, Т.А. Радомская, Э.Ю. Докучиц, Р.Ю. Шендрик, 2025

The crystal structure of green frankamenite was also studied, compared with the lilac-gray sample, and absorption and photoluminescence spectra were analyzed. *Conclusions*. Both varieties of the mineral differ in their associations of minerals: green frankamenite is usually associated with charoite, aegirine, microcline and quartz, while lilac-gray frankamenite is associated with charoite, amphibole, quartz, steacyite and apatite. Using EPR, optical absorption and photoluminescence methods, it was established that the green color of frankamenite is associated with Fe/Ti and Fe^{2+}/Fe^{3+} charge transfer transitions.

Keywords: *frankamenite, Murun alkaline massif, petrography, crystal chemistry, spectroscopy*

Funding information

The study was performed by the governmental assignment in terms of Project No. 0284-2021-0005

ВВЕДЕНИЕ

Силикаты с трубчатым типом анион-радикала представляют собой уникальный класс минералов, структура которых образована кремнекислородными тетраэдрами, полимеризованными бесконечно в одном направлении и расположенными между стенками реберно-поделенных октаэдров. В данном исследовании рассматривается редкий минерал франкаменит, $K_3Na_3Ca_5(Si_{12}O_{30})(F,OH)_4 \cdot nH_2O$, встречающийся в щелочных породах Мурунского массива и относящийся к группе трубчатых силикатов. Хотя щелочные породы не являются наиболее распространенными среди магматических, они имеют свои уникальные геохимические и минералогические характеристики. Изучение кристаллической структуры минералов щелочных комплексов остается важной задачей для минералогии, поскольку многие редкие щелочные силикаты со сложными кристаллическими структурами еще не были достаточно подробно охарактеризованы и требуют более глубокого изучения. Структурные и типохимические характеристики этих сложных силикатов могут также служить индикаторами для генетической минералогии различных геологических сред.

Франкаменит является уникальным щелочным силикатом, на сегодняшний день встречающимся только на Мурунском массиве (Хомяков и др., 2009). Значение параметра сложности $I_{G,total}$ (примерно 340 бит/яч., Krivovichev, 2013), относит франкаменит к минералам с кристаллической структурой средней сложности. Согласно иерархии силикатных минералов (Day, Hawthorne, 2020), он представляет собой трубчатый силикат с одномерной тетраэдрической полимеризацией. Трубки $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$ состоят из двух связанных лент шестичленных кремнекислородных колец и соединены с гофрированными слоями Ca^{2+} и Na^{+}-октаэдров, а внутренние каналы содержат ионы K^{+} и молекулы H_2O. Аналогичные трубки встречаются в структуре канасита (Рождественская и др., 1988) и фторканасита (Хомяков и др., 2009), так как франкаменит является их триклинной полиморфной модификацией.

Канасит содержит в своей структуре четыре позиции $(OH)^{-}$, в то время как фторканасит включает две позиции F, одну $(OH)^{-}$ и смешанную (F,OH)-позицию, связывающиеся с Na^{+}- и Ca^{2+}-октаэдрами. Кристаллическая структура канасита, открытого в Хибинах в 1950-х гг., детально изучалась (Дорфман и др., 1959; Чирагов и др., 1969) и успешно уточнена в 1988 г. И.В. Рождественской с коллегами (1988), которые также отметили различия в составе канасита из Хибинского и Мурунского массивов (Евдокимов, Регир, 1994).

В 1992 г. Л.В. Никишова и коллеги (1992) уточнили кристаллическую структуру минерала из чароититов Якутии, назвав его триклинным канаситом. Установленная для образца пространственная группа *P*1 объяснила трудности, возникшие при исследовании структуры в рамках пространственной группы *C*2/*m* (Рождественская и др., 1988), при этом кристаллическая структура и межатомные расстояния оказались схожими с моноклинным канаситом из Хибинского массива.

В 1994 г. Комиссией по новым минералам и названиям минералов ММА (CNMNC IMA) триклинный канасит был признан новым минералом (Никишова и др., 1996) и назван франкаменитом в честь кристаллографа профессора В.А. Франк-Каменецкого. Изначально и чароит считался сиреневым канаситом, но после исследования был выделен как новый минеральный вид (Рогова и др.,1978; Конев и др., 1996). В 1996 г. были опубликованы результаты уточнения структуры франкаменита (Rozhdestvenskaya et al., 1996).

В 2003 г. Р.К. Расцветаева и соавторы (2003) описали канасит из Хибинского массива с высоким содержанием фтора, структура которого отличалась пространственной группой (*Cm* вместо *C*2/*m*) и заполнением октаэдрических позиций. В 2007 г. он был признан новым минералом фторканаситом (Хомяков и др., 2009).

Таким образом, фторканасит можно считать либо фтористым аналогом канасита, либо моноклинным аналогом франкаменита (Расцветаева и др., 2003). Дальнейших исследований минералов группы канасита за последние 15 лет практически не

проводилось, хотя оптические и колебательные свойства до сих пор недостаточно изучены.

В последние годы исследования кристаллохимических свойств сложных силикатов с цепочечными элементами в структурах приобрели значимость для разработки биоактивной стеклокерамики. Минералы с трубчатыми структурами обладают отличительными оптическими характеристиками, что открывает новые возможности для их использования в фотоэлектрических устройствах, оптических сенсорах, а также в солнечных батареях и светодиодах (например, Czaja, Lisiecki, 2019; Kaneva et al., 2020a). Франкаменит содержит катионы (M-позиции), которые можно легировать ионами переходных металлов и лантанидов, что делает его перспективным для производства ионообменников и люминофоров (Kaneva et al., 2023, Шендрик и др., 2023).

Сложные силикатные минеральные фазы представляют собой важные модельные объекты для изучения технологических свойств материалов, благодаря своей стабильности и устойчивости к различным физико-химическим воздействиям, что позволяет глубже понять механизмы их формирования и преобразования, а также способствует разработке новых технологий и оптимизации производственных процессов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В Мурунском массиве в чароитовых породах встречаются две разновидности франкаменита: зеленая и сиренево-серая. Образцы для исследования были предоставлены государственным минералогическим музеем им. А.В. Сидорова ИРНИТУ, минералогическим музеем горнопромышленного предприятия АО “Байкалкварсамоцветы” и М.А. Митичкиным.

Образцы франкаменита сиренево-серого и зеленого цвета были найдены в чароитовых породах на Маломурунском массиве, где минерал ассоциирует с чароитом, пектолитом, микроклином, эгирином, тинакситом, кварцем (Евдокимов, Регир, 1994). Франкаменит образует уплощенные, розетковидные или радиально-лучистые агрегаты и считается необычным коллекционным камнем (Hanus et al., 2020). В Мурунском массиве в чароитовых породах можно встретить несколько цветовых разновидностей франкаменита, включая серые, голубовато-сиреневые и зеленоватые оттенки (Конев и др., 1996). Зеленый франкаменит встречается в виде идиоморфных кристаллов на участке Магистральный, тогда как сиренево-серый образует дендритовые агрегаты на участках Старый и Восточный. В данной работе образцы обозначены как ССФ (сиреневато-серый франкаменит) и ЗФ (зеленый франкаменит).

Минеральный состав чароитовых пород, содержащих франкаменит, изучался оптическим петрографическим методом в проходящем свете в шлифах толщиной ~30–35 мкм с помощью поляризационного микроскопа Olympus BX-51 с 20-500-кратным диапазоном увеличения, с функциями проходящего и отраженного света, оснащенного фотоаппаратом Olympus. Исследовались морфогенетические особенности франкаменита, его парагенетические ассоциации, выявлялись взаимоотношения ассоциирующих с ним минералов. Один дубликат шлифа с сиренево-серым франкаменитом был прокрашен по специальной методике, позволяющей на качественном уровне определить присутствие ионов Ca^{2+} в карбонатах. Непокрытый покровным стеклом шлиф погружали на 1 минуту в 1%-й раствор ализаринового красного С в дистиллированной воде с добавлением 6 капель 50% HCl. Карбонаты, содержащие ионы Ca^{2+} окрашиваются в яркорозовый цвет.

Химический состав был проанализирован с помощью электронно-зондового микроанализатора JEOL JXA-8230 (Япония). Условия работы для количественного WDS анализа включали ускоряющее напряжение 15 кВ, ток пучка 5 нА и размер пятна 20 мкм. Данные скорректированы с использованием процедуры коррекции ZAF (атомный номер, поглощение, флуоресценция). Содержание H_2O было рассчитано по разнице и затем учтено в процедуре коррекции ZAF. Время счета пиковой интенсивности составило 10 с для Ca, Mg, K, F, Si, Al, Fe, Na, Sr и Ba и 20 с для Ti и Mn. Время счета фона составило 1/2 времени счета пиков для высоко- и низкоэнергетических фонов. В качестве стандартов были использованы: диопсид (Ca, Mg), санидин (K), флюорит (F), оливин (Si), жадеит (Na), родонит (Mn), SrF_2 (Sr), пироп (Al, Fe) и барит (Ba).

Кристаллическая структура образцов франкаменита была изучена с использованием автоматического дифрактометра Bruker AXS D8 VENTURE с использованием монохроматизированного рентгеновского Mo*Ka* излучения. Условия работы составляли 50 кВ и 1 мА. Рабочее расстояние от детектора до кристалла составило 40 мм. Стратегия сбора данных была оптимизирована с помощью пакета APEX2 (Bruker AXS Inc) (Bruker, 2007a). Для записи всей сферы Эвальда (±h, ±k, ±l) до θmax ~33° была использована комбинация нескольких наборов вращений по ω и ϕ. Извлечение интенсивностей отражений и корректировка LP-эффекта были выполнены с помощью пакета SAINT (Bruker, 2007b). Кристаллическая структура была уточнена в пространственной группе *P*1 с использованием программы CRYSTALS (Betteridge et al., 2003). В результате уточнения кристаллической структуры с использованием программы ROTAX (Copper, 2002) было выявлено двойникование с матрицей [101, $\bar{1}1\ 0.5$, $00\bar{1}$], характерной для обоих образцов ССФ (Kaneva et al., 2023) и ЗФ. Из-за несовершенства кристалличности образцов результаты

рентгеноструктурного исследования не позволяют локализовать атомы H групп $(OH)^-$ и молекул воды. Качество кристаллов было плохим, и представленные результаты являются наилучшими после нескольких попыток сбора дифракционных данных.

Спектры поглощения были измерены на спектрофотометре Perkin-Elmer Lambda 950 при комнатной температуре. Съемка зерен толщиной 1.4 мм проводилась в режиме пропускания в деполяризованном свете. Спектры фотолюминесценции были получены на спектрофлюориметре Perkin-Elmer LS-55 при возбуждении ксеноновой лампой. ЭПР спектры регистрировались с помощью спектрометра РЭ-1306 в X-диапазоне с частотой 9.3841 ГГц при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Петрография чароитовых пород с франкаменитом

Призматические удлиненные идиоморфные и гипидиоморфные кристаллы зеленого франкаменита достигают в длину 10 см при ширине 1.5 × 1.0 см (рис. 1а). Зеленый франкаменит содержит вытя-

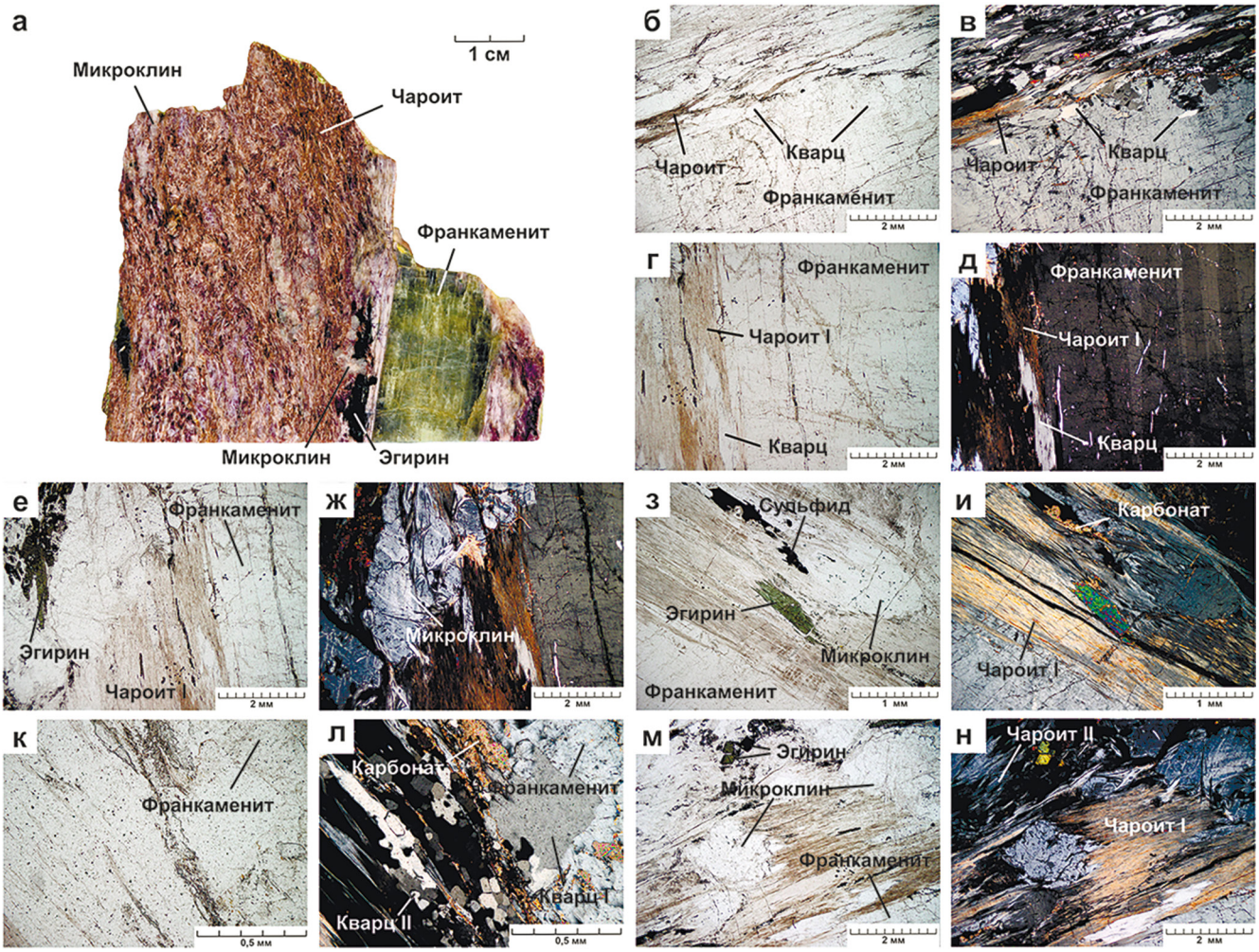

Рис. 1. Фотография полированного штуфного образца чароитовой породы с зеленым франкаменитом (а) и микрофотографии шлифов из него в проходящем свете (б–н).

Поляризаторы параллельны (б, г, е, з, к, м), поляризаторы скрещены (в, д, ж, и, л, н). Образец предоставлен минералогическим музеем горнопромышленного предприятия АО “Байкалкварсамоцветы”.

Fig. 1. Photograph of a polished sample of charoite rock with green frankamenite (a) and micrographs of the thin sections in transmitted light (б–н).

Polarizers are parallel (б, г, е, з, к, м), polarizers are crossed (в, д, ж, и, л, н). The sample was provided by the mineralogical museum of the mining company JSC Baikalkvarsamotsvety.

нутые вдоль удлинения включения кварца и чароита (рис. 1б–д). В шлифе при скрещенных поляризаторах во франкамените отмечается полисинтетическое двойникование (см. рис. 1д). В чароитовой породе наряду с франкаменитом встречаются идиоморфные и гипидиоморфные зерна эгирина 0.3 × 1.0 мм (рис. 1е–и), образующие сростки в виде радиально-лучистых и линзовидных агрегатов. Также отмечаются довольно крупные линзовидные обособления микроклина размером 4 × 2 мм (см. рис. 1е–и), сростки зерен сульфидов, преимущественно галенита. Кварц присутствует в виде двух разновидностей (рис. 1к–л). Одна представлена отдельными вытянутыми зернами, размер которых не превышает 0.5 × 2.0 мм. Вторая разновидность кварца представляет собой мелкие изометричные и субизометричные зерна, образующие линзовидные агрегаты среди чароитовой массы. Чароит также образует две разновидности. Первая представлена длиннопризматическими недеформированными кристаллами чароита, вытянутыми вдоль удлинения кристалла франкаменита. Вторая разновидность чароита отмечается на удалении 0.5–1.0 см от франкаменита в виде деформированных лейст, ассоциирующих с изометричными зернистыми агрегатами микроклина (см. рис. 1а).

Дендритовые агрегаты сиренево-серого франкаменита достигают в длину 10–15 см и сложены вытянутыми досковидными зернами (рис. 2а, б). Отдельные зерна достигают в длину 1 см при ширине 3 мм. В чароитовых породах, содержащих сиренево-серый франкаменит отмечаются кристаллы желтого стисиита, линзовидные обособления щелочного амфибола и кварца (см. рис. 2а, б). В шлифах сиренево-серый франкаменит почти бесцветен и имеет еле уловимый серовато-желтоватый оттенок (рис. 2в, д). При скрещенных поляризаторах в зернах отмечается полисинтетическое двойникование (см. рис. 2д). Цвета интерференционной окраски франкаменита в шлифах толщиной 30 мкм – лавандаво-серые первого порядка (рис. 2г, е, к), в шлифах толщиной 35 мкм – желтые первого порядка (рис. 2з, м, о). Сиренево-серый франкаменит не образует отчетливых контактов с чароитом, а внутри зерен отмечаются множественные включения длиннопризматических кристаллов чароита, что указывает на близкую по времени кристаллизацию франкаменита и чароита (см. рис. 2в–е). В шлифах сиренево-серый франкаменит почти бесцветен и имеет еле уловимый серовато-желтоватый оттенок (см. рис. 2в, д). При скрещенных поляризаторах в зернах отмечается полисинтетическое двойникование (см. рис. 2д). Цвета интерференционной окраски франкаменита в шлифах толщиной 30 мкм – лавандаво-серые первого порядка (см. рис. 2 г, е, к), в шлифах толщиной 35 мкм – желтые первого порядка (см. рис. 2з, м, о). Франкаменит ассоциирует с линзовидными агрегатами амфибола (см. рис. 2л, м) и единичными субизометричными зернами апатита (рис. 2ж). Зерна франкаменита разбиты двумя системами трещин. Ранняя заполнена кварцем, а поздняя – карбонатами (см. рис. 2г, к). В чароитовой породе прожилки кварца и карбоната прослеживаются вдоль сланцеватости и плойчатости чароитовых агрегатов. Причем в чароите они образуют довольно широкие раздувы шириной до 0.6 мм, в то время как во франкамените ширина кварцевых и карбонатных прожилков не превышает 0.02 мм. В центральной части жил, заполненных зернами кварца, встречаются вкрапления зерен карбоната (см. рис. 2и, к). Чароит в ассоциации с сиренево-серым франкаменитом представлен сланцевато-плойчатой морфологической разновидностью. В результате процессов выветривания франкаменит приобретает буроватый оттенок за счет присутствия гидроксидов железа вдоль границ зерен, плоскостей спайности и трещин (см. рис. 2 ж, л, н).

Химический состав и кристаллическая структура

Средний химический состав (определенный по восьми точкам) и атомные соотношения (по 12 (Si + Al) катионам) франкаменита представлены в табл. 1. Содержание Na_2O и CaO почти идентично содержанию в ранее изученных образцах из Мурунского месторождения (Dokuchits et al., 2022; Kaneva et al., 2023), в то время содержание K_2O для образцов ССФ (Kaneva et al., 2023) и ЗФ выше по сравнению с анализами Э.Ю. Докучиц (Dokuchits et al., 2022). Содержание F в указанной работе варьирует от 3.72 до 5.75 мас. %, а в образцах ССФ и ЗФ – от 4.30 до 4.76 мас. %.

Учитывая результаты электронно-зондового микроанализа и уточнения кристаллической структуры, предложены следующие кристаллохимические формулы для образцов сиренево-серого и зеленого франкаменита:
$K_{2.97}Ba_{0.01}Na_{2.74}Ca_{5.03}Mn_{0.08}Sr_{0.03}Fe_{0.01}[Si_{11.99}Al_{0.01}O_{30}](F_3(OH))\cdot 0.64H_2O$ для ССФ (Kaneva et al., 2023) и $K_{2.85}Na_{2.66}Ca_{4.94}Sr_{0.08}Mn_{0.05}Fe_{0.05}[Si_{12}O_{30}](F_{3.06}(OH)_{0.94})\cdot 0.83H_2O$ – для ЗФ.

Сводные данные о монокристаллах, параметрах уточнении структуры, избранные межатомные расстояния, а также данные о заселенности катионных позиций приведены в табл. 2. Проекция кристаллической структуры франкаменита вдоль оси *a* показана на рис. 3а.

Средние расстояния в Si-тетраэдрах находятся в пределах 1.60(2)–1.64(1) Å для образца ССФ (Kaneva et al., 2023) и 1.55(2)–1.71(1) Å для ЗФ (см. табл. 2). Установлено удовлетворительное соответствие между средним количеством электронов и средними межатомными расстояниями, по-

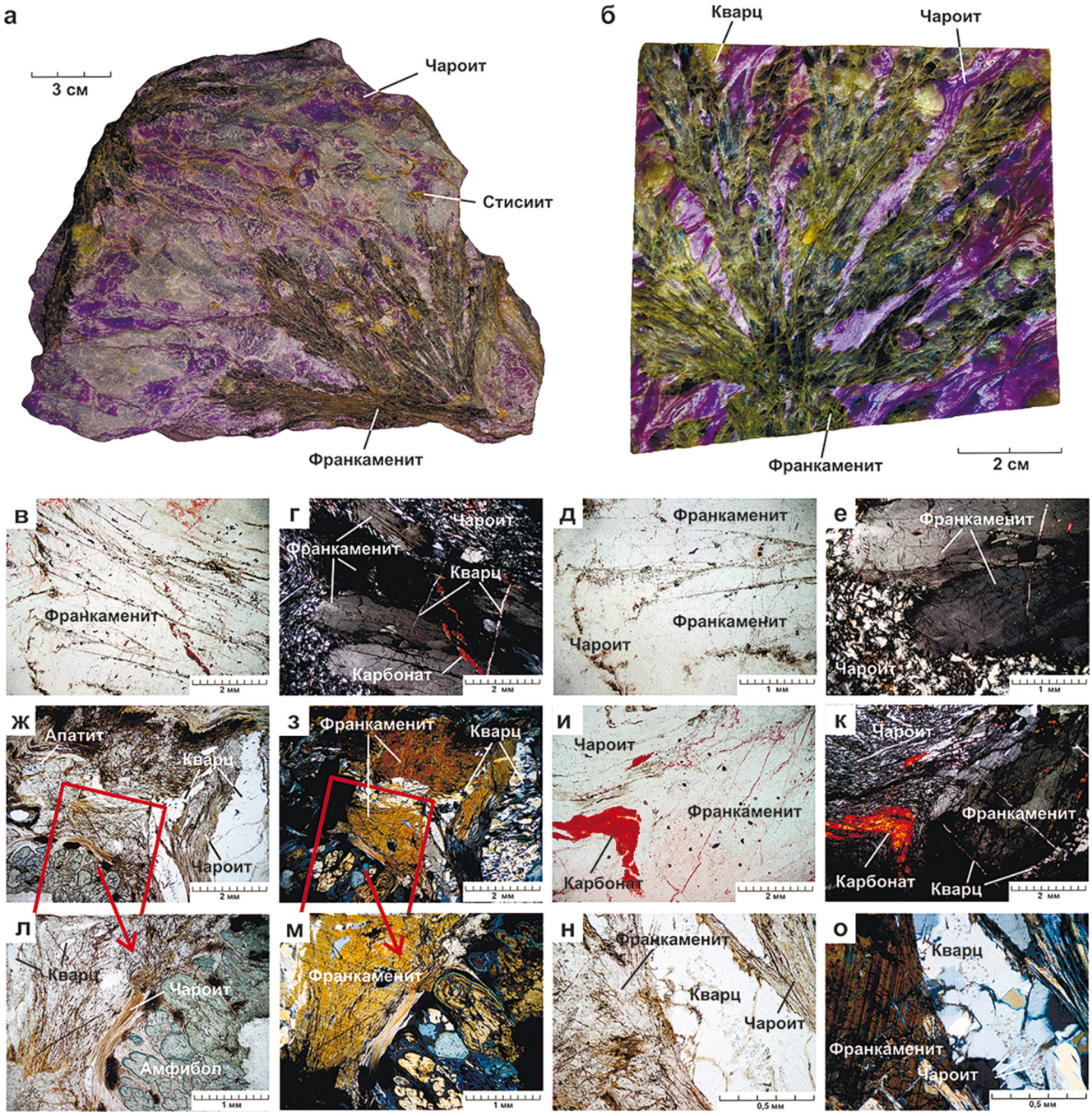

Рис. 2. Фотографии штуфных образцов чароитовой породы с сиренево-серым франкаменитом (а, б).

Неполированный образец (а) является собственностью государственного минералогического музея им. А.В. Сидорова ИРНИТУ (номер по КП (ГИК): ММУ ОФ 10691, инвентарный номер 13/687). Полированный образец (б) принадлежит М.А. Митичкину Микрофотографии шлифов в проходящем свете (в–о). Поляризаторы параллельны (в, д, ж, и, л, н), поляризаторы скрещены (г, е, з, к, м, о). Интерференционная окраска минералов на микрофотографиях (з, м, о) соответствует толщине шлифа ~35 мкм.

Fig. 2. Photographs of hand-cut specimens of charoite rock with lilac-gray frankamenite (а, б).

Unpolished specimen (а) is the property of the A.V. Sidorov State Mineralogical Museum of Irkutsk National Research Technical University (KP (GIK) number: MMU OF 10691, inventory number 13/687). Polished specimen (б) belongs to M.A. Mitichkin. Micrographs of thin sections in transmitted light (в–о). Polarizers are parallel (в, д, ж, и, л, н), polarizers are crossed (г, е, з, к, м, о). Interference coloring of minerals in micrographs (з, м, о) corresponds to a thin section thickness of ~35 μm.

Таблица 1. Средний химический состав (мас. %) исследованных образцов франкаменита

Table 1. Average chemical composition (wt %) of the studied frankamenite samples

Оксиды	Мас. %	Диапазон	Ст. откл.	Мас. %	Диапазон	Ст. откл.	Атом	А.ф.е.	
	ЗФ (Данная работа)			ССФ (Kaneva et al., 2023)				ЗФ (Данная работа)	ССФ (Kaneva et al., 2023)
SiO_2	55.99	54.95–56.21	0.53	55.78	54.81–57.19	0.35	Si	12	11.99
Al_2O_3	Н.п.о.	–	–	0.04	0–0.29	0.05	Al	–	0.01
Na_2O	6.40	5.97–7.00	0.42	6.57	6.09–6.91	0.26	Na	2.66	2.74
MgO	0.08	0.04–0.12	0.03	0.01	0–0.03	0.01	Mg	0.03	–
K_2O	10.44	9.89–10.92	0.26	10.82	10.62–11.08	0.14	K	2.85	2.97
CaO	21.50	21.34–22.08	0.35	21.83	21.45–22.15	0.21	Ca	4.94	5.03
TiO_2	0.01	0–0.04	0.01	Н.п.о.	–	–	Ti	–	–
MnO	0.25	0.20–0.37	0.05	0.42	0.34–0.48	0.04	Mn	0.05	0.08
FeO	0.27	0.25–0.33	0.04	0.07	0.03–0.12	0.04	Fe	0.05	0.01
SrO	0.63	0.49–0.79	0.09	0.28	0.17–0.39	0.06	Sr	0.08	0.03
BaO	0.04	0–0.06	0.03	0.10	0–0.26	0.09	Ba	–	0.01
F	4.51	4.15–4.76	0.24	4.41	4.30–4.61	0.16	F	3.06	3.00
Сумма	100.12			100.33					
O=F2	1.90			1.86					
H_2O	1.76			1.56					
Всего	99.98			100.03					

лученными по результатам электронно-зондового микроанализа и структурного уточнения. Расстояние между катионами и анионами и объем октаэдров M1 и M8 являются соответственно наибольшими и наименьшими для обоих образцов. В кристаллической структуре франкаменита различают два типа внутренних полостей. Канал I, вытянутый вдоль оси *c* (рис. 3б), ограничен восьмичленными тетраэдрическими кольцами, с расстояниями между атомами кислорода ~ 7.4 × 6.1 Å; полость II, ограниченная восьмичленными кольцами простирается вдоль оси *a* (см. рис. 3а) и имеет поперечное сечение ~ 4.8 × 4.1 Å (Kaneva et al., 2023). Эффективная ширина (ecw) соответственно составляет ~ 4.7 × 3.4 и 2.1 × 1.4 Å (Kaneva et al., 2023), что означает, что по критериям микропористости только канал I отвечает требованию минимальной ширины 3.2 Å. Полости в канале I достаточно крупные и могут содержать “гостевые” атомы (по размерам соответствующие K и крупнее) и молекулы воды подобно микропористым материалам. Как было указано в предыдущей работе (Kaneva et al., 2023), на ИК-спектре сиренево-серого франкаменита четко отмечаются колебаниях двух типов OH-анионов, интенсивности полос которых различных образом уменьшаются при нагревании. Наблюдаемое различие в длинах связей <катион–анион> для полиэдров K1 и K2, K3 (см. табл. 2) указывает на более слабое взаимодействие между катионом K1 и атомами кислорода по сравнению с катионами K2 и K3, что объясняет наличие двух типов колебаний OH-анионов на ИК-спектрах. Наличие большой апертуры канала I облегчает движение через нее молекул воды и способствует дегидратации при низких температурах (Kaneva et al., 2020b; Bogdanov et al., 2021; Kaneva et al., 2023).

Природа окраски

На рис. 4 приведены спектры поглощения образцов ЗФ (кривая *1*) и ССФ (Kaneva et al., 2023) (кривая *2*). В образце ЗФ в спектре поглощения не выделяется никаких узких полос и наблюдается интенсивное плечо в коротковолновой области спектра, а также широкая полоса в области 600–800 нм. В образце ССФ наблюдаются полосы поглощения в области 405 нм и 420 нм и небольшое плечо в области 430 нм. При возбуждении в области интенсивного края поглощения образца ЗФ наблюдается полоса люминесценции с максимумом в области 680 нм. Кривая затухания люминесценции имеет экспоненциальную форму и постоянную затухания порядка 3 мс. Наблюдаемая люминесценция характерная для Fe^{3+} ионов в тетраэдрическом окружении.

На рис. 5 приведен спектр ЭПР образца ЗФ. В спектре ЭПР наблюдается интенсивный сигнал, связанный с Fe^{3+}. Наблюдается широкий бесструктурный сигнал с g-фактором 2.2, связанный с Fe^{3+} в октаэдрическом окружении, а также менее интенсивный сигнал с g-фактором 4.2, связанный с Fe^{3+} в низкосимметричном, скорее всего в тетраэдрическом окружении (Pathak et al., 2014), а также ЭПР сигнал от Mn^{2+} центров в октаэдрах. При этом, концентрация железа в тетраэдрическом окружении незначительна и составляет менее 0.01 формуль-

Таблица 2. Кристаллографические данные и параметры уточнения кристаллической структуры образцов франкаменита, геометрические параметры (межатомные расстояния (Å) в полиэдрах) и распределение катионов по полиэдрическим позициям, установленное с помощью уточнения кристаллической структуры и химического анализа

Table 2. Crystallographic data and parameters of the crystal structure refinement of frankamenite samples, geometric parameters (interatomic distances (Å) in polyhedra) and the distribution of cations over polyhedral positions established using refinement of the crystal structure and chemical analysis

Параметр	ЗФ (Данная работа)	ССФ (Kaneva et al., 2023)	Параметр	ЗФ (Данная работа)	ССФ (Kaneva et al., 2023)
Параметры элементарной ячейки			Параметры уточнения кристаллической структуры		
a (Å)	10.154(2)	10.093(1)	Отражений, используемых в уточнении ($I > 3\sigma_{(I)}$)	2408	7437
b (Å)	12.797(2)	12.695(1)			
c (Å)	7.278(2)	7.2347(8)			
α (°)	89.99(1)	89.954(4)	Число уточняемых параметров	544	515
β (°)	110.95(2)	111.043(4)			
γ (°)	110.26(1)	110.244(4)			
V (Å^3)	820.2(3)	803.6(2)	*R* (%)	8.18	3.67
			R_w (%)	10.00	4.75
			S	0.9382	1.0653
Соотношение элементов двойникования	0.62:0.38	0.50:0.50	$\Delta\rho_{min}/\Delta\rho_{max}$ (e^-/Å^3)	–0.66/1.24	–0.48/0.61
Межатомные расстояния <катион–анион> (Å) в тетраэдрах					
<Si1–O>	1.57(2)	1.61(2)	<Si7–O>	1.71(2)	1.63(1)
<Si2–O>	1.61(2)	1.61(1)	<Si8–O>	1.65(2)	1.64(1)
<Si3–O>	1.55(2)	1.64(1)	<Si9–O>	1.69(2)	1.60(1)
<Si4–O>	1.64(2)	1.63(1)	<Si10–O>	1.60(2)	1.62(1)
<Si5–O>	1.64(2)	1.60(2)	<Si11–O>	1.64(2)	1.63(1)
<Si6–O>	1.58(2)	1.62(1)	<Si12–O>	1.65(2)	1.63(1)
Распределение катионов по полиэдрическим позициям и межатомные расстояния <катион–анион> (Å) в K- и M-полиэдрах					
M1	$Na_{0.66}Ca_{0.33}$	$Na_{0.85}Ca_{0.10}Sr_{0.03}$	M7	$Ca_{0.68}Na_{0.30}$	$Ca_{0.75}Na_{0.23}$
<M1–(O,F)$_6$>	2.46(2)	2.44(2)	<M7–(O,F)$_6$>	2.39(2)	2.37(2)
M2	$Ca_{0.85}Mn_{0.05}Fe_{0.05}Sr_{0.05}$	$Ca_{0.99}$	M8	$Ca_{0.69}Na_{0.23}Mg_{0.03}$	$Ca_{0.58}Na_{0.32}Mn_{0.08}Fe_{0.01}$
<M2–O$_6$>	2.38(2)	2.37(2)	<M8–(O,F)$_6$>	2.37(2)	2.36(1)
M3	$Ca_{0.57}Na_{0.37}$	$Ca_{0.56}Na_{0.43}$	K1	$K_{0.90}$	$K_{0.99}$
<M3>–(O,F)$_6$>	2.42(2)	2.39(2)	<K1–(O,O$_w$)$_9$>	3.13(3)	3.10(2)
M4	$Ca_{0.68}Na_{0.30}$	$Ca_{0.76}Na_{0.23}$	K2	$K_{0.96}Sr_{0.03}$	$K_{0.99}$
<M4–(O,F)$_6$>	2.39(2)	2.37(2)	<K2–(O,O$_w$)$_{10}$>	3.02(3)	2.98(2)
M5	$Ca_{0.67}Na_{0.31}$	$Ca_{0.73}Na_{0.25}$	K3	$K_{0.99}$	$K_{0.99}Ba_{0.01}$
<M5–(O,F)$_6$>	2.39(2)	2.36(2)	<K3–(O,O$_w$)$_{10}$>	3.01(3)	2.98(2)
M6	$Na_{0.49}Ca_{0.47}$	$Ca_{0.56}Na_{0.43}$			
<M6–(O,F)$_6$>	2.40(2)	2.39(2)			

ной единицы. В образце ССФ в спектре ЭПР практически не наблюдалось сигнала от Fe^{3+} (Kaneva et al., 2023).

По цветовой диаграмме (вставка к рис. 4), рассчитанной из спектров поглощения, видно, что зеленая окраска образца франкаменита вызвана интенсивным коротковолновым плечом и наличием широкой бесструктурной полосы поглощения в области 600–800 нм. Цветовые координаты ЗФ в системе CIE 1931 равны (0.35; 0.45) в отличие от ССФ, координаты которого (0.37; 0.39). В работе (Kaneva et al., 2023) полосы поглощения в ССФ связаны с d–d переходами в d^5 в ионах Mn^{2+}. Положение полос поглощения Mn^{2+} и Fe^{3+} довольно близки между собой, и зачастую без дополнительных исследований, только по спектрам поглощения, сложно сказать к какому иону они относятся (Kaneva et al., 2024).

В образце ЗФ имеется некоторая концентрация Ti^{4+}, таким образом возможны переходы с перено-

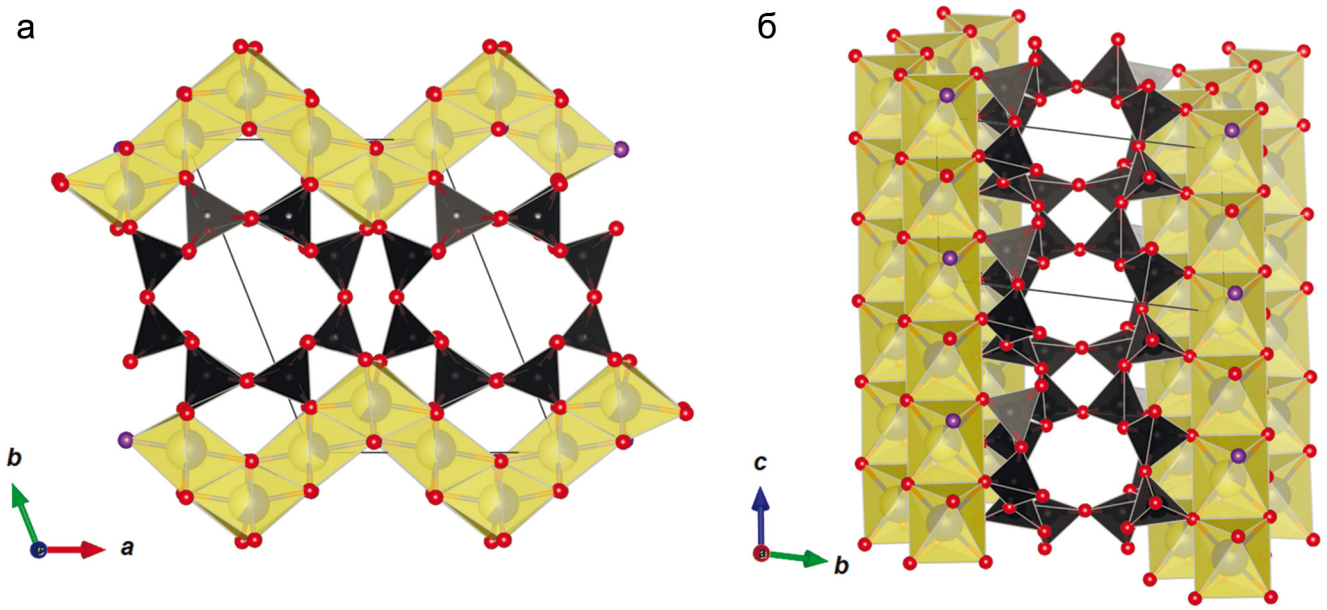

Рис. 3. Кристаллическая структура франкаменита в проекции вдоль оси *a* (а) и фрагмент кристаллической структуры в проекции вдоль оси *c* с апертурами канала I (б).

Si-тетраэдры окрашены в черный цвет, Ca/Na-полиэдры – в желтый. Атомы кислорода, фтора и калия – красные, фиолетовые и зеленые сферы соответственно. Частично закрашенные белым цветом сферы указывают на вакантные положения. На рисунке (б) не показаны атомы K и H_2O.

Fig. 3. Crystal structure of frankamenite in projection along the *a*-axis (a) and the fragment of the crystal structure in projection along the *c*-axis with apertures of channel I (б).

Si-tetrahedra are colored black, Ca/Na-polyhedra are colored yellow. Oxygen, fluorine, and potassium atoms are red, violet, and green spheres, respectively. Partially white-colored spheres indicate vacant positions. The K and H_2O atoms are not shown in the figure (б).

сом заряда Fe/Ti, которые как раз имеют полосы поглощения в области 420 нм (Mattson, Rossman, 1988), также в области 340 нм может находится интенсивная полоса поглощения, связанная с переходами с переносом заряда Mn/Ti. Широкая бесструктурная полоса может быть вызвана переходами в ионах Fe^{2+} и полосами с переносом заряда Fe^{2+}/Fe^{3+}, также эта полоса может быть вызвана переходами с переносом заряда Fe/Ti (Taran, 2019). Низкая интенсивность полосы поглощения свидетельствует о малой концентрации таких пар. Согласно работе (Taran, 2019) к появлению характерной окраски, связанной с полосами переноса заряда Fe/Ti приводит концентрация Ti менее 10^{-3} формульных единиц.

В обоих исследованных образцах франкаменита присутствует марганец, однако их окраска отличается. Более того, в образце ССФ наблюдается менее интенсивное плечо в коротковолновой области спектра и отсутствует широкая полосы в области 600–800 нм в отличие от образца ЗФ.

ЭПР сигнал и люминесценция в области 680 нм свидетельствуют о наличии Fe^{3+} в тетраэдрическом окружении в ЗФ франкамените. Вместе с тем возможно наличие и Fe^{2+}. Таким образом зеленая окраска ЗФ образца вызвана наличием полос с переносом заряда Fe^{2+}/Fe^{3+} в длинноволновой части спектра и полос Fe/Ti, Mn/Ti в коротковолновой области спектра. Тем не менее, сложно сделать однозначный вывод о природе зеленоватой окраски образца франкаменита ЗФ. По-видимому, на цвет сиренево-серого франкаменита влияют также включения игольчатых кристаллов чароита, придающих сиреневый оттенок минералу (Радомская и др., 2023а, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведены сравнительные морфогенетические исследования особенностей образцов пород и парагенетических ассоциаций франкаменита сиренево-серого и зеленого цвета из щелочных пород Мурунского массива.

Обе разновидности отличаются по ассоциации сопутствующих минералов. Для зеленого франкаменита характерна идиоморфная и гипидиоморнфая форма кристаллов и ассоциация с длиннопризматическим и лейстовым чароитом, идиоморфными кристаллами эгирина, линзовидными агрегатами микроклина и зернами кварца. Сиренево-се-

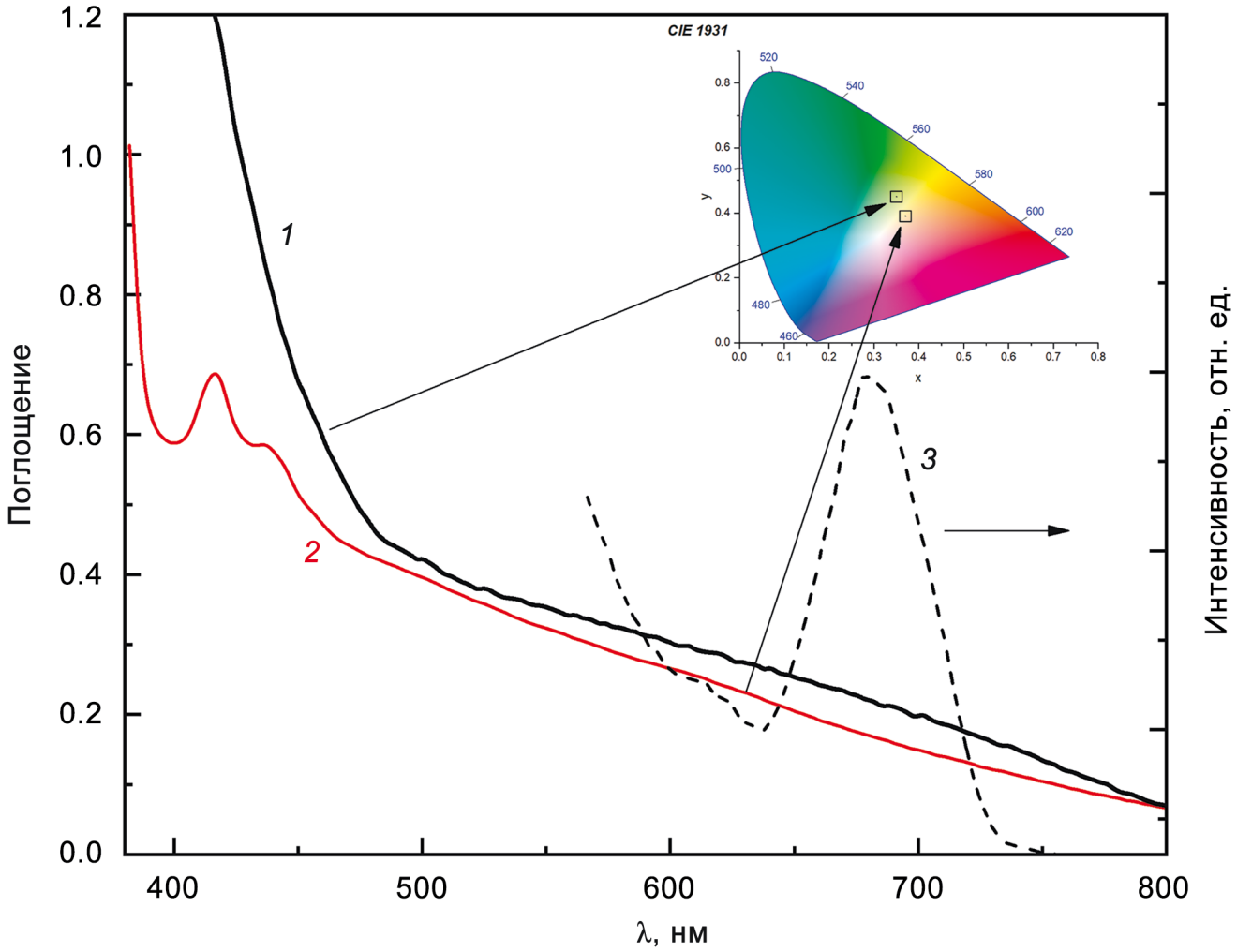

Рис. 4. Спектры поглощения ЗФ (кривая *1*), ССФ (Kaneva et al., 2023) (кривая *2*) и спектр люминесценции образца ЗФ при возбуждении 430 нм.

На вставке приведены цветовые координаты образцов франкаменита.

Fig. 4. Absorption spectra of green (curve *1*), lilac-gray (Kaneva et al., 2023) (curve *2*) frankamenite samples and the luminescence spectrum of the green sample under excitation at 430 nm.

The inset shows the color coordinates of the frankamenite samples.

рый дендритовидный франкаменит ассоциирует со сланцевато-плойчатым чароитом, линзовидными агрегатами амфибола и кварца, идиоморфными и гипидиоморфными зернами стисиита и апатита. Зерна сиренево-серого франкаменита были катаклазированы. Более поздние гидротермальные процессы привели к внедрению по трещинам катаклаза жильного кварца, а затем и карбоната в обоих образцах франкаменита.

Химические составы изученных образцов различаются, и усредненные кристаллохимические формулы выглядят следующим образом: $K_{2.97}Ba_{0.01}Na_{2.74}Ca_{5.03}Mn_{0.08}Sr_{0.03}Fe_{0.01}[Si_{11.99}Al_{0.01}O_{30}](F_3(OH))\cdot 0.64H_2O$ для сиренево-серых образцов (Kaneva et al., 2023) и $K_{2.85}Na_{2.66}Ca_{4.94}Sr_{0.08}Mn_{0.05}Fe_{0.05}[Si_{12}O_{30}](F_{3.06}(OH)_{0.94})\cdot 0.83H_2O$ для зеленого франкаменита.

Размер полостей структуры франкаменита позволяет сделать вывод о том, что минерал способен включать дополнительные (гостевые) атомы и молекулы (аналогичные по размеру, например, атомам калия и молекулам воды), которые могут перемещаться внутри каналов при нагревании материала. Согласно кристаллохимическим данным, результатам ЭПР и анализу спектров фотолюминесценции, можно заключить, что зеленоватая окраска франкаменита, вероятно обусловлена переходами с переносом заряда Fe/Ti и Fe^{2+}/Fe^{3+}, однако требуются дальнейшие исследования для прояснения природы зеленой окраски франкаменита.

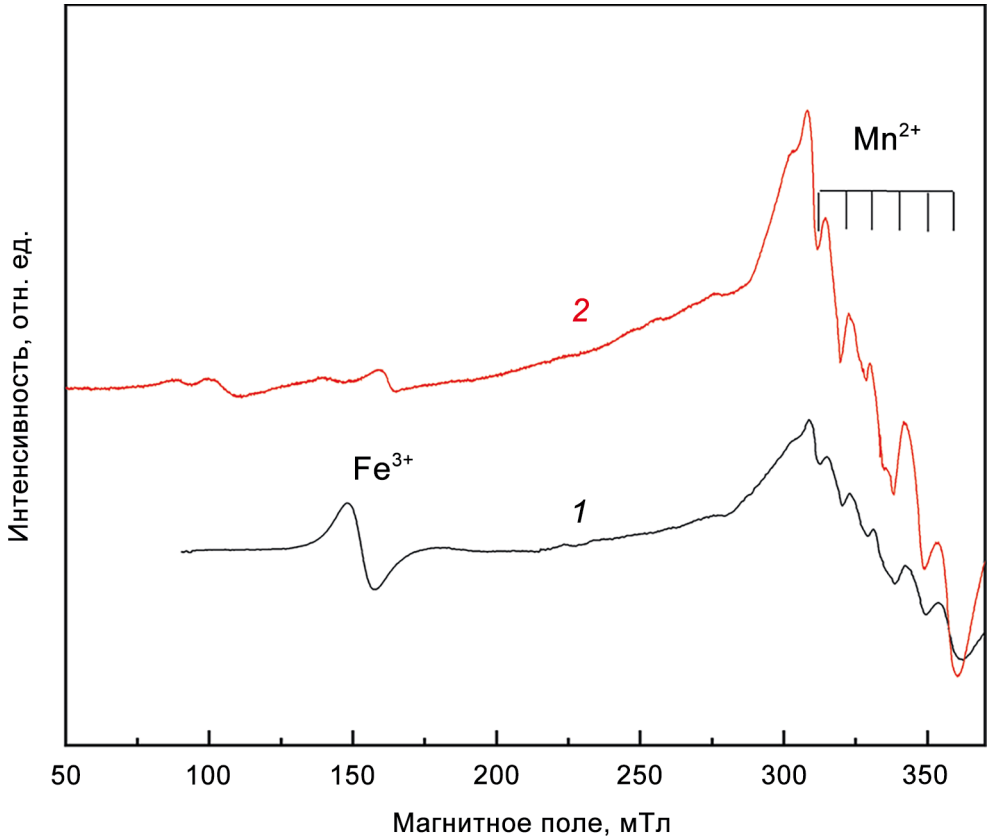

Рис. 5. ЭПР спектр образца ЗФ (1) в сравнении с образцом ССФ (Kaneva et al., 2023) (2).

Fig. 5. EPR spectrum of green (1) and lilac-gray (Kaneva et al., 2023) (2) frankamenites.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Дорфман М.Д., Рогачев Д.Л., Горощенко З.И., Успенская Е.И. (1959) Канасит, новый минерал. *Тр. Минералог. музея АН СССР*, **9**, 158-166.

Евдокимов М.Д., Регир Е.П. (1994) Канасит в чароититах Мурунского щелочного комплекса (месторождение “Сиреневый камень”). *ЗВМО*, **123**(1), 104-118.

Конев А.А., Воробьев Е.И., Лазебник К.А. (1996) Минералогия Мурунского щелочного массива. Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 221 с.

Никишова Л.В., Лазебник К.А., Рождественская И.В., Емельянова Н.Н., Лазебник Ю.Д. (1992) Триклинный канасит из чароититов Якутии. *Минералог. журн.*, **14**(1), 71-77.

Никишова Л.В., Лазебник К.А., Рождественская И.В., Емельянова Н.Н., Лазебник Ю.Д. (1996) Франкаменит $K_3Na_3Ca_5(Si_{12}O_{30})F_3(OH)\cdot nH_2O$ – новый минерал. Триклинный аналог канасита из чароититов. *ЗВМО*, **125**(2), 106-108.

Радомская Т., Канева Е., Докучиц Э., Шендрик Р., Митичкин М. (2023а) Франкаменит в чароитовых породах Мурунского массива (Алданский щит). *Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России.* Мат-лы XIII Всерос. науч.-практ. конф. Якутск, 216-222.

Радомская Т.А., Канева Е.В., Докучиц Э.Ю., Шендрик Р.Ю., Митичкин М.А. (2023б) Сравнительная характеристика зеленого и серого франкаменита в чароитовых породах Мурунского массива (Алдан). *Щелочной и кимберлитовый магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов и алмазов.* Сб. ст. Междунар. науч. конф. Апатиты, 341-344.

Расцветаева Р.К., Розенберг К.А., Хомяков А.П., Рождественская И.В. (2003) Кристаллическая структура F-канасита. *ДАН*, **391**(1-3), 177-180.

Рогова В.П., Рогов Ю.Г., Дриц В.А., Кузнецова Н.Н. (1978) Чароит – новый минерал и новый ювелирно-поделочный камень. *ЗВМО*, **107**(1), 94-99.

Рождественская И.В., Никишова Л.В., Баннова И.И., Лазебник Ю.Д. (1988) Канасит: уточнение и особенности кристаллической структуры, структурный типоморфизм. *Минералог. журн.*, **10**(4), 31-44.

Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Кривоконева Г.К., Расцветаева Р.К., Розенберг К.А., Рождественская И.В. (2009) Фторканасит, $K_3Na_3Ca_5Si_{12}O_{30}(F,OH)_4\cdot H_2O$ – новый минерал из Хибинского щелочного массива (Кольский полуостров, Россия) и новые данные о канасите. *ЗРМО*, **138**(2), 52-66.

Чирагов М.И., Мамедов Х.С., Белов Н.В. (1969) О кристаллической структуре канасита $Ca_5Na_4K_2[Si_{12}O_{30}]$

$(OH,F)_4$. *ДАН СССР*, **185**(3), 672-674.

Шендрик Р.Ю., Канева Е.В., Панкрушина Е.А., Белозёрова О.Ю., Радомская Т.А. (2023) Многометодный подход к исследованию сложных минералов на примере франкаменита. *Минералы: строение, свойства, методы исследования.* Мат-лы XIII Всерос. молодеж. науч. конф. Екатеринбург, 320.

Betteridge P.W., Carruthers J.R., Cooper R.I., Prout K., Watkin D.J. (2003) Crystals version 12: Software for guided crystal structure analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 1487.

Bogdanov A., Kaneva E., Shendrik R. (2021) New insights into the crystal chemistry of elpidite, $Na_2Zr[Si_6O_{15}]\cdot 3H_2O$ and $(Na_{1+y}Ca_x\square_{1-x-y})_{\Sigma=2}Zr[Si_6O_{15}]\cdot(3-x)H_2O$, and *ab initio* modeling of IR spectra. *Materials*, **14**, 2160.

Bruker APEX2, version 2.0-2; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 2007.

Bruker SAINT, version 6.0; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 2007.

Copper R.I., Gould R.O., Parsons S., Watkin D.J. (2002) The derivation of non-merohedral twin laws during refinement by analysis of poorly fitting intensity data and the refinement of non-merohedrally twinned crystal structures in the program CRYSTALS. *J. Appl. Crystallogr.*, **35**, 168-174.

Czaja M., Lisiecki R. (2019) Luminescence of agrellite specimen from the Kipawa River locality. *Minerals*, **9**, 752.

Day M., Hawthorne F.C. (2020) A structure hierarchy for silicate minerals: Chain, ribbon, and tube silicates. *Mineral. Magaz.*, **84**(2), 165-244.

Dokuchits E.Yu., Jiang S.-Y., Stepanov A.S., Zhukova I.A., Radomskaya T.A., Marfin A.E., Vishnevskiy A.V. (2022) Geochemistry of Ca-(K)-(Na) silicates from charoitites in the Sirenevyi Kamen gemstone deposit, Murun Complex, Eastern Siberia. *Ore Geol. Rev.*, **143**, 104787.

Hanus R., Štubňa J., Jungmannová K. (2020) Frankamenite as an ornamental gem material. *J. Gemmol.*, **37**(2), 132-133.

Kaneva E., Belozerova O., Radomskaya T., Shendrik R. (2024) Crystal chemistry, Raman and FTIR spectroscopy, optical absorption, and luminescence study of Fe-dominant sogdianite. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, **239**(5-6), 183-197.

Kaneva E., Bogdanov A., Shendrik R. (2020a) Structural and vibrational properties of agrellite. *Sci. Rep.*, **10**, 15569.

Kaneva E., Shendrik R., Mesto E., Bogdanov A., Vladykin N. (2020b) Spectroscopy and crystal chemical properties of $NaCa_2[Si_4O_{10}]F$ natural agrellite with tubular structure. *Chem. Phys. Lett.*, **738**, 136868.

Kaneva E., Shendrik R., Pankrushina E., Dokuchits E., Radomskaya T., Pechurin M., Ushakov A. (2023) Frankamenite: Relationship between the crystal–chemical and vibrational properties. *Minerals*, **13**, 1017.

Krivovichev S. (2013) Structural complexity of minerals: Information storage and processing in the mineral world. *Mineral. Magaz.*, **77**(3), 275-326.

Mattson S.M., Rossman G.R. (1988) Fe^{2+}–Ti^{4+} charge transfer in stoichiometric Fe^{2+}, Ti^{4+}–minerals. *Phys. Chem. Miner.*, **16**(1), 78-82.

Pathak N., Gupta S.K., Sanyal K., Kumar M., Kadam R.M., Natarajan V. (2014) Photoluminescence and EPR studies on Fe^{3+} doped $ZnAl_2O_4$: An evidence for local site swapping of Fe^{3+} and formation of inverse and normal phase. *Dalton Transactions*, **43**(24), 9313-9323.

Rozhdestvenskaya I.V., Nikishova L.V., Lazebnik K.A. (1996) The crystal structure of frankamenite. *Mineral. Magaz.*, **60**, 897-905.

Taran M.N. (2019) Electronic intervalence $Fe^{2+}+Ti^{4+}\rightarrow Fe^{3+}+Ti^{3+}$ charge-transfer transition in ilmenite. *Phys. Chem. Miner.*, **46**, 839-843.

REFERENCES

Betteridge P.W., Carruthers J.R., Cooper R.I., Prout K., Watkin D.J. (2003) Crystals version 12: Software for guided crystal structure analysis. *J. Appl. Crystallogr.*, **36**, 1487.

Bogdanov A., Kaneva E., Shendrik R. (2021) New insights into the crystal chemistry of elpidite, $Na_2Zr[Si_6O_{15}]\cdot 3H_2O$ and $(Na_{1+y}Ca_x\square_{1-x-y})_{\Sigma=2}Zr[Si_6O_{15}]\cdot(3-x)H_2O$, and *ab initio* modeling of IR spectra. *Materials*, **14**, 2160.

Bruker APEX2, version 2.0-2; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 2007.

Bruker SAINT, version 6.0; Bruker AXS Inc.: Madison, WI, USA, 2007.

Copper R.I., Gould R.O., Parsons S., Watkin D.J. (2002) The derivation of non-merohedral twin laws during refinement by analysis of poorly fitting intensity data and the refinement of non-merohedrally twinned crystal structures in the program CRYSTALS. *J. Appl. Crystallogr.*, **35**, 168-174.

Czaja M., Lisiecki R. (2019) Luminescence of agrellite specimen from the Kipawa River locality. *Minerals*, **9**, 752.

Day M., Hawthorne F.C. (2020) A structure hierarchy for silicate minerals: Chain, ribbon, and tube silicates. *Mineral. Magaz.*, **84**(2), 165-244.

Dokuchits E.Yu., Jiang S.-Y., Stepanov A.S., Zhukova I.A., Radomskaya T.A., Marfin A.E., Vishnevskiy A.V. (2022) Geochemistry of Ca-(K)-(Na) silicates from charoitites in the Sirenevyi Kamen gemstone deposit, Murun Complex, Eastern Siberia. *Ore Geol. Rev.*, **143**, 104787.

Dorfman M.D., Rogachev D.L., Goroshchenko Z.I., Uspenskaya E.I. (1959) Kanasit, a new mineral. *Trudy Mineralogicheskogo muzeya AN SSSR*, **9**, 158-166.

Evdokimov M.D., Regir E.P. (1994) Kanasit in charoitites of the Murun alkaline complex (deposit "Sireniy Kamen"). *ZVMO*, **123**(1), 104-118.

Hanus R., Štubňa J., Jungmannová K. (2020) Frankamenite as an ornamental gem material. *J. Gemmol.*, **37**(2), 132-133.

Homyakov A.P., Nechelyustov G.N., Krivokoneva G.K., Rascvetaeva R.K., Rozenberg K.A., Rozhdestvenskaya I.V. (2009) Ftorkanasit, $K_3Na_3Ca_5Si_{12}O_{30}(F,OH)_4\cdot H_2O$ – a new mineral from the Khibiny alkaline massif (Kola Peninsula, Russia) and new data on fluorocanasite. *ZRMO*, **138**(2), 52-66.

Kaneva E., Belozerova O., Radomskaya T., Shendrik R. (2024) Crystal chemistry, Raman and FTIR spectroscopy, optical absorption, and luminescence study of Fe-dominant sogdianite. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, **239**(5-6), 183-197.

Kaneva E., Bogdanov A., Shendrik R. (2020a) Structural and vibrational properties of agrellite. *Sci. Rep.*, **10**, 15569.

Kaneva E., Shendrik R., Mesto E., Bogdanov A., Vladykin N. (2020b) Spectroscopy and crystal chemical properties of $NaCa_2[Si_4O_{10}]F$ natural agrellite with tubular structure. *Chem. Phys. Lett.*, **738**, 136868.

Kaneva E., Shendrik R., Pankrushina E., Dokuchits E., Ra-

domskaya T., Pechurin M., Ushakov A. (2023) Frankamenite: Relationship between the crystal–chemical and vibrational properties. *Minerals*, **13**, 1017.

Konev A.A., Vorob'ev E.I., Lazebnik K.A. (1996) Mineralogy of the Murun alkaline massif. Novosiibirsk, Publishing house SB RAS, SRC OIGGM, 221 p.

Krivovichev S. (2013) Structural complexity of minerals: Information storage and processing in the mineral world. *Mineral. Magaz.*, **77**(3), 275-326.

Mattson S.M., Rossman G.R. (1988) Fe^{2+}–Ti^{4+} charge transfer in stoichiometric Fe^{2+}, Ti^{4+}–minerals. *Phys. Chem. Miner.*, **16**(1), 78-82.

Nikishova L.V., Lazebnik K.A., Rozhdestvenskaya I.V., Emel'yanova N.N., Lazebnik Yu.D. (1992) Triclinic canasite from charoitites of Yakutia. *Mineralogicheskii zhurnal*, **14**(1), 71-77.

Nikishova L.V., Lazebnik K.A., Rozhdestvenskaya I.V., Emel'yanova N.N., Lazebnik YU.D. (1996) Frankamenit $K_3Na_3Ca_5(Si_{12}O_{30})F_3(OH)\cdot nH_2O$ – new mineral. Triclinic analogue of canasit from charoitites. *ZVMO*, **125**(2), 106-108.

Pathak N., Gupta S.K., Sanyal K., Kumar M., Kadam R.M., Natarajan V. (2014) Photoluminescence and EPR studies on Fe^{3+} doped $ZnAl_2O_4$: An evidence for local site swapping of Fe^{3+} and formation of inverse and normal phase. *Dalton Transactions*, **43**(24), 9313-9323.

Radomskaya T., Kaneva E., Dokuchic E., Shendrik R., Mitichkin M. (2023a) Frankamenite in charoite rocks of the Murun massif (Aldan shield). Geology and mineral resources of the North-East of Russia. Proc. XIII All-Russian scientific-practical conference. Yakutsk, 216-222.

Radomskaya T.A., Kaneva E.V., Dokuchic E.YU., Shendrik R.Yu., Mitichkin M.A. (2023b) Comparative characteristics of green and gray frankamenite in charoite rocks of the Murun massif (Aldan). Alkaline and kimberlite magmatism of the Earth and related deposits of strategic metals and diamonds. Coll. Art. Int. Sci. Conf. Apatity, 341-344.

Rastsvetaeva R.K., Rozenberg K.A., Homyakov A.P., Rozhdestvenskaya I.V. (2003) Crystal structure of F-canacite. *DAN*, **391** (1-3), 177-180.

Rogova V.P., Rogov Yu.G., Dric V.A., Kuznecova N.N. (1978) Charoite – a new mineral and a new ornamental stone. *ZVMO*, **107** (1), 94-99.

Rozhdestvenskaya I.V., Nikishova L.V., Bannova I.I., Lazebnik Yu.D. (1988) Kanasit: refinement and features of the crystal structure, structural typomorphism. *Mineralogicheskii zhurnal*, **10**(4), 31-44.

Rozhdestvenskaya I.V., Nikishova L.V., Lazebnik K.A. (1996) The crystal structure of frankamenite. *Mineral. Magaz.*, **60**, 897-905.

Taran M.N. (2019) Electronic intervalence $Fe^{2+}+Ti^{4+}\rightarrow Fe^{3+}+Ti^{3+}$ charge-transfer transition in ilmenite. *Phys. Chem. Miner.*, **46**, 839-843.

ТИПОМОРФИЗМ, КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ФИЗИКА МИНЕРАЛОВ

УДК 549.332 DOI: 10.24930/1681-9004-2025-25-2-251-262

Поверхностные свойства маломедистого борнита в динамике

А. И. Морохин[1], М. С. Королева[2], Т. Г. Шумилова[1], С. И. Исаенко[1]

[1]*Институт геологии им. академика Н.П. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167982, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 54, e-mail: alexey.morokhin@gmail.com*
[2]*Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, 167000, г. Сыктывкар, ул. Первомайская, 48*

Поступила в редакцию 04.12.2024 г., принята к печати 04.03.2025 г.

Объект исследования. Маломедистый борнит Северо-Западного участка Волковского месторождения (Средний Урал). *Материалы и методы*. Образцы медных руд с борнитом отобраны из промышленных сортов медных руд в Северо-Западном карьере Волковского месторождения. Изучены свойства маломедистого борнита в динамике с использованием оптической микроскопии в отраженном свете, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света; оптические свойства анализировались с помощью спектроскопии диффузного отражения. *Результаты*. Показано отсутствие диффузных процессов в поверхностный слой из объема борнита с течением времени после механического воздействия, при изменении поверхности выявлено, что содержание элементов в приповерхностном слое борнита сохраняется в пределах погрешности измерений методом энергодисперсионной спектроскопии. С помощью спектроскопии диффузного отражения установлена динамика изменения свойств поверхности маломедистого розового борнита. *Выводы*. На основании выполненных исследований предложен методический подход для разработки количественного параметра для выделения разновидностей борнита при минералого-технологическом картировании и прогнозировании показателей переработки медных руд.

Ключевые слова: *сульфиды меди, борнит, оптические и электрические свойства, динамика изменения свойств, сульфидные месторождения меди*

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках темы НИР ГР № 122040600009-2

Surface properties of Cu-poor bornite in dynamics

Alexey I. Morokhin[1], Mariia S. Koroleva[2], Tatyana G. Shumilova[1], Sergey I. Isaenko[1]

[1]*N.P. Yushkin Institute of Geology, FRC Komi SC UB RAS, 54 Pervomaiskaya st., Syktyvkar 167982, Russia, e-mail: alexey.morokhin@gmail.com*
[2]*Institute of Chemistry, FRC Komi SC UB RAS, 48 Pervomaiskaya st., Syktyvkar 167000, Russia*

Received 04.12.2024, accepted 04.03.2025

Research subject. Cu-poor bornite from copper ores of Volkovskoye deposit (Middle Urals). *Materials and methods*. Specimens with bornite have been sampled from the industrial copper ores at the North-West quarry of the Volkovskoye deposit. Properties of the bornite have been studied in dynamics with optical microscopy in reflected light, energy dispersive spectroscopy, Raman spectroscopy; optical properties have been analyzed using diffusion reflectance spectroscopy. *Results.* Absence of elements diffusive processes into the subsurface layer from bulk bornite during mechanical treatment has been demonstrated, at the surface changing the bornite composition stays be saved in the limits of the measurements accuracy by energy dispersive spectroscopy. The dynamics of surface properties changes for the Cu-poor pink bornite using diffusion reflectance spectroscopy has been established. *Conclusions.* On the basis of the study results a new approach to develop a quantitative criterion for bornite varieties determination for mineralogical-technological mapping and prediction of processing indicators of copper ores has been proposed.

Keywords: *copper sulfides, bornite, optical and electrical properties, dynamics of property changes, copper sulfide deposits*

Funding information

The work has been carried out in the frames of the project No. 122040600009-2

Для цитирования: Морохин А.И., Королева М.С., Шумилова Т.Г., Исаенко С.И. (2025) Поверхностные свойства маломедистого борнита в динамике. *Литосфера*, **25**(2), 251-262. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-251-262. EDN: YJUAQW

For citation: Morokhin A.I., Koroleva M.S., Shumilova T.G., Isaenko S.I. (2025) Surface properties of Cu-poor bornite in dynamics. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 251-262. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-251-262. EDN: YJUAQW

© А.И. Морохин, М.С. Королева, Т.Г. Шумилова, С.И. Исаенко, 2025

Acknowledgements

The authors are grateful to the management of Svyatogor JSC, T.N. Polikashina and N.N. Shurygina, M.A. Azylov for assistance in sampling at the Volkovskoye deposit, E.A. Tropnikov for help in conducting studies using scanning electron microscopy and energy dispersive analysis, and A.E. Shmyrov for assistance in sample preparation.

ВВЕДЕНИЕ

Парагенетические ассоциации минералов меди систем Cu-Fe-S и Cu-S широко распространены в различных типах месторождений меди. Флотация является основным промышленным методом извлечения сульфидов меди, для которой первостепенное значение имеет степень окисления минералов, в ходе которого изменяются свойства их поверхности, влияющие на эффективность флотации (Tanaka et al., 2021; Tafirenyika et al., 2022; Алексеев и др., 2023). Также, весьма интенсивно развиваются технологии бактериального выщелачивания, для которых степень окисления руд также является весьма значимой. В связи с этим активно изучаются поверхностные свойства сульфидных минералов (Fullston et al., 1999; Bicak, Ekmekci, 2012; Chimonyo et al., 2017; Long et al., 2018; Moimane et al., 2020; Varotsis et al., 2020).

В имеющихся справочных материалах (Минералы…, 1960; Рамдор, 1962; Справочник…, 1988; Handbook of Mineralogy, 2023) указывается, что стехиометрический борнит характеризуется формулой Cu_5FeS_4. Однако, в действительности, минералообразующие элементы в нем часто характеризуются существенными вариациями содержаний (мас. %): Cu – от 52 до 65, Fe – от 8 до 18, S – от 20 до 27. Согласно более ранним работам (Сатпаева и др., 1974; Ciobanu et al., 2011, 2017) значительные колебания состава могут быть обусловлены микроскопическими включениями других сульфидов меди. Диапазоны вариаций возможных составов борнита объясняются также довольно широким полем возможных составов твердых растворов, показанных на диаграмме Cu-Fe-S (рис. 1), что было установлено экспериментально (Yund, Kullerud 1966; Carbi, 1973; Sugaki et al., 1975). Вариации исходно разного химического состава борнита, по всей видимости, и определяют разный характер окраски при изменении поверхности и образование хорошо известных пленок с так называемой “радужной побежалостью”.

В литературе описываются разновидности борнита, при описании которых используются “цветовые” характеристики. Для медных месторождений красноцветных формаций в зоне борнитововых руд различают розовые (с избытком Cu), оранжевые (с дефицитом Cu) и коричневые борниты, образующие устойчивые парагенетические ассоциации с сульфидами меди. Коричневые борниты по данным одних исследователей близки к стехиометрическому составу (Лурье, Габлина, 1976), другие же указывают на очень существенный дефицит меди (Large et al., 1995).

Оранжевый борнит, или “аномальный борнит”, описанный в ряде работ по медистым песчаникам (Brett, Yand, 1964; Gehlen, 1964; Sillitoe, Clark, 1969; Сатпаева, 1985), считается признаком экзогенных руд, в том числе зон окисления и вторичного сульфидного обогащения (Габлина, 2008). В рудном районе Купершифер (Польша) описан аномальный борнит с промежуточным составом между стехиометрическим борнитом (Cu_5FeS_4) и идаитом (Cu_3FeS_4). В зависимости от состава в порядке увеличения содержания меди различают бор-

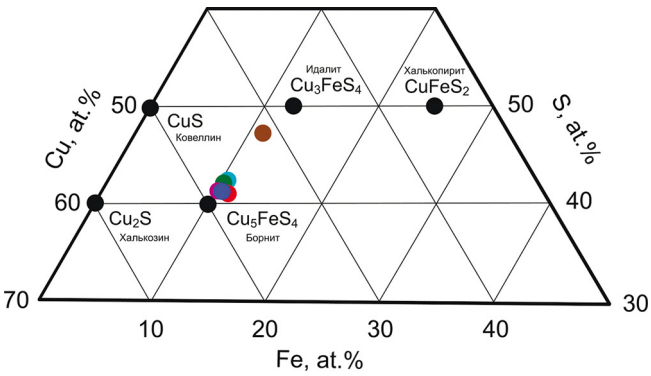

Рис. 1. Положение состава волковского розового борнита на диаграмме Cu-Fe-S в сравнении с другими борнитами.

Синий – свежеполированный волковский борнит; зеленый – джезказганский “x-борнит” (Сатпаева, 1985); голубой – природный “аномальный борнит” (Sillitoe, Clark, 1969); красный – синтезированный “аномальный борнит” (Brett, Yand, 1964); фиолетовый – “аномальный борнит” (Gehlen, 1964); коричневый – “аномальный борнит” (Large et al., 1995).

Fig. 1. Position of volkovsky pink bornite composition on the Cu-Fe-S diagram in comparison with other bornites.

Blue – freshly polished volkovsky bornite; green – Dzhezkazgan “x-bornite” (Satpaeva, 1985); light blue – natural “anomalous bornite” (Sillitoe, Clark, 1969); red is synthesized “anomalous bornite” (Brett, Yand, 1964); purple is “anomalous bornite” (Gehlen, 1964); brown – “anomalous bornite” (Large et al., 1995).

ниты оранжевой и розовой, вплоть до фиолетовой, окраски. Борниты с более высоким содержанием меди характеризуются быстрой окисляемостью, маломедистые – медленно изменяются (Large et al., 1995). В работе (Косяк, 1981) приводятся данные экспериментального изучения "аномального борнита" из руд Джезказгана, предполагается, что халькопирит выделяется не в результате распада твердых растворов борнита и халькопирита при нагревании, а является следствием воздействия водных растворов на "нормальный" борнит. На Волковском месторождении, приуроченном к габбро магматического комплекса, встречаются 3 аномальные разновидности борнита, имеющие разную окраску – оранжевый, розовый и фиолетовый (Изоитко, 1997; Шумилова и др., 2014), название которых связывают с разной скоростью изменений и конечной окраской поверхности (Шумилова и др., 2014). При этом, указывалось, что оранжевый борнит характеризуется наибольшим дефицитом меди (соотношение формульных единиц – Cu/Fe = 4.65), в то время как фиолетовый и розовый борнит хотя и являются тоже медь-дефицитными, но имеют более высокое соотношение меди и железа (Cu/Fe = = 4.76). Положение данных разновидностей борнита относительно уровней зоны окисления пока является недостаточно понятным, да и в целом, зона окисления медных руд "волковского" типа в габбро является слабо изученной.

Борнит относится к одному из важных промышленных минералов меди, для ряда месторождений он является одним из ведущих концентраторов меди, включая крупнейшее в России Удоканское и Волковское месторождения, а также Джезказганское в Казахстане (Сатпаева, 1985; Изоитко, 1997; Алексеев и др., 2023) и другие. Помимо промышленного значения, борнит используется в ряде высокотехнологичных материалов, благодаря особым полупроводниковым и магнитным свойствам (Qiu et al., 2014; Borgheresi et al., 2018). Проведенные ранее исследования (Buckley, Woods 1983; Vaughan et al., 1987; Harmer et al., 2005; Yang et al., 2018; Varotsis et al., 2020) были направлены на изучение процессов изменения (окисления) поверхности борнита и его влияние на эффективность переработки минерального сырья. Было показано, что борниту свойственно быстрое окисление поверхности в атмосфере воздуха с изменением его окраски от коричнево-оранжевого до темно-синего цвета. Например, в работах (Vaughan et al., 1987; Yang et al., 2018) с применением ожэ-, Мессбауэровской и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, было показано, что в ходе окисления на поверхности борнита близкого к стехиометрическому составу ($Cu_{4.93}Fe_{1.01}S_4$) образуется пленка оксигидроксида железа за счет более активного окисления железа в структуре борнита. Также отмечалось о возможности преобразования борнита в халькопирит и минералы ряда Cu_2S-CuS (Yang et al., 2018).

Несмотря на всем известную сильную окисляемость борнита даже в атмосфере кислорода воздуха (Yang et al., 2018), следует отметить некоторые результаты экспериментов, которые указывают на неоднозначность понимания характера окисляемости борнита. Так, например, В. Стефанова с соавторами (Stefanova et al., 2004) провели сравнительный анализ интенсивности окисления разных сульфидов в зависимости от температурного воздействия в диапазоне от 733 до 1473 K, в данной работе было показано, что борниту по сравнению с халькопиритом свойственно менее активное окисление. В то же время, при нормальных условиях борнит, наоборот, характеризуется существенно более активной окисляемостью.

В целом, анализ современного состояния проблемы показывает, что несмотря на существенную важность характера изменения поверхностных свойств борнита, на данный момент нет фундаментального понимания закономерностей поверхностного окисления борнита для известных его разновидностей. Большая часть работ, посвященных свойствам борнита выполнена на основе изучения стехиометрического минерала (Mikhlin et al., 2005). В то же время, широко известно об "оранжевом" или, так называемом, "х-борните", который имеет аномально низкое содержание меди. Нестехиометрический борнит встречается в Джезказганском, Удоканском, Сухарихинском, Волковском месторождениях, рудном поле Рейнбоу и др. (Изоитко, 1997; Габлина, 2008; Шумилова и др., 2014). Поверхностные свойства аномального борнита остаются неясными, при изучении этого минерала все исследователи сталкиваются с его сильной изменчивостью, что затрудняет даже сам процесс его изучения с применением разных методов.

В связи с вышеобозначенной проблемой в данной работе мы впервые приводим результаты изучения поверхностных изменений аномального (маломедистого) борнита на примере так называемого "розового борнита" – одной из наиболее распространенных разновидностей на Волковском месторождении (Средний Урал, Россия). Целью данной работы является анализ поверхностных свойств маломедистого борнита для выяснения временного интервала изменений с использованием комплекса современных спектроскопических и микроскопических исследований.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследований образцы с видимой борнитовой минерализацией в рудоносном габбро были отобраны в действующем карьере на Северо-Западном участке Волковского месторождения (Средний Урал). Для изучения характера и динамики изме-

нения поверхности из штуфных образцов были изготовлены полированные пластины (аншлифы), которые были изучены с применением комплекса методов.

Первичная полировка поверхности проводилась в течение 1 мин с помощью абразива Al_2O_3 крупностью частиц 0.3 мкм, затем образец помещался в ультразвуковую ванну для очистки поверхности от остатков абразива и минеральной крошки (время обработки 15 с). Далее, при проведении аналитических исследований в динамике производилась зачистка поверхностного слоя полированной поверхности всухую непосредственно перед стартовыми измерениями путем ручной полировки в течение 1 мин с помощью абразива Al_2O_3 крупностью 0.3 мкм. Изучение свойств борнита производилось в динамике, выбор временного интервала аналитических инструментальных исследований был сделан с учетом результатов предварительных визуальных наблюдений изменения характера окраски свежеполированной поверхности борнита с постепенным увеличением интервалов измерений. Между измерениями соблюдались стабильные условия температуры и влажности (стандартные условия – атмосферное давление, температура 20°C, влажность воздуха 20–25%).

Структурные особенности анализируемых образцов изучены с применением рентгенофазового анализа мономинеральных фракций борнита на дифрактометре Schimadzu 6000 (Япония) на медном излучении при 20°C в диапазоне 2–70° (шаг – 0.05°, время экспозиции – 5 с), (аналитик Б.А. Макеев). Для определения структурных особенностей борнита обработка рентгенограмм проведена по методу Ритвельда с помощью пакета программ FullProf (Rodríguez-Carvajal, 1993).

Элементный состав борнита определен с использованием энергодисперсионного спектрометра VEGA 3LMN, INCAENERGY 450, совмещенного со сканирующим электронным микроскопом VEGA 3 TESCAN (Tescan, Чехия). Условия энергодисперсионного микроанализа: ускоряющее напряжение – 20 кВ, сила тока – 0.25 нА, интенсивность пучка – 16, рабочее расстояние – 15 мм, погрешность определения состава 2σ составляет (мас. %): Fe – 0.16, Cu – 0.39, S – 0.17. Использованные стандарты – самородные металлы Cu и Fe, в качестве стандарта S использован сульфид железа FeS_2. Микроанализ проводился на свежеполированной и измененной поверхности борнита в той же точке анализа. Углеродное напыление наносилось сразу после полировки при анализе свежеполированной поверхности, при исследовании измененной поверхности – на измененную поверхность.

Анализ фазового состояния свежеполированной и измененной поверхности борнита изучался с применением спектроскопии комбинационного рассеяния света на спектрометре LabRam HR 800 (Horiba Jobin Yvon). Мощность возбуждающего излучения He-Ne лазера (633 нм) на образце составляла 0.15 мВт, решетка монохроматора – 600 ш/мм, спектральный диапазон – 100–1000 см$^{-1}$, спектральное разрешение – около 1 см$^{-1}$, конфокальное отверстие – 500 мкм, щель – 100 мкм, время экспозиции – 20 с, количество циклов накопления сигнала – 30 (суммарное время накопления сигнала – 5 мин). При обработке рамановских спектров (определение положения максимумов, приведение к базовой линии, нормализация) использовалась стандартная программа LabSpec 5.36.

Предварительная характеристика пленок изменения борнита выполнена с помощью оптической микроскопии в отраженном свете (микроскоп ПОЛАМ-215, ЛОМО, г. Санкт-Петербург, Россия). Для детальных исследований поверхности были выбраны аншлифы площадью около 1 см^2 (размер пластин около 10 мм × 10 мм), состоящие из сплошных (массивных) мономинеральных выделений борнита “розовой” разновидности. Оптические свойства борнита исследовались на спектрофотометре Schimadzu UV 2600i, оснащенном интегрирующей сферой ISR-2600, съемка производилась при нормальных условиях (при комнатной температуре, влажность воздуха 20–25%), спектры снимались спустя заданный период времени, отсчет времени производился с момента полировки поверхности, между съемками соблюдались стабильные условия хранения образцов. Спектры диффузного отражения снимались в диапазоне длин волн 200–900 нм с шагом 0.5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Рентгенофазовый анализ. Методом порошковой рентгеновской дифрактометрии установлено, что “розовая” разновидность борнита представлена низкотемпературной орторомбической модификацией. Экспериментальная рентгенограмма описывается пространственной группой *Pbca*. Структурные параметры определены методом Ритвельда, представлены на рис. 2.

Видимые изменения поверхности борнита. В ходе исследований обнаружено, что полированная поверхность борнита в нормальных условиях достаточно быстро изменятся от оранжевого до розового цвета. Сразу после полировки поверхность в отраженном свете имеет оранжевую окраску (рис. 3а), которая в течение суток начинает тускнеть, а спустя 3 суток изменение окраски приобретает наиболее интенсивные изменения, проявляется заметно розовый цвет поверхности (рис. 3б).

Оптические свойства. Анализ влияния поверхностных изменений борнита на оптические свойства в динамике произведен с помощью спектроскопии диффузного отражения. Для выяснения оптимального периода выявления начала ощутимого

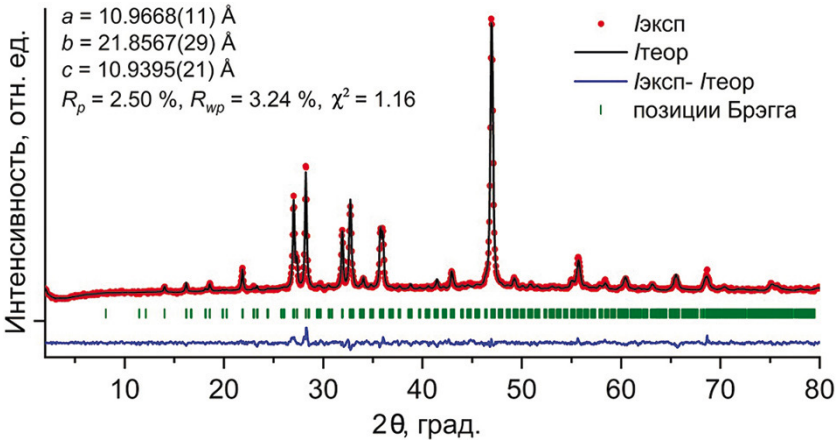

Рис. 2. Экспериментальная и теоретическая рентгенограммы борнита и результирующая кривая их сравнения (образец СЗК-17).

Fig. 2. Experimental and calculated X-ray diffraction patterns and their difference profile for Cu-poor bornite (sample SZK-17).

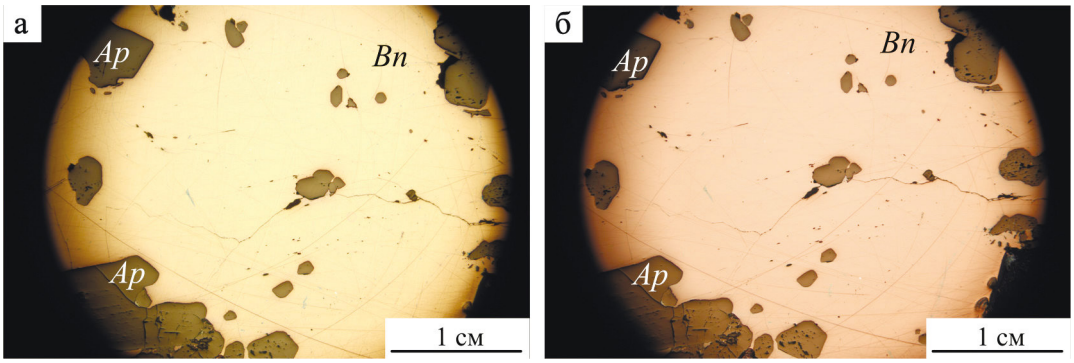

Рис. 3. Микрофотографии полированной поверхности борнита (без анализатора), образец СЗК-17.

а – свежеполированная поверхность сразу после полировки (оранжевая окраска); б – измененная поверхность, спустя 3 суток после полировки (розовая окраска). Отраженный свет. *Bn* – борнит, *Ap* – апатит.

Fig. 3. Microphotographs of the polished surface of bornite (without analyzer), sample SZK-17.

a – freshly polished surface immediately after polishing (orange coloring); б – modified surface, 3 days after polishing (pink coloring). Reflected light. *Bn* – bornite, *Ap* – apatite.

окисления борнита анализ поверхности проводился с постепенным увеличением временного интервала после полирования. По спектрам диффузного отражения видно, что маломедистый борнит поглощает во всей области исследуемых длин волн 200–900 нм (рис. 4а). Минимум отражения, соответствующий максимальному поглощению, для свежеполированного борнита находится при 450 нм и постепенно смещается в длинноволновую область до 465 нм по истечении 3 суток. Спустя 1 год смещение происходит существенно медленнее до 500–510 нм (рис. 4б).

Состав приповерхностного слоя борнита. Ранее считалось, что при полировке происходит вынос меди и ее последующая диффузия к поверхности из глубины образца к нарушенной поверхности, что должно отражаться на измеряемом составе (Левин, 1986; Левин, Котельников, 1986).

Согласно полученным нами данным энергодисперсионной спектроскопии волковский борнит характеризуется существенным дефицитом меди $Cu_{4.81–4.88}Fe_{1.02–1.03}S_4$ (стехиометрический состав отвечает формуле Cu_5FeS_4) и слабо заметными вариациями данных анализа элементного состава в ходе изменения приповерхностного слоя борнита (табл. 1). Свежеполированный борнит содержит немного меньше меди (в среднем до 62.09 мас. %) по сравнению с измененным – в среднем 62.57 мас. %. Наблюдается небольшой, но устойчивый, избыток железа во всех проведенных анализах

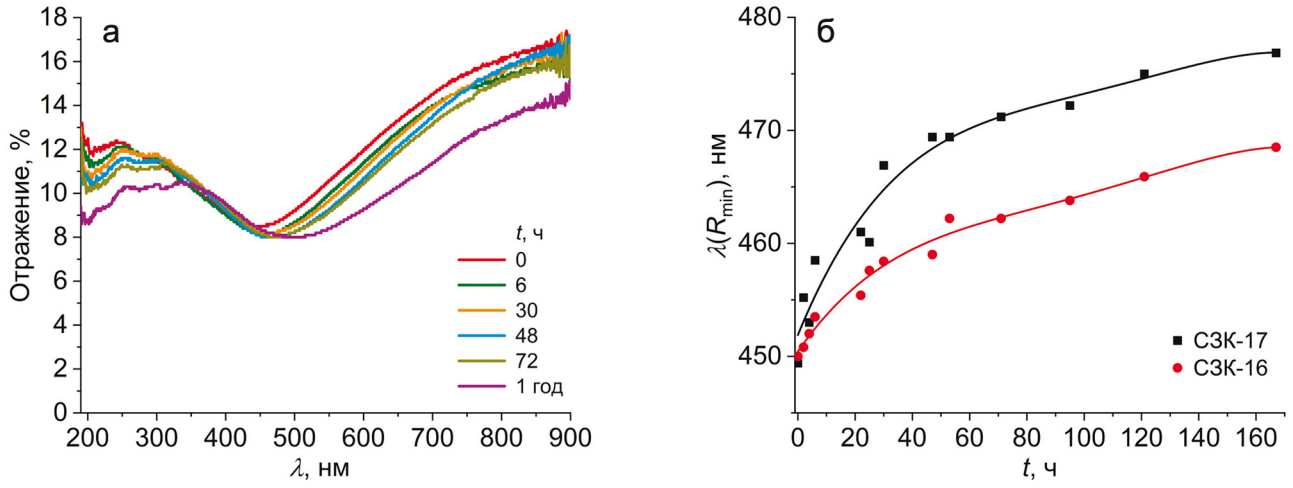

Рис. 4. Спектры диффузного отражения для маломедистого борнита (образец СЗК-17) в зависимости от времени после полирования *t* (а), зависимости длины волны при минимуме диффузного отражения (R_{min}) для образцов СЗК-16 и СЗК-17 после полирования (б).

Fig. 4. Experimental diffusion reflectance spectra for Cu-poor bornite (sample SZK-17) as a function of time *t* after polishing (a), Wavelength at minimum diffusion reflectance (R_{min}) as a function of time after polishing for SZK-16 and SZK-17 (б).

Таблица 1. Характеристика состава борнита по данным энергодисперсионного микроанализа

Table 1. Characterization of bornite composition according to energy dispersive microanalysis data

Поверхность образца борнита (количество анализов)	Химический состав борнита, мас. %					Эмпирическая формула
	Cu	Fe	S	O	Сумма	
Свежеполированная (8)	61.71–62.81 62.09	11.42–11.58 11.54	25.64–26.26 26.05	0.27–0.46 0.36	99.47–100.45 100.05	$Cu_{4.81}Fe_{1.02}S_4$
Измененная поверхность, спустя 72 часа после полировки (8)	62.28–62.95 62.57	11.45–12.03 11.64	25.55–26.04 25.85	0.25–0.45 0.34	100.10–100.64 100.41	$Cu_{4.88}Fe_{1.03}S_4$
Измененная поверхность, спустя 1 год (8)	62.27–63.38 62.70	11.20–11.72 11.47	25.86–26.07 25.94	0.45–0.72 0.55	100.20–101.39 100.67	$Cu_{4.88}Fe_{1.02}S_4$

Примечание. В числителе указаны пределы содержаний, в знаменателе – среднее значение.

Note. In the numerator are the content limits, in the denominator – the average value.

борнита – 0.3–0.5 мас. %. При проведении микроанализа на измененной поверхности спустя 1 год не было обнаружено существенных изменений в измеряемом составе, в среднем содержание меди составляет 62.70 мас. %, при этом, избыток железа находится в пределах 0.1–0.6 мас. %. Также в химическом составе борнита постоянно обнаруживается присутствие небольшого количества кислорода, сразу после полировки – в среднем 0.36 мас. %. При изменении поверхности спустя 72 часа содержание кислорода практически не меняется (в среднем 0.34 мас. %), тем не менее, спустя 1 год борнит характеризуется несколько большим содержанием кислорода – в среднем 0.55 мас. %. Таким образом, исходя из полученных данных методом ЭДС, несколько заметными вариациями в приповерхностном слое борнита отличается содержание меди, но оно практически укладывается в погрешность измерений; относительные содержания железа и серы остаются практически неизменными.

Следовательно, на основе энергодисперсионного микроанализа, имеющего глубину проникновения излучения и сбора сигнала порядка 5 мкм, с течением времени в ходе поверхностных изменений маломедистого борнита миграции меди или железа не наблюдается. Вероятно, это связано с тем, что в более ранних работах, в которых описывался миграционный эффект (Левин, 1986; Левин, Котельников, 1986) использовалось существенно более мощное облучение образцов электронным пучком, на 2 порядка интенсивнее по сравнению с использованным в нашей работе.

Фазовый анализ приповерхностного слоя. В спектре свежеполированной поверхности борнита (рис. 5) наблюдаются главные моды 294 и 342 см$^{-1}$, которые так же хорошо согласуются с измененной поверхностью спустя 3 суток. Полученный КР-спектр измененной поверхности борнита спустя 1 год характеризуется полосами 294 (самая интенсивная), 266, 322, 353 и 476 см$^{-1}$. Колебания при 476 см$^{-1}$ и небольшая полоса при 266 см$^{-1}$ соответствуют колебательной моде полосы Cu-S ковеллина. Полосы 294, 322 и 353 см$^{-1}$ приписывают халькопириту (Mernagh, Trudu, 1993; Parker et al., 2008, база данных RRUFF), в частности колебательной моде Fe-S халькопирита (White, 2009).

Для выявления фазового состояния измененного поверхностного слоя нами проведено сравнение КР-спектров оксидов меди CuO, Cu_2O, оксидов железа Fe_3O_4, Fe_2O_3 и гидроокислов железа FeO(OH), FeOOH со спектром борнита. Полученные спектры КР-спектра борнита мы сопоставили со спектрами оксидов меди. Как видно на рис. 5, наиболее интенсивная полоса в спектре тенорита 294 см$^{-1}$

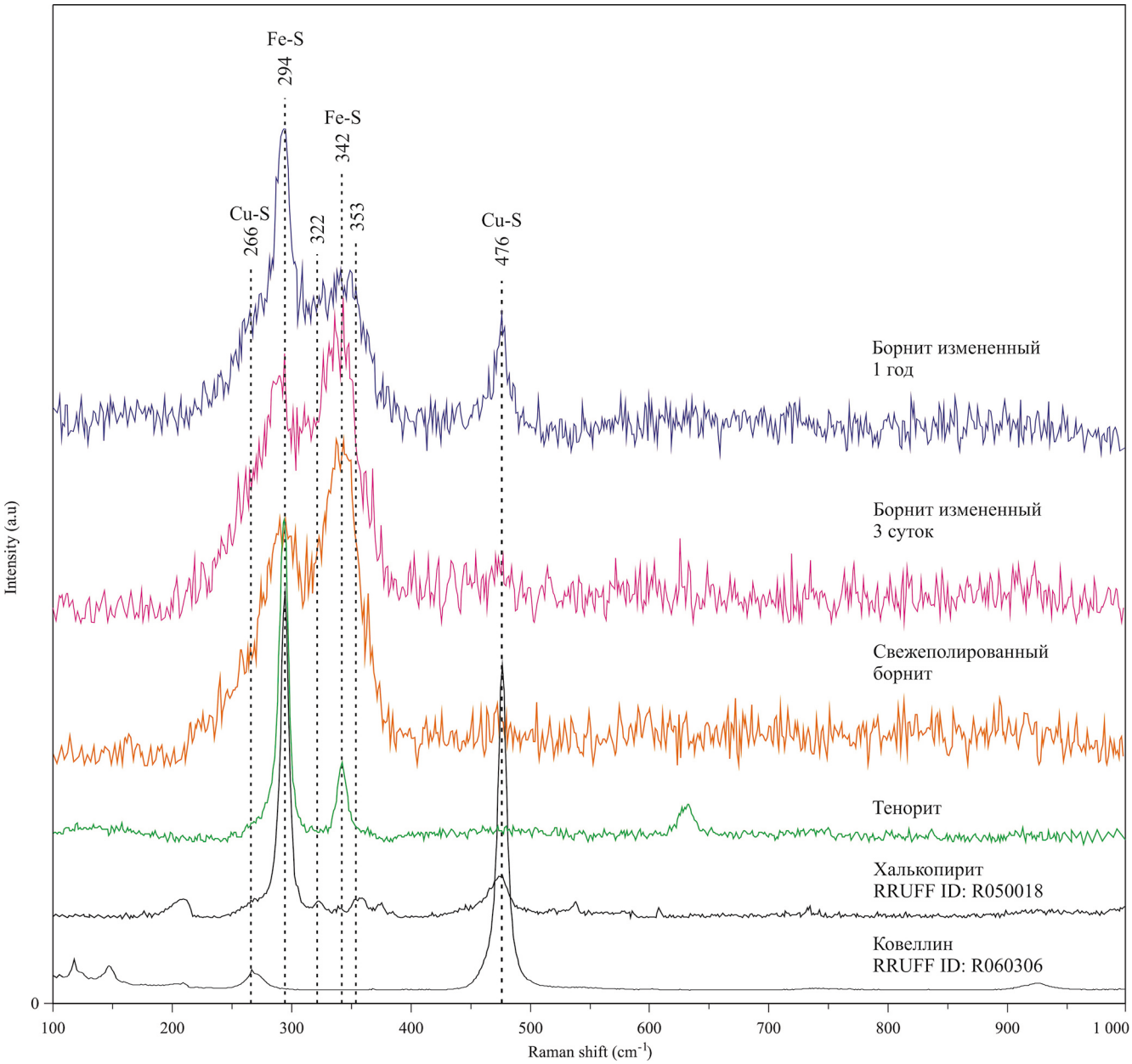

Рис. 5. Рамановский спектр свежеполированного (оранжевый) и измененного (розовый, фиолетовый) борнита (образец СЗК-17).

Fig. 5. Raman spectra of freshly polished (orange) and altered (pink, purple) bornite (samples SZK-17).

по положению совпадает с одной из основных полос в спектре свежеполированного борнита. Из чего нельзя исключить, что в приповерхностном слое маломедистого борнита может присутствовать CuO, однако, точная диагностика фазового состояния поверхностного слоя не представляется возможной с применением КР спектроскопии ввиду очень тонкой пленки изменения.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение поверхности борнита. Приповерхностные процессы изменения борнита связывают с разными возможными причинами – окислением поверхности, механической дезинтеграцией при пробоподготовке и диффузией в приповерхностном слое (Buckley, Woods, 1983; Левин, 1986; Vaughan et al., 1987).

Предполагается, что одним из факторов, влияющих на скорость окисления борнита, является его химический состав (Vaughan et al., 1987), в частности, было отмечено, что быстрый эффект изменения поверхности борнита наблюдался при небольшом избытке катионов, чем при их дефиците. Оранжевый цвет поверхности “аномального борнита” является результатом замедленного эффекта изменения (окисления) поверхности по сравнению со стехиометрическим борнитом (Vaughan et al., 1987). Этот эффект также отмечался у волковского “оранжевого” борнита (Шумилова и др., 2014). Согласно данным (Large et al., 1995), эффект быстрого изменения окраски поверхности борнита до фиолетового цвета обусловлен избытком меди, в то время как борнит с дефицитом меди изменяется медленнее, практически сохраняет первичный оранжевый цвет. Кроме того, предполагалось (Vaughan et al., 1987), что высокая скорость изменения (окисления) борнита может быть следствием быстрой диффузии железа к поверхности. В работе (Buckley, Woods, 1983) указывается, что проявление пленки изменения обусловлено присутствием Cu^{2+}, а разница в цвете зависит от толщины окисленного слоя.

Ранее В.Л. Левиным (1986) на примере минералов ряда халькозин-анилит, была показана изменчивость состава приповерхностного слоя и сложность корректного определения минеральной фазы микрозондовым анализом, были приведены экспериментальные данные, указывающие на вероятную диффузию меди в сульфидах в результате различных воздействий, в том числе при шлифовании. Помимо этого, были проведены аналогичные эксперименты с “розовым” борнитом Джезказганского месторождения, где указывается, что изменение окраски борнита обусловлено миграцией меди из халькозина (Левин, Котельников, 1986). Е.А. Косяк (1981) сообщает, что в результате воздействия влажности атмосферы воздуха в поверхностном слое содержание меди и железа становится в 5 раз выше, чем в борните. Таким образом, можно было бы предположить, что в ходе проведенных экспериментов при изменении поверхности могут происходить диффузионные процессы. Однако, в ходе проведенных нами измерений, исходя из уровня чувствительности использованных методов, видно, что железо и сера в маломедистом борните демонстрируют достаточно стабильное поведение (при глубине ЭДС анализа порядка 5 мкм) (см. табл. 1). Поведение меди может показаться не очень стабильным, но ее содержание меняется в пределах погрешности измерений, поэтому, на основании энергодисперсионного микроанализа нельзя сделать вывод о диффузии меди в нарушенный слой из объема образца с течением времени после нарушения поверхностного слоя.

Наблюдаемый в нашей работе эффект изменения (окисления) поверхности маломедистого борнита от оранжевой до розовой окраски, происходящий в течение 3 суток, показывает постепенное смещение в длинноволновую область от 450 до 465 нм.

Фазовая диагностика пленок изменения. Согласно проведенным ранее исследованиям с использованием рентгеновской фотоэлектронной (XPS), ожэ электронной (AES) и Месбауэровской спектроскопии (Vaughan et al., 1987) было показано, что в ходе окисления борнита в течение 198 суток на поверхности возникает пленка FeOOH. Было показано, что разные борниты (слабо медь-дефицитный и слабо медь-избыточный) достигают одинаковой окраски только через несколько лет. Такой длительный период свидетельствует об очень большом различии поверхностных свойств данных разновидностей борнитов. Описанные технические трудности (Vaughan et al., 1987) вызывают большие сложности в изучении фазового состава поверхностной пленки изменений борнита ввиду слишком малой толщины измененного слоя. Кроме того, ранее изучались разноокрашенные разновидности со слабыми отклонениями составов данных борнитов от стехиометрического, что не позволило корректно соотнести особенности состава и поверхностные изменения для аномальных борнитов. При этом, выявленные (Vaughan et al., 1987) тенденции по кинетике изменений в зависимости от состава борнита нужно принять во внимание при дальнейших исследованиях. Однако, необходимо отметить, что сильно аномальные борниты Волковского месторождения, все, будучи существенно более медь-дефицитными, характеризуются разной кинетикой изменений (Шумилова и др., 2014), что не соответствует вышеупомянутым результатам Д. Вогана с соавторами.

В работе (Mikhlin et al., 2005) на основе высокоразрешающей рентгеновской спектроскопии поглощения излучения вблизи краевой зоны (XANES)

показано образование на поверхности стехиометрического борнита оксидов меди CuO и Cu_2O и сорбированной воды.

Изучение окисленных пленок аномального борнита Волковского месторождения в динамике с применением спектроскопии комбинационного рассеяния на данный момент не позволило получить убедительные данные о фазовом состоянии измененного поверхностного слоя. Показать однозначно нахождение на поверхности борнита FeOOH, CuO и Cu_2O с помощью рамановской спектроскопии не представляется возможным ввиду перекрытия их наиболее интенсивных рамановских полос полосами борнита. Возможно, это связано с очень тонким слоем окисления и слабой интенсивностью колебаний. Таким образом, фазовая диагностика пленок окисления для разновидностей волковского борнита пока остается невыясненной и требует прецизионных исследований с помощью высокоразрешающей рентгеновской спектроскопии. При этом наиболее перспективными объектами для решения проблемы пленок изменения являются сильно аномальные по составу борниты.

Тем не менее, результаты проведенных исследований на данном этапе позволили впервые установить оптические свойства маломедистого борнита. Полученные данные показали, что динамика изменения спектров диффузного отражения от поверхности борнита может быть использована для разработки независимого количественного критерия и метода оценки изменчивости борнита на основе использования спектрофотометрии в комплексе с микрозондовым анализом. Последнее имеет важное практическое значение поскольку степень и скорость изменения (окисления) поверхности борнита является важным фактором для выявления разновидностей борнита, проведения лабораторных испытаний, прогнозирования показателей переработки медных руд, выделения и оконтуривания технологических сортов медных руд, учитывая, что степень окисления поверхности минералов меди существенно повышается в процессе опробования, лабораторной пробоподготовки, а также в ходе добычи, складирования, транспортировки и технологических процессов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ поверхностных изменений борнита в динамике с количественной оценкой физических свойств борнита на примере маломедистой разновидности борнита Волковского месторождения демонстрирует важность применения количественных измерений физическими методами, способствующими выяснению минералого-технологических особенностей борнитовой минерализации.

В результате проведенных исследований нами установлена динамика изменения поверхностных свойств маломедистого борнита состава $Cu_{4.81–4.88}Fe_{1.02–1.03}S_4$. Наиболее интенсивные изменения оптических характеристик наблюдаются в течение 72 часов, происходит смещение максимума поглощения от 450 до 510 нм, далее поверхностные свойства меняются незначительно.

По сравнению с ранее опубликованными данными миграционный эффект меди и железа в борните при возбуждении электронным пучком в диапазоне условий 17–21 кВ (0.315–0.160 нА) не наблюдается. Таким образом, анализ спектров диффузного отражения может использоваться для разработки независимого критерия при оценке динамичности и интенсивности изменений поверхностного слоя борнита с целью выделения его разновидностей, прогноза технологических свойств и, в перспективе, для совершенствования технологий и режимов обогащения медных руд.

Выяснение минералого-технологических особенностей борнита с использованием предложенного подхода имеет актуальное значение для повышения эффективности отработки сульфидных месторождений меди, включая крупнейшее в России Удоканское месторождение. Для Волковского месторождения уточнение особенностей поверхностных свойств разновидностей борнита и их пространственного распространения на месторождении имеет особое значение в связи с планирующимся в перспективе переходом на подземную добычу. Предложенный подход с применением спектроскопии диффузного отражения к изучению свойств и динамики изменений поверхности на примере борнита может быть распространен и на другие сульфиды меди.

Для анализа фазового состава поверхностного слоя аномального борнита наиболее перспективным методом исследований является высокоразрешающая рентгеновская спектроскопия, которая также позволит установить особенности электронного состояния катионов в борните, что дает возможность выяснить характер не только конечных продуктов окисления, но и установить причину разной окисляемости разновидностей минерала.

Учитывая явно выраженный высокий дефицит меди, борнит Волковского месторождения представляет собой весьма перспективный объект для дальнейших исследований с целью изучения свойств аномальных борнитов, что может быть использовано не только для повышения эффективности освоения природных медных руд, но и при разработке современных полупроводниковых материалов.

Благодарности

Авторы выражают благодарность руководству АО “Святогор”, Т.Н. Поликашиной и Н.Н. Шурыгиной, М.А. Азылову за содействие в отборе проб на Волковском месторождении, Е.А. Тропникову за помощь в проведении исследований с применением сканирующей

электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, А.Е. Шмырову за помощь в пробоподготовке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Алексеев Е.Е., Якуньков Е.А., Сиверин О.О., Бахманов Д.Я., Кутергин А.В. (2023) Технология обогащения меди из руды Удоканского месторождения с возможностью извлечения благородных металлов. *Вестн. Южно-Уральского госуд. ун-та. Сер.: Металлургия*, **23**(3), 5-15.

Государственный доклад “О состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2021 году”. (2022) Москва.

Габлина И.Ф. (2008) Сульфиды меди и меди-железа как индикаторы условий образования и преобразования руд. Федоровская сессия 2008: Междунар. научн. конф. Тез. докладов. СПб.: Изд-во СПбГУ, 32-34.

Изоитко В.М. (1997) Технологическая минералогия и оценка руд. СПб.: Наука, 582 с.

Кашин С.А. (1948) Медно-титаномагнетитовое оруденение в основных интрузивных породах Урала. Т. 9. М.: Тр. ГИН АН СССР.

Косяк Е.А. (1981) О так называемом “аномальном” борните. *Изв. АН СССР. Сер.: Геологическая*, (7), 77-85.

Левин В.Л. (1986) О диагностике сульфидов меди от халькозина до анилита. *Изв. АН СССР. Сер.: Геологическая*, (9), 131-133.

Левин В.Л., Котельников П.Е. (1986) Розовый борнит Джезказгана: причины изменения окраски. *Изв. АН КазССР. Сер.: Геологическая*, (5), 63-67.

Лурье А.М., Габлина И.Ф. (1976) Зональный ряд сульфидов на месторождениях меди красноцветных формаций. *Геохимия*, (1), 109-115.

Минералы. Справочник. (1960) (Ф.В. Чухров, Э.М. Бронштедт-Куплетская и др.). Т. 1. М.: Изд-во АН СССР, 618 с.

Нечкин Г.С., Полтавец З.И. (2003) Некоторые генетические особенности медных руд с благороднометальной минерализацией на Волковском месторождении (Средний Урал). *Тр. ИГГ УрО РАН*, вып. 150, 286-290.

Полтавец Ю.А., Сазонов В.Н., Полтавец З.И., Нечкин Г.С. (2006) Закономерности распределения благородных металлов в рудных парагенезисах Волковского габбрового массива (Средний Урал). *Геохимия*, (2), 167-190.

Рамдор П. (1962) Рудные минералы и их срастания. М., 1123 с.

Сатпаева М.К., Дара А.Д., Полканова Е.В., Курмакаева Ф.А. (1974) Разноокрашенные борниты и халькозины из руд Джезказгана – твердые растворы халькопирит-борнит-дигенитового ряда. *Вестн. АН КазССР*, (11), 41-50.

Сатпаева М.К. (1985) Руды Джезказгана и условия их формирования. А.-А.: Наука, Каз. ССР.

Справочник-определитель рудных минералов в отраженном свете. (1988) Л.: Недра, 503 с.

Шумилова Т.Г., Шевчук С.С., Макеев Б.А. (2014) Разновидности борнита Волковского месторождения – ключ к выявлению технологических сортов медных руд. *Проблемы и перспективы современной минералогии (Юшкинские чтения–2014).* Мат-лы Минер. Семинара с междунар. участием. Сыктывкар: Геопринт, 252-253.

Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. (2010) Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. http://www.handbookofmineralogy.org

Bicak O., Ekmekci Z. (2012) Prediction of flotation behavior of sulphide ores by oxidation index. *Minerals Engineering*, **36–38**, 279-28. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.05.012

Borgheresi M., Di Benedetto F., Romanelli M. et al. (2018) Mössbauer study of bornite and chemical bonding in Fe-bearing sulphides. *Phys. Chem. Minerals*, **45**, 227-235. https://doi.org/10.1007/s00269-017-0911-4

Brett R. (1962) Heating Experiments on Natural Bornites – Year Book, 1961. Carnegie institution of Washington.

Brett R., Yand R. (1964) Sulphur-rich bornites. *Amer. Mineral.*, **49**(7–8), 1084-1098.

Buckley A.N., Woods R. (1983) An X-ray photoelectron spectroscopic investigation of the tarnishing of bornite. *Aust. J. Chem.*, **36**, 1793-1804

Cabri L.J. (1973) New Data on Phase Relations in the Cu–Fe–S System. *Econ. Geol.*, **68**, 443-454.

Chimonyo W., Corin K.C., Wiese J.G., O’Connor C.T. (2017) Redox potential control during flotation of a sulphide mineral ore. *Minerals Engineering*, **110**, 57-64. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.04.011

Ciobanu C.L., Cook N.J., Ehrig K. (2017) Ore minerals down to the nanoscale: Cu-(Fe)-sulphides from the iron oxide copper gold deposit at Olympic Dam, South Australia. *Ore Geol. Rev.*, **81**, 1218-1235.

Ciobanu C.L., Cook N.J., Utsunomiya S., Pring A., Green L. (2011) Focussed ion beam–transmission electron microscopy applications in ore mineralogy: Bridging micro- and nanoscale observations. *Ore Geol. Rev.*, **42**, 6-31.

Fullston D., Fornasiero D., Ralston J. (1999) Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Colloids Surf., A*, **146**, 113-121.

Gehlen K. von. (1964) Anomaler Bornit und seine Umbildung zu Idait und Chalkopyrit in deszendenten Kupfererzen von Sommerkahl (spessart.). *Fortschr. Mineral.*, **41**(2), 163.

Harmer S.L., Pratt A.R., Nesbitt H.W., Fleet M.E. (2005) Reconstruction of fracture surfaces on bornite. *Can. Mineral.*, **43**, 1619-1630.

Koto K., Morimoto N. (1975) Superstructure investigation of bornite, Cu_5FeS_4, by the modified partial Patterson function. *Acta Cryst. B*, **31**, 2268-2273.

Large D.J., MacQuaker J., Vaughan D.J. et al. (1995) Evidence for Low-Temperature Alteration of Sulfides in the Kupferschiefer Copper Deposits of Southwestern Poland. *Econ. Geol.*, **90**, 2143-2155.

Long S.O.J., Powell A.V., Vaqueiro P., Hull S. (2018) High Thermoelectric Performance of Bornite through Control of the Cu(II) Content and Vacancy Concentration. *Chem. Mater.*, **30**(2), 456-464. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04436

Losch W., Monhemius A. (1976) An AES study of a copper–iron sulphide mineral. *Surf. Sci.*, **60**, 196-210.

Mernagh T.P., Trudu A.G. (1993) A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals. *Chem. Geol.*, **103**, 113-127.

Mikhlin Y., Tomashevich Y., Tauson V., Vyalikh D., Mo-

lodtsov S., Szargan R. (2005) A comparative X-ray absorption near-edge structure study of bornite, Cu_5FeS_4, and chalcopyrite, $CuFeS_2$. *J. Electron Spectr. Related Phen.*, **142**(1), 83-88. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.09.003

Moimane T., Huai Y., Peng Y. (2020) The critical degree of bornite surface oxidation in flotation. *Miner. Eng.*, **155**, 106445. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106445

Parker G.K., Woods R., Hope G.A. (2008) Raman investigation of chalcopyrite oxidation. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng.*, **318**, 160-168.

Qiu P., Zhang T., Qiu Y., Shi X., Chen L. (2014) Sulfide bornite thermoelectric material: A natural mineral with ultralow thermal conductivity. *Energy Environ. Sci.*, **7**, 4000-4006.

Rodríguez-Carvajal J. (1993) Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Phys. Condens. Matter.*, **192**, 55-69. https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I

Sillitoe R., Clark A. (1969) Copper and copper-iron sulphides as the initial products of supergene oxidation, Capiapo Mining District, Nothern *Chile. Amer. Mineral.*, **54**(11-12), 1684-1710.

Stefanova V., Genevski K., Stefanov B. (2004) Mechanism of Oxidation of Pyrite, Chalcopyrite and Bornite During Flash Smelting. *Canad. Metallurg. Quart.*, **43**(1), 78-88. https://doi.org/10.1179/cmq.2004.43.1.78

Sugaki A., Shima H., Kitakaze A., Harada H. (1975) Isothermal Phase Relations in the System Cu–Fe–S under Hydrothermal Conditions at 350°C and 300°C. *Econ. Geol.*, **70**, 806-823.

Tafirenyika T.P., O'Connor C.T., Corin K.C. (2022) Investigating the Influence of the Electrochemical Environment on the Flotation of Bornite and Chalcocite. *Minerals*, **12**, 1527. https://doi.org/10.3390/min12121527

Tanaka Y., Miki H., Suyantara G.P.W., Aoki Y., Hirajima T. (2021) Mineralogical Prediction on the Flotation Behavior of Copper and Molybdenum Minerals from Blended Cu–Mo Ores in Seawater. *Minerals*, **11**, 869. https://doi.org/10.3390/min11080869

Varotsis C., Papageorgiou M., Tselios C., Yiannakkos K.A., Adamou A., Nicolaides A. (2020) Application of Raman Micro Spectroscopy and MicroFTIR Mapping in the Bio-Hydrometallurgy of Copper Sulfide-Minerals. *Aspects Min. Miner. Sci.*, **5**(1), 000603. https://doi.org/10.31031/AMMS.2020.05.000603

Vaughan D.J., Tossell J.A., Stanley C.J. (1987) The surface properties of bornite. *Mineral. Mag.*, **51**, 285-293.

White S.N. (2009) Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chem. Geol.*, **259**, 240-252.

Yang C.-R., Jiao F., Qin W.-Q. (2018) Cu-state evolution during leaching of bornite at 50°C. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **28**, 1632-1639.

Yund R., Kullerud G. (1966) Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. *J. Petrol.*, **7**(3), 454-488.

REFERENCES

Alekseyev E.E., Yakunkov E.A., Siverin O.O., Bakhmanov D.Ya., Kutergin A.V. (2023) The technology of copper enrichment from the ore of the Udokan deposit with the possibility of extracting precious metals. *South Ural State University Journal*, **23**(3), 5-15. (In Russ.)

Anthony J.W., Bideaux R.A., Bladh K.W., Nichols M.C. (2010) Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA. http://www.handbookofmineralogy.org

Bicak O., Ekmekci Z. (2012) Prediction of flotation behavior of sulphide ores by oxidation index. *Minerals Engineering*, **36-38**, 279-28. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2012.05.012

Borgheresi M., Di Benedetto F., Romanelli M. et al. (2018) Mössbauer study of bornite and chemical bonding in Fe-bearing sulphides. *Phys. Chem. Minerals*, **45**, 227-235. https://doi.org/10.1007/s00269-017-0911-4

Brett R. (1962) Heating Experiments on Natural Bornites – Year Book, 1961. Carnegie institution of Washington.

Brett R., Yand R. (1964) Sulphur-rich bornites. *Amer. Mineral.*, **49**(7–8), 1084-1098.

Buckley A.N., Woods R. (1983) An X-ray photoelectron spectroscopic investigation of the tarnishing of bornite. *Aust. J. Chem.*, **36**, 1793-1804

Cabri L.J. (1973) New Data on Phase Relations in the Cu–Fe–S System. *Econ. Geol.*, **68**, 443-454.

Chimonyo W., Corin K.C., Wiese J.G., O'Connor C.T. (2017) Redox potential control during flotation of a sulphide mineral ore. *Minerals Engineering*, **110**, 57-64. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.04.011

Chukhrov F.V., Bronstedt-Kupletskaya E.M. et al. (1960) Minerals. *Akad. Nauk SSSR*, 618 p. (In Russ.)

Ciobanu C.L., Cook N.J., Ehrig K. (2017) Ore minerals down to the nanoscale: Cu-(Fe)-sulphides from the iron oxide copper gold deposit at Olympic Dam, South Australia. *Ore Geol. Rev.*, **81**, 1218-1235.

Ciobanu C.L., Cook N.J., Utsunomiya S., Pring A., Green L. (2011) Focussed ion beam–transmission electron microscopy applications in ore mineralogy: Bridging micro- and nanoscale observations. *Ore Geol. Rev.*, **42**, 6-31.

Fullston D., Fornasiero D., Ralston J. (1999) Zeta potential study of the oxidation of copper sulfide minerals. *Colloids Surf., A*, **146**, 113-121.

Gablina I.F. (2008) Copper and copper-iron sulfides as indicators of the conditions of ore formation and transformation. Fedorov`s session 2008: Int. Scientific Conference. Abstract. St.Petersburg, St. Petersburg State University Publishing House, 32-34. (In Russ.)

Gehlen K. von. (1964) Anomaler Bornit und seine Umbildung zu Idait und Chalkopyrit in deszendenten Kupfererzen von Sommerkahl (spessart.). *Fortschr. Mineral.*, **41**(2), 163.

Harmer S.L., Pratt A.R., Nesbitt H.W., Fleet M.E. (2005) Reconstruction of fracture surfaces on bornite. *Can. Mineral.*, **43**, 1619-1630.

Izoitko V.M. (1997) Technological mineralogy and ore evaluation. St.Petersburg, Nauka, 582 p. (In Russ.)

Kashin S.A. (1948) Copper-titanomagnetite mineralization in basic intrusive rocks of the Urals. V. 9. Moscow, Trudy GIN Akad. Nauk SSSR. (In Russ.)

Kosyak E.A. (1981) About the so-called "anomalous" bournite. *Izv. AS USSR. Ser. Geologic*, (7), 77-85. (In Russ.)

Koto K., Morimoto N. (1975) Superstructure investigation of bornite, Cu_5FeS_4, by the modified partial Patterson function. *Acta Cryst. B*, **31**, 2268-2273.

Large D.J., MacQuaker J., Vaughan D.J. et al. (1995) Evidence for Low-Temperature Alteration of Sulfides in the Kupferschiefer Copper Deposits of Southwestern Poland. *Econ. Geol.*, **90**, 2143-2155.

Levin V.L. (1986) About diagnostic of copper sulfides from chalcosine to anilite. *Izv. AS USSR. Ser. Geologic*, (9), 131-133. (In Russ.)

Levin V.L., Kotelnikov P.E. (1986) Dzhezkazgan pink bornite: Causes of color change. *Izv. Kaz. SSR. Ser. Geologic*, (5), 63-67. (In Russ.)

Long S.O.J., Powell A.V., Vaqueiro P., Hull S. (2018) High Thermoelectric Performance of Bornite through Control of the Cu(II) Content and Vacancy Concentration. *Chem. Mater.*, **30**(2), 456-464. https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.7b04436

Losch W., Monhemius A. (1976) An AES study of a copper–iron sulphide mineral. *Surf. Sci.*, **60**, 196-210.

Lurie A.M., Gablina I.F. (1976) A Zonal Series of Sulfides at Copper Deposits Hosted in Red Beds. *Geokhimiya*, **14**(1), 109-115. (In Russ.)

Mernagh T.P., Trudu A.G. (1993) A laser Raman microprobe study of some geologically important sulphide minerals. *Chem. Geol.*, **103**, 113-127.

Mikhlin Y., Tomashevich Y., Tauson V., Vyalikh D., Molodtsov S., Szargan R. (2005) A comparative X-ray absorption near-edge structure study of bornite, Cu_5FeS_4, and chalcopyrite, $CuFeS_2$. *J. Electron Spectr. Related Phen.*, **142**(1), 83-88. https://doi.org/10.1016/j.elspec.2004.09.003

Moimane T., Huai Y., Peng Y. (2020) The critical degree of bornite surface oxidation in flotation. *Miner. Eng.*, **155**, 106445. https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106445

Nechkin G.S., Poltavets Z.I. (2003) Genetic features of copper ore with noble metal mineralization at the Volkovsky Deposit, the central Urals. *Tr. IGG UrO RAN*, vyp. 150, 286-290. (In Russ.)

Parker G.K., Woods R., Hope G.A. (2008) Raman investigation of chalcopyrite oxidation. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng.*, **318**, 160-168.

Poltavets Yu.A., Sazonov V.N., Poltavets Z.I., Nechkin G.S. (2006) Distribution of noble metals in ore mineral assemblages of the Volkovsky gabbroic pluton, central Urals. *Geochem. Int.*, **44**(2), 143-163 (translated from *Geokhimiya*, (2), 167-190). (In Russ.)

Qiu P., Zhang T., Qiu Y., Shi X., Chen L. (2014) Sulfide bornite thermoelectric material: A natural mineral with ultralow thermal conductivity. *Energy Environ. Sci.*, **7**, 4000-4006.

Ramdohr P. (1962) The Ore Minerals and their Intergrowths. Moscow, 1123 p. (In Russ.)

Reflected light ore mineral identification. (1988) Handbook. Leningrad, Nedra Publ., 503 p. (In Russ.)

Rodríguez-Carvajal J. (1993) Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Phys. Condens. Matter.*, **192**, 55-69. https://doi.org/10.1016/0921-4526(93)90108-I

Satpayeva M.K. (1985) Ores of Dzhezkazgan and conditions of their formation. Alma-Ata, Nauka. Kaz. SSR. (In Russ.)

Satpayeva M.K., Dara A.D., Polkanova E.V., Kurmakaeva F.A. (1974) Different-colored bornites and chalcosines from ores of Dzhezkazgan – solid solutions of chalcopyrite-bornite-digenite series. *Vestnik Akad. Nauk Kaz. SSR*, (11), 41-50. (In Russ.)

Shumilova T.G., Shevchuk S.S., Makeev B.A. (2014) Varieties of bornite from the Volkovsky deposit are the key to identifying technological type of copper ores. *Problems and prospects of modern mineralogy (Yushkin Readings–2014)*. Conf. proceedings. Mineralogical seminar with international participation. Syktyvkar, Geoprint, 252-253. (In Russ.)

Sillitoe R., Clark A. (1969) Copper and copper-iron sulphides as the initial products of supergene oxidation, Capiapo Mining District, Nothern *Chile. Amer. Mineral.*, **54**(11-12), 1684-1710.

State report "On the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2021". (2022) Moscow. (In Russ.)

Stefanova V., Genevski K., Stefanov B. (2004) Mechanism of Oxidation of Pyrite, Chalcopyrite and Bornite During Flash Smelting. *Canad. Metallurg. Quart.*, **43**(1), 78-88. https://doi.org/10.1179/cmq.2004.43.1.78

Sugaki A., Shima H., Kitakaze A., Harada H. (1975) Isothermal Phase Relations in the System Cu–Fe–S under Hydrothermal Conditions at 350°C and 300°C. *Econ. Geol.*, **70**, 806-823.

Tafirenyika T.P., O'Connor C.T., Corin K.C. (2022) Investigating the Influence of the Electrochemical Environment on the Flotation of Bornite and Chalcocite. *Minerals*, **12**, 1527. https://doi.org/10.3390/min12121527

Tanaka Y., Miki H., Suyantara G.P.W., Aoki Y., Hirajima T. (2021) Mineralogical Prediction on the Flotation Behavior of Copper and Molybdenum Minerals from Blended Cu–Mo Ores in Seawater. *Minerals*, **11**, 869. https://doi.org/10.3390/min11080869

Varotsis C., Papageorgiou M., Tselios C., Yiannakkos K.A., Adamou A., Nicolaides A. (2020) Application of Raman Micro Spectroscopy and MicroFTIR Mapping in the Bio-Hydrometallurgy of Copper Sulfide-Minerals. *Aspects Min. Miner. Sci.*, **5**(1), 000603. https://doi.org/10.31031/AMMS.2020.05.000603

Vaughan D.J., Tossell J.A., Stanley C.J. (1987) The surface properties of bornite. *Mineral. Mag.*, **51**, 285-293.

White S.N. (2009) Laser Raman spectroscopy as a technique for identification of seafloor hydrothermal and cold seep minerals. *Chem. Geol.*, **259**, 240-252.

Yang C.-R., Jiao F., Qin W.-Q. (2018) Cu-state evolution during leaching of bornite at 50°C. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **28**, 1632-1639.

Yund R., Kullerud G. (1966) Thermal stability of assemblages in the Cu-Fe-S system. *J. Petrol.*, **7**(3), 454-488.

ТИПОМОРФИЗМ, КРИСТАЛЛОХИМИЯ И ФИЗИКА МИНЕРАЛОВ

УДК 549.08+553.89+549.02 DOI: 10.24930/1681-9004-2025-25-2-263-280

Примесный состав, структурные особенности и люминесцентные свойства Cr-содержащей благородной шпинели из мраморов восточного склона Урала

Ю. В. Щапова, А. Ю. Кисин, Н. С. Чебыкин, С. Л. Вотяков

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

Поступила в редакцию 01.04.2025 г., принята к печати 24.04.2025 г.

Объект исследования и методы. Представлены данные о примесном составе, спектрах комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции благородной шпинели из мраморов восточного склона Южного и Среднего Урала – Кучинского и Алабашского проявлений (Кочкарский и Мурзинско-Адуйский антиклинорий), а также месторождений Кух-и-Лал и Горон (Юго-Западный Памир). *Результаты*. Для шпинели Кучинского проявления установлено высокое (до #Cr = Cr/(Cr + Al) ~ 0.2) содержание примеси хрома при низком содержании железа, а также отклонение соотношения двух- и трехвалентных катионов от стехиометрического. По данным спектроскопии комбинационного рассеяния света показано двухмодовое поведение частот во всей области составов, соответствующих твердым растворам шпинель-магнезиохромит. Наиболее высокой концентрационной чувствительностью характеризуются колебания тетраэдрической подрешетки шпинели – значение энергии моды дыхательных и ширина моды деформационных колебаний групп MgO_4. Реакция тетра-подрешетки шпинели качественно аналогична при разупорядочении структуры как за счет изомофизма $^{VI}Cr^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al^{3+}$, так и радиационного дефектообразования и обращения ее структуры вследствие термообработки (при замещениях $^{IV}Mg^{2+} \rightarrow {}^{VI}Al^{3+}$ и $^{VI}Al^{3+} \rightarrow {}^{IV}Mg^{2+}$). Для анализа вклада перечисленных типов разупорядочения предложена дискриминационная диаграмма “ширина моды деформационных колебаний MgO_4 *vs.* энергия решеточной моды T(Mg)”. По данным низкотемпературной фотолюминесценции определены вариации структуры и свойств центра свечения Cr^{3+} при различных типах разупорядочения. *Выводы.* Колебательные свойства и фотолюминесценция Cr^{3+} определяются рядом взаимосвязанных факторов: (1) примесным составом; (2) нестехиометрией; (3) обращением структуры; (4) вакансионным дефектообразованием. Положение и относительная интенсивность бесфононных N-линий, возникающих при искажениях центра свечения Cr^{3+}, предложены для использования в качестве высокочувствительных структурных зондов, в частности, для оценки петрогенетических особенностей и геммологической ценности благородной шпинели. Выявлены особенности состава, структуры и люминесцентных свойств шпинели Кучинского проявления, образованных на прогрессивном этапе регионального метаморфизма в условиях роста температуры и давления.

Ключевые слова: *шпинель, примесь Cr, драгоценные камни, стехиометрия, обращение структуры, комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция*

Источник финансирования

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН по темам № 124020300057-6 и 123011800011-2

Chemical composition, structural features and luminescent properties of Cr-bearing spinel from marbles of the Eastern Slope of the Urals

Yuliya V. Shchapova, Aleksandr Yu. Kissin, Nikolai S. Chebykin, Sergey L. Votyakov

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

Received 01.04.2025, accepted 24.04.2025

Для цитирования: Щапова Ю.В., Кисин А.Ю., Чебыкин Н.С., Вотяков С.Л. (2025) Примесный состав, структурные особенности и люминесцентные свойства Cr-содержащей благородной шпинели из мраморов восточного склона Урала. *Литосфера*, **25**(2), 263-280. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-263-280. EDN: VTCQAI

For citation: Shchapova Yu.V., Kissin A.Yu., Chebykin N.S., Votyakov S.L. (2025) Chemical composition, structural features and luminescent properties of Cr-bearing spinel from marbles of the Eastern Slope of the Urals. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 263-280. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-263-280. EDN: VTCQAI

© Ю.В. Щапова, А.Ю. Кисин, Н.С. Чебыкин, С.Л. Вотяков, 2025

Research subject and Methods. New data on the impurity composition, Raman spectra and photoluminescence of noble spinel from marbles of the Eastern Slope of the Southern and Middle Urals – the Kuchinsky occurrence (Kochkarsky anticlinorium) and the Alabash occurrence (Murzinsky-Aduysky anticlinorium), as well as the Kukh-i-Lal and Goron deposits (Southwestern Pamir) are presented. *Results.* Energy dispersion microanalysis of the chemical composition shows a high chromium content up to #Cr = Cr/(Cr + Al) ~ 0.2 and a low iron content, as well as a deviation in the ratio of divalent and trivalent cations from the stoichiometric in spinel from the Kuchinsky occurrence. The two-mode frequency behavior has been established by Raman spectroscopy in the entire range of compositions corresponding to spinel-magnesiochromite solid solutions. The tetrahedral sublattice vibration parameters – the frequency of the breathing mode and the width of the bending mode of the MgO_4 groups – are characterized by the highest concentration sensitivity. The reaction of the spinel tetrahedral sublattice is qualitatively similar when the structure is disordered due to (1) the isomorphous substitution $^{VI}Cr^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al^{3+}$, (2) the thermally induced inversion $^{IV}Mg^{2+} \rightarrow {}^{VI}Al^{3+}$, $^{VI}Al^{3+} \rightarrow {}^{IV}Mg^{2+}$, (3) the radiation defects; for the analysis of quantitative differences, a diagram "width of the mode of deformation vibrations MgO_4 *vs.* frequency of the lattice mode T(Mg)" is proposed. Variations in the structure and properties of the Cr^{3+} emission center under disordering have been determined by low-temperature photoluminescence spectroscopy. *Conclusions.* The vibrational properties and photoluminescence of chromium ions are determined by several interrelated factors: (1) impurity composition, (2) nonstoichiometry, (3) structure inversion, (4) vacancy defects. The position and relative intensity of zero-phonon N-lines resulting from the Cr^{3+} emission center distortions are proposed for use as highly sensitive structural probes, in particular, to assess the gemological value of the spinel. The features of the composition, structure, and luminescent properties of the samples of the Kuchinsky occurrence formed at the progressive stage of regional metamorphism under conditions of increasing temperature and pressure are revealed.

Keywords: *spinel, Cr impurity, gems, stoichiometry, structure inversion, Raman spectroscopy, photoluminescence*

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. 124020300057-6 и 123011800011-2

ВВЕДЕНИЕ

В России известны проявления благородной шпинели в Прибайкалье и на Урале, в частности, на Южном Урале в Кочкарском антиклинории обнаружено Кучинское проявление рубина и розовой шпинели в мраморах; на Среднем Урале в Мурзинско-Адуйском антиклинории выявлены рубин-шпинель-содержащие мраморы (Алабашское проявление). Геология этих мраморов и минерализации описана в работах (Кисин, 1991; Кисин и др., 2015, 2020).

Шпинель встречена в Mg-кальцитовых и кальцит-доломитовых мраморах, в которых она образует рассеянную вкрапленность и гнезда. На Кучинском проявлении в Кочкарском антиклинории выделены три генетических типа шпинели (Кисин, 1991; Кисин и др., 2016): первый тип образован на прогрессивном этапе регионального метаморфизма в условиях роста температуры и давления, и связан с ранним дометаморфическим Mg-метасоматозом; второй тип сформирован на раннем регрессивном этапе метаморфизма, после снятия стрессовых напряжений, в условиях Mg-метасоматоза и высокой активности CO_2; третий тип образован на гидротермально-пневматолитовой стадии, в условиях снижения температуры, при высокой активности F и H_2O. Шпинель первого типа представлена очень темными красными непрозрачными кристаллами октаэдрического габитуса размером до 5–6 мм. Шпинель второго типа – розовыми до очень светло-розовых прозрачных кристаллов размером до 8–10 мм; встречается также в виде радиально-лучистых агрегатов, замещая рубин; всегда сопровождается графитом. Шпинель третьего типа – прозрачные кристаллы октаэдрического габитуса размером до 5 мм, либо мелкозернистые агрегаты по рубинам; цвет алый, красный, окраска светлая до слегка темной; сопровождается флюоритом.

На проявлении Нижняя Алабашка в Мурзинско-Адуйском антиклинории на Среднем Урале рубин-шпинелевая минерализация в мраморах несколько отличается от вышеописанной. Шпинель представлена кристаллами октаэдрического габитуса, до 5–6 мм в поперечнике, в сростках – до 10 мм. Цвет варьирует от бледно-розового до бордово-фиолетового, редко – голубого. Графит нередко нарастает на грани розовой шпинели и встречается в виде включений, что позволяет отнести ее ко второму типу; бордово-фиолетовая шпинель отнесена к третьему типу.

В Кочкарском антиклинории на Южном Урале установлено проявление благородной шпинели Косаревский-II на площади Светлинского месторождения горного хрусталя, при отсутствии карбонатных пород. Шпинель обнаружена в керне скважины с глубины 47.2 м (Кисин и др., 2016) и представлена двумя обломками кристаллов октаэдрического габитуса до 4 см по наибольшему измерению. Цвет темный коричневато-пурпурный. Характерна отдельность, которую можно принять за спайность. По трещинам наблюдаются темно-коричневые не-

прозрачные пленки (возможно, гематит) и крупночешуйчатый тальк. В ассоциации отмечены сильно серпентинизированный форстерит, графит, магнезит, хлорит, монацит. По типоморфным признакам и ассоциации с графитом отнесена ко второму типу. Минеральная ассоциация и внешний вид шпинели Светлинского месторождения близки к таковым шпинели месторождения Кух-и-Лал (Юго-Западный Памир), приуроченной к магнезиальным скарнам (Колесникова, 1980; Литвиненко, 2003).

Из вышеприведенного краткого обзора уральских проявлений благородной шпинели следует, что она образуется в разных геологических условиях, обладает разными геммологическими характеристиками. Кроме того, в настоящее время стало актуальным установление географической принадлежности самоцветов. Анализ примесного состава, структурных особенностей, спектроскопических свойств шпинели важен для решения как петрогенетических, так и геммологических задач (Malsy et al., 2012; Widmer et al., 2014). Отметим ряд публикаций, посвященных детальным исследованиям благородной шпинели известных мировых месторождений методами электронно-зондового микроанализа, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ) (Муромцева и др., 2019; Liu et al., 2022; Wu et al., 2023). Для образцов уральских месторождений представлены только данные их химического состава (Кисин и др., 2015, 2016, 2020). Влияние особенностей примесного состава уральских шпинелей, в частности, широких вариаций содержания хрома при относительно низком содержании железа, на люминесцентные и колебательные свойства шпинели ранее не изучались. Спектроскопические типоморфные признаки уральской шпинели не разрабатывались. Отметим, что исследования влияния кристаллохимии на спектроскопические свойства шпинели состава $MgAl_2O_4$ важны также для разработки минералоподобных керамик и тонкопленочных покрытий для оптоэлектроники и лазерной техники (Coll et al., 2019), поскольку этот диэлектрический материал обладает уникальным комплексом термических, химических, радиационных и оптических характеристик.

Цель работы – получение данных о составе, колебательных и люминесцентных свойствах благородной шпинели из мраморов восточного склона Урала, анализ влияния примесного состава и термической истории на структурное катионное разупорядочение и ФЛ шпинели.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследованы зерна благородной шпинели из мраморов Кучинского проявления рубина (пробы ШКЧ1-4) (рис. 1), из проявления Нижняя Алабашка, Мурзинско-Адуйский антиклинорий (пробы НАЛ2,3), из Светлинского месторождения (проба КОС-II). Согласно (Кисин, 1991; Кисин и др.,

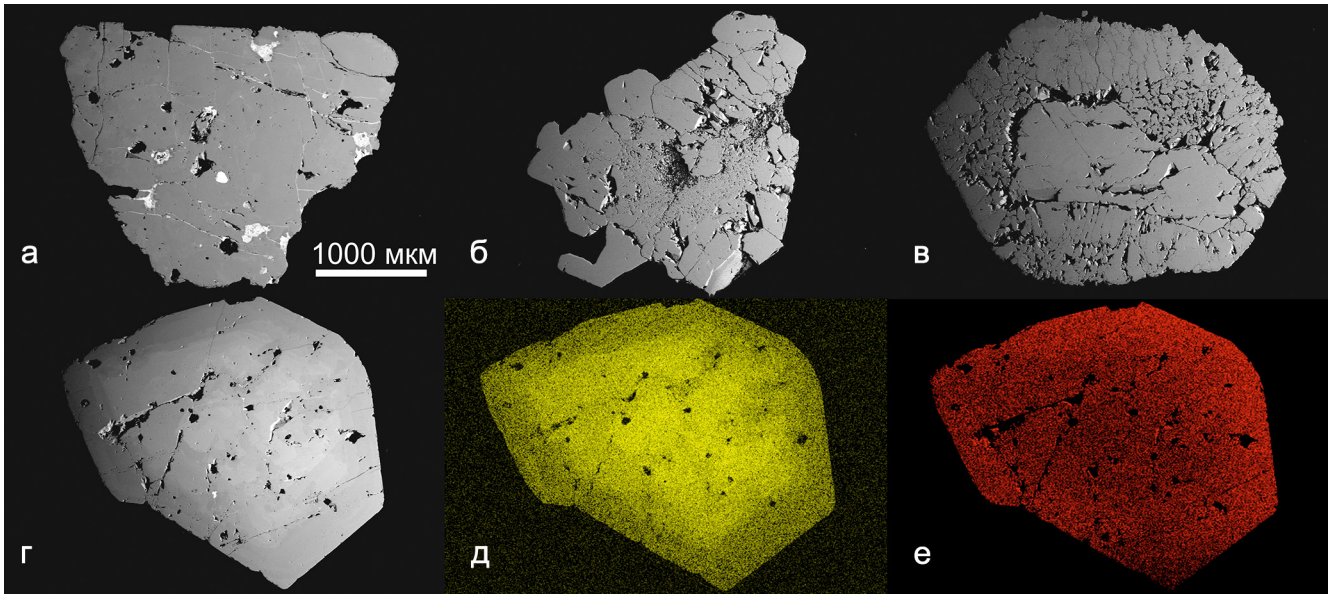

Рис. 1. BSE-изображения (а–г) и карты распределения Cr (д) и Mg (е) во фрагментах шпинели.
а – ШКЧ1; б – ШКЧ2; в – ШКЧ4; г–е – ШКЧ3.

Fig. 1. BSE images (а–г) and mapping of Cr (д) и Mg (е) content in spinel grains.
а – ShKCh1; б – ShKCh2; в – ShKCh4; г–е – ShKCh3.

2015) образцы ШКЧ1-3 отнесены к первому-третьему типам шпинели, соответственно; ШКЧ4 – ко второму типу, НАЛ2-3 – ко второму и третьему типам, соответственно; КОС-II – ко второму типу. В сравнительных целях исследована благородная шпинель из месторождений Горон (проба ГН) и Кух-и-Лал (пробы КХЛ2-3) (Юго-Западный Памир), а также прозрачная синтетическая керамика состава $MgAl_2O_4$, полученная методом одноосного горячего прессования (35 МПа, 1550°С, 1 час) в исходном состоянии и после облучения ионами меди (10^{15}–10^{17} ион/см^2) (Zatsepin et al., 2020). Пробы КХЛ2-3 представлены двумя генерациями: КХЛ2 – розовая шпинель с лиловым оттенком, крупная, сильно трещиноватая, в срастании с форстеритом, клиногумитом, пирротином, графитом, по ассоциации минералов отвечающая второму типу Кучинского проявления; КХЛ3 – красная шпинель с коричневатым оттенком, прозрачная, ювелирного качества, представлена кристаллами и их обломками в агрегате гидроталька и манассеита (Колесникова, 1980), соответствующая шпинели третьего типа Кучинского проявления. Проба КХЛ2 представлена как в исходном состоянии, так и после лабораторного отжига на воздухе продолжительностью 3 ч при температурах 700–760°С с последующим быстрым охлаждением в воде для создания частично обращенной структуры.

Химический состав проб определен на сканирующем электронном микроскопе Jeol-6390LV с приставкой для энергодисперсионного анализа Oxford Instruments EDS X-max80. Спектры КРС и ФЛ при возбуждении линиями 514 и 488 нм от Ar лазера получены в 180-градусной геометрии на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution с конфокальным микроскопом Olympus BX-FM (объектив 50x/NA = 0.7) и конфокальной диафрагмой 200 мкм. Спектрометр оснащен многоканальным CCD-детектором и монохроматором Черни-Тернера с дифракционными решетками 600 и 1800 шт/мм; разрешение спектров КРС составляло для решеток 600 и 1800 шт/мм порядка 3 и 6 см$^{-1}$; для спектров ФЛ в области R-линий Cr^{3+} – 0.1 и 0.25 нм, соответственно. Измерения ФЛ выполнялись при 80 К с использованием термостолика Linkam THMS 600. Зерна шпинели произвольной кристаллографической ориентации монтировались в эпоксидную смолу и полировались; локальные измерения их состава, спектров КРС и ФЛ выполнялись для одних и тех же 3–10 точек на зерне с пространственным разрешением ~1 мкм.

РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Химический состав и зональность. В образцах шпинели фиксируются примеси Cr, Fe, Zn, V. Содержание Cr в образцах меняется в широких пределах и линейно коррелирует с Al (табл. 1, рис. 2а). Все изученные пробы условно разделены на группы I–III: I – с низким содержанием хрома (Cr_2O_3 < 0.1 мас. %; пробы КОС-II, ГН, КХЛ2-3); II – со средним (0.4–3.0 мас. %; НАЛ2-3; ШКЧ2,4); III – с аномально высоким для благородной шпинели (4–20 мас. %; ШКЧ1,3). Во всех образцах соотношение трех- и двухвалентных катионов η = (Al + Cr)/(Mg + Zn) несколько превышает стехиометрическое значение η = 2, типичное для $MgAl_2O_4$: в пробах КХЛ2-3 и ШКЧ 2, 4 из групп I–II с низким содержанием железа параметр η ~ 2.02; в пробах групп I и II с содержанием Fe до ~0.6 ат. % (КОС, ГН, НАЛ2-3) значение η ~ 2.12 (рис. 2б). При этом оценки η_{Fe} = (Al + Cr)/(Mg + Zn + + Fe) с учетом вхождения железа в форме Fe^{2+} в позицию Mg^{2+} (De Souz et al., 2001; Pluthametwisute et al., 2022) дает близкое к стехиометрическому значение η_{Fe} = 1.99–2.04. В пробах группы III, характеризуемых низким (в ШКЧ1 – ниже предела определения) содержанием Fe при высоком содержании хрома, нестехиометрия увеличивается с ростом содержания хрома, и $\eta \approx \eta_{Fe}$ = 2.03–2.06. Отметим, что ранее в литературе шпинели химического состава, подобного образцам группы III, описаны не были; в шпинелях с высоким содержанием хрома сообщалось о содержании FeO и Fe_2O_3 ~ 12 и 2 мас. % (Malezieux et al., 1983); ~10 и 0.15 мас. % (Garnier et al., 2008); ~9 и 2 мас. % (Lenaz, Lughi, 2017). Нестехиометрия шпинелей группы III предполагает появление особенностей в распределении по структурным позициям избыточных трехвалентных катионов Al, Cr (Murphy et al., 2010; Erukhimovitch et al., 2015).

Установлено, что зерна шпинели группы I достаточно однородны; напротив, зерна групп II–III зональны как по интенсивности окраски, так и по BSE-изображениям (см. рис. 1г–е). Для проб НАЛ2-3 и ШКЧ3 зональность имеет концентрический характер с повышением среднего атомного номера и содержания хрома в центре по сравнению с периферией.

2. Спектры КРС образцов шпинели представлены на рис. 3, 4. В шпинели групп I и II наблюдаются четыре узких пика в области 309–314, 406–408, 664–666, 764–768 см$^{-1}$ (см. рис. 3а, 4а); спектры близки к таковым, представленным в (Fraas et al., 1973; O'Horo et al., 1973; Malezieux et al., 1983; Chopelas, Hofmeister, 1991; Slotznick, Shim, 2008; D'Ippolito et al., 2015) и соответствуют неприводимому представлению оптических мод кубической шпинели (*пр. гр. Fd*$\bar{3}$*m*, 8 формульных единиц AB_2O_4 в элементарной ячейке) нормальной структуры $\Gamma = 1A_{1g} + 2A_{2u} + 1E_g + 2E_u + 1F_{1g} + 4F_{1u} + + 3F_{2g} + 2F_{2u}$, среди которых пять активны в спектрах КРС – $1A_{1g} + 1E_g + 3F_{2g}$ (White, DeAngelis, 1967; Fraas et al., 1973). Согласно цитированным работам пики ~311, ~408, ~ 665 и ~770 см$^{-1}$ соответствуют колебаниям симметрии $F_{2g}(1)$, E_g, $F_{2g}(3)$ и A_{1g}.

Таблица 1. Химический состав шпинели Кучинского проявления (пробы ШКЧ), проявления Алабашка (НАЛ), Светлинского месторождения горного хрусталя (КОС) и месторождения Кух-и-Лал (КХЛ) по данным энергодисперсионного микроанализа

Table 1. Chemical composition of spinel from the Kuchinsky occurrence (ShKCh samples), the Nijnyaya Alabashka (NAL), the Svetlinsky deposit (KOS) and the Kukh-i-Lal deposit (KHL) according to energy dispersion microanalysis

Проба, цвет, тип	Точка	Содержание*, мас. %						#Cr**
		MgO	Al_2O_3	V_2O_3	Cr_2O_3	FeO	ZnO	
ШКЧ1	36	25.22	55.9	н.о.	17.06	н.о.	1.81	0.170
Темно-красный	37	24.95	55.69	н.о.	17.57	н.о.	1.79	0.175
1 тип	38	24.63	52.07	н.о.	21.48	н.о.	1.82	0.217
	39	25.05	55.6	н.о.	17.54	н.о.	1.8	0.175
	40	24.91	54.7	н.о.	18.52	н.о.	1.88	0.185
	41	25.08	55.98	н.о.	17.15	н.о.	1.79	0.171
	42	25.11	55.43	0.19	17.61	н.о.	1.67	0.176
	43	25.84	60.9	0.24	11.34	н.о.	1.68	0.111
	44	24.97	54.53	н.о.	18.76	н.о.	1.74	0.188
ШКЧ2	9	26.56	69.75	н.о.	1.35	0.15	2.2	0.013
Розовый	10	26.68	70.37	н.о.	0.85	н.о.	2.1	0.008
2 тип	11	26.52	70.45	н.о.	0.85	н.о.	2.17	0.008
	12	26.3	70.3	н.о.	1.05	н.о.	2.34	0.010
	13	24.89	68.12	н.о.	0.95	0.23	2.18	0.009
	14	25.96	69.97	н.о.	0.81	0.13	2.01	0.008
ШКЧ3	15	26.22	65.94	н.о.	5.74	0.21	1.89	0.055
Красный	16	25.62	61.34	н.о.	10.73	0.27	2.04	0.105
3 тип	17	25.15	57.36	н.о.	15.49	н.о.	2.00	0.153
	18	25.13	57.33	н.о.	15.45	0.23	1.87	0.153
	19	25.67	62.14	н.о.	10.15	0.19	1.85	0.099
	20	26.24	66.41	н.о.	5.31	0.18	1.87	0.051
	21	26.2	66.47	н.о.	5.54	н.о.	1.79	0.053
	22	25.5	60.95	0.23	11.21	0.23	1.88	0.110
	23	25.81	63.61	н.о.	8.56	0.19	1.83	0.083
	24	25.63	62.06	н.о.	10.22	0.19	1.9	0.100
	25	26.27	66.33	0.17	5.21	0.17	1.86	0.050
	26	26.43	66.67	0.16	4.68	0.13	1.94	0.045
ШКЧ4	28	27.47	69.88	н.о.	2.14	н.о.	0.51	0.020
Розовый	31	27.59	70.45	н.о.	1.56	н.о.	0.39	0.015
2 тип	32	27.39	70.39	н.о.	1.75	н.о.	0.47	0.016
	33	27.46	70.43	н.о.	1.66	н.о.	0.45	0.016
	34	27.53	70.7	н.о.	1.4	н.о.	0.36	0.013
НАЛ188	188	27.15	70.53	0.06	0.19	1.42	0.65	0.002
Бледно-розовый								
2 тип								
НАЛ218	218	27.68	70.85	0.02	0.36	0.91	0.18	0.003
Светло-розовый								
2 тип								
НАЛ221	221	27.16	68.62	2.44	0.36	1.32	0.29	0.023
Розовато-красный								
3 тип								
НАЛ210	210	26.8	65.22	0.1	6.2	1.21	0.47	0.06
Темно-красный								
3 тип								
КОС-II	68	28.07	70.56	0.08	0	1.1	0.19	0
Бледно-розовый	69	27.42	70.73	0.04	0.03	1.61	0.17	0
2 тип	70	27.91	70.69	0.07	0.06	1.14	0.13	0.001
КХЛ1	1	27.49	71.42	0.02	0.01	0.91	0.15	0
Бледно-розовый	2	27.43	71.26	0.06	0	1.15	0.1	0
2 тип	3	27.21	71.03	0.11	0.05	1.54	0.06	0
	4	27.63	71.27	0.05	0.02	0.88	0.15	0
	5	27.48	71.1	0.03	0.02	1.22	0.15	0
КХЛ3	1-1	28.05	71.49	0.02	0.04	0.37	0.03	0.0003
Розовый	1-2	28.27	71.27	0.07	0.04	0.33	0.02	0.0003
3 тип	1-3	27.84	71.75	0.04	0.06	0.3	0.01	0.0003
	1-4	28.2	71.27	0.02	0.07	0.37	0.07	0.001
	2-1	28.01	71.54	0.03	0.09	0.33	0	0.001

Примечание. *нормировка на 100%; **#Cr = Cr/(Al + Cr), где Al, Cr – содержание элементов в ат. %.

Note. *normalized to 100%; **#Cr = Cr/(Al + Cr), where Al, Cr – content of elements in at. %.

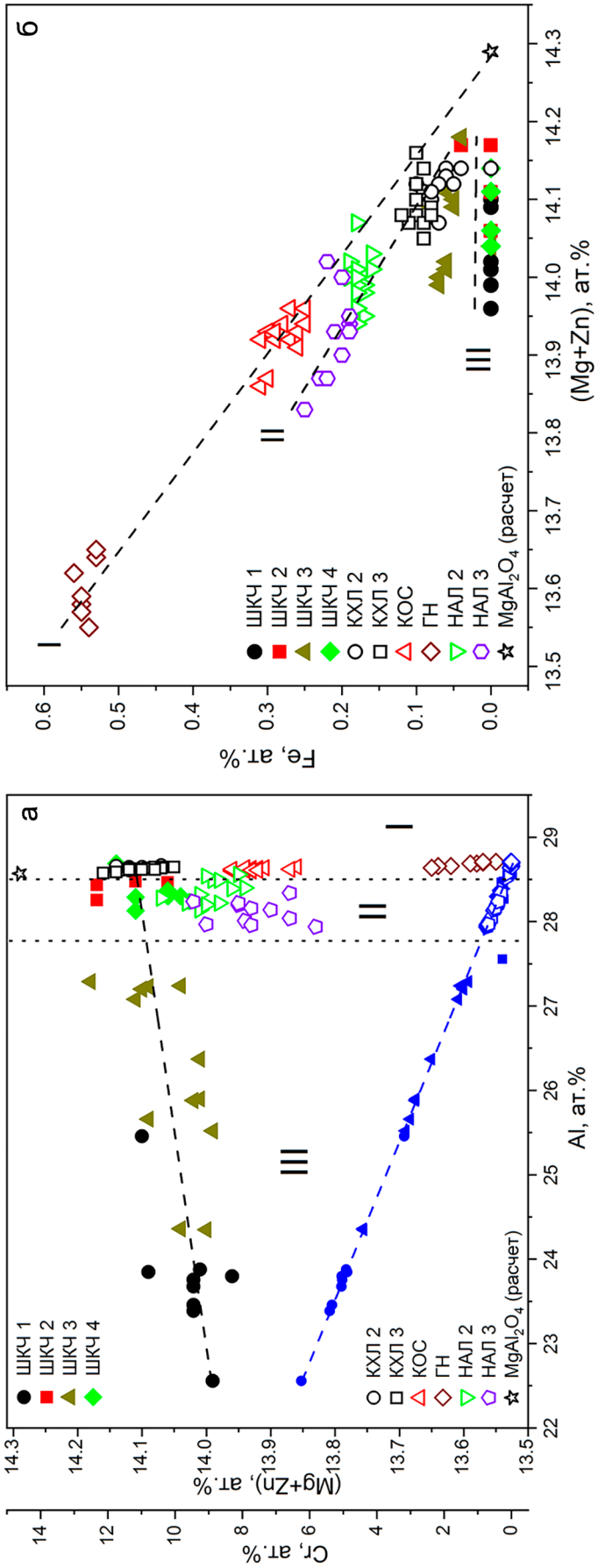

Рис. 2. Содержание Cr (синие символы) и (Mg + Zn) (разноцветные символы) в зависимости от содержания Al (а); содержание Fe в зависимости от (Mg + Zn) (б) в образцах шпинели ШКЧ1-4, КХЛ 2-3, КОС, ГН, НАЛ 2-3.

Звездочка – расчетное стехиометрическое соотношение Al и Mg в $MgAl_2O_4$; I–III – шпинели с низким (I), средним (II) и высоким (III) содержанием хрома; пунктир – линейные аппроксимации экспериментальных данных.

Fig. 2. The concentration of Cr (blue symbols) and (Mg + Zn) (multicolored symbols) depending on the concentration of Al (a); the concentration of Fe depending on (Mg + Zn) (б) in samples ShKCh1-4, KHL 2-3, KOS, GN, NAL 2-3.

The calculated stoichiometric ratio of Al and Mg in $MgAl_2O_4$ is the star symbol. I–III correspond to spinel compositions with low (I), medium (II), and high (III) chromium content. Dotted line – linear approximations of experimental data.

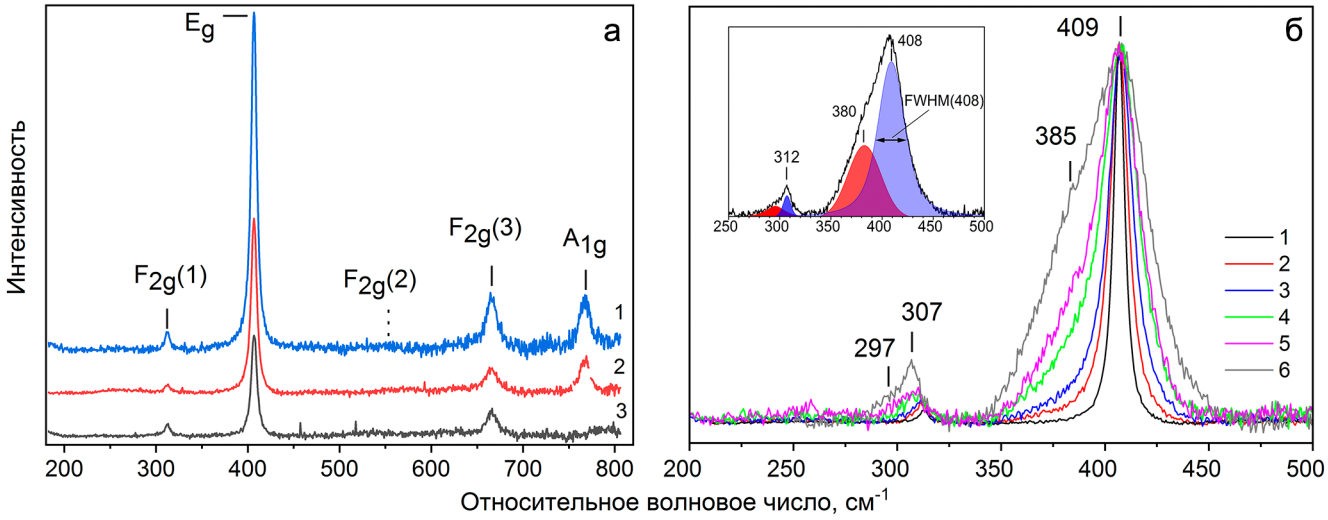

Рис. 3. Спектры КРС шпинели группы I.

а – КОСII (1 – без анализа поляризации; 2 – в параллельных; 3 – в скрещенных направлениях поляризации падающего и рассеянного излучения); б – фрагменты спектра КХЛ2 (1 – в исходном состоянии, 2–5 после отжига в течении 3 ч при 700, 720, 740, 760°C, соответственно) и синтетической керамики (6). На врезке – аппроксимация спектра 6 функциями Гаусса–Лоренца.

Fig. 3. Raman spectra of spinel from I group.

a – sample COSII (1 – without polarization analysis; 2 – VV; 3 – VH polarization); б – KHL2 (1 – in the initial state, 2–5 after annealing for 3 hours at 700, 720, 740, 760°C, respectively) and synthetic ceramics (6). The inset shows Gauss–Lorentz approximation of the spectrum 6.

В большинстве работ мода $F_{2g}(2)$ не фиксировалась; в (D'Ippolito et al., 2015) она соотнесена с малоинтенсивной линией 562 см$^{-1}$. Моду $F_{2g}(1)$ при 311 см$^{-1}$ интерпретируют как решеточные колебания T(Mg), в которых участвуют тетраэдры MgO_4; E_g при 408 см$^{-1}$ – как деформационные колебания кислородных атомов тетраэдров MgO_4, в которые вовлечены атомы кислорода соседних октаэдрических позиций; $F_{2g}(3)$ при 665 см$^{-1}$ – как валентные колебания кислородных атомов октаэдров AlO_6 (дыхательные моды октаэдров); A_{1g} при 770 см$^{-1}$ – как симметричные валентные колебания тетраэдров MgO_4 (дыхательные моды тетраэдров) (O'Horo et al., 1973; Chopelas, Hofmeister, 1991; Cynn et al., 1992; Lazzeri, Thibaudeau, 2006; Caracas, Banigan, 2009; D'Ippolito et al., 2015). В исследованных пробах шпинели ширина на половине высоты (FWHM) моды 408 см$^{-1}$ варьирует от 5 до 9 см$^{-1}$; причем наименьшее значение характерно для шпинели КХЛ.

В шпинели группы III, кроме указанных выше четырех мод, фиксируются дополнительные пики 223, ~285 (пл.), ~356 (пл.), 487, 550, ~600 (пл.), 622, 698 см$^{-1}$ (см. рис. 4б). Наиболее четко выраженными являются максимумы 550, 622 и 698 см$^{-1}$, близкие по энергии к колебаниям магнезиохромита $F_{2g}(2)$, $F_{2g}(3)$ и A_{1g}, соответственно (D'Ippolito et al., 2015). При этом колебания E_g при ~450 см$^{-1}$, характерные для $MgCr_2O_4$, нами не выявлены. Низкоинтенсивные широкие максимумы 223, ~285 (пл.), ~356 (пл.), 487, 600 (пл.), см$^{-1}$ (пл.) ранее были зафиксированы в синтетических твердых растворах $Mg(Cr_xAl_{2-x})O_4$ (Malezieux et al., 1983; D'Ippolito, 2013) и природных хромитах с #Cr=0.08–0.14 (Lenaz, Lughi, 2017); их природа не определена. Таким образом, особенностью спектров шпинели группы III по сравнению с I и II является одновременное присутствие двух наборов колебаний $1A_{1g}$ + + $1E_g$ + $3F_{2g}$, характерных для (1) благородной шпинели с низким содержанием хрома и (2) для шпинели состава, близкого к магнезиохромиту. Относительная интенсивность колебаний второго набора существенно ниже первого и увеличивается с ростом #Cr. Положение дыхательных мод октаэдров $F_{2g}(3)$ и дыхательных мод тетраэдров A_{1g} как шпинелевой, так и магнезиохромитовой природы с ростом #Cr смещается в низкоэнергетическую область (см. рис. 4б). В то же время, положение моды E_g деформационных колебаний кислородных атомов тетраэдров MgO_4 практически не изменяется в диапазоне #Cr = 0.05–0.217, а ее ширина FWHM увеличивается от ~12 до 40 см$^{-1}$.

Термообработка образцов группы I при 700–760°C вызывает уширение и незначительный сдвиг решеточных мод $F_{2g}(1)$ и деформационных колебаний тетраэдров E_g см. (рис. 3б). Аппроксимация спектров выявляет в них наличие низкоэнергетических пиков, относительная интенсивность и ширина которых увеличивается с ростом температуры

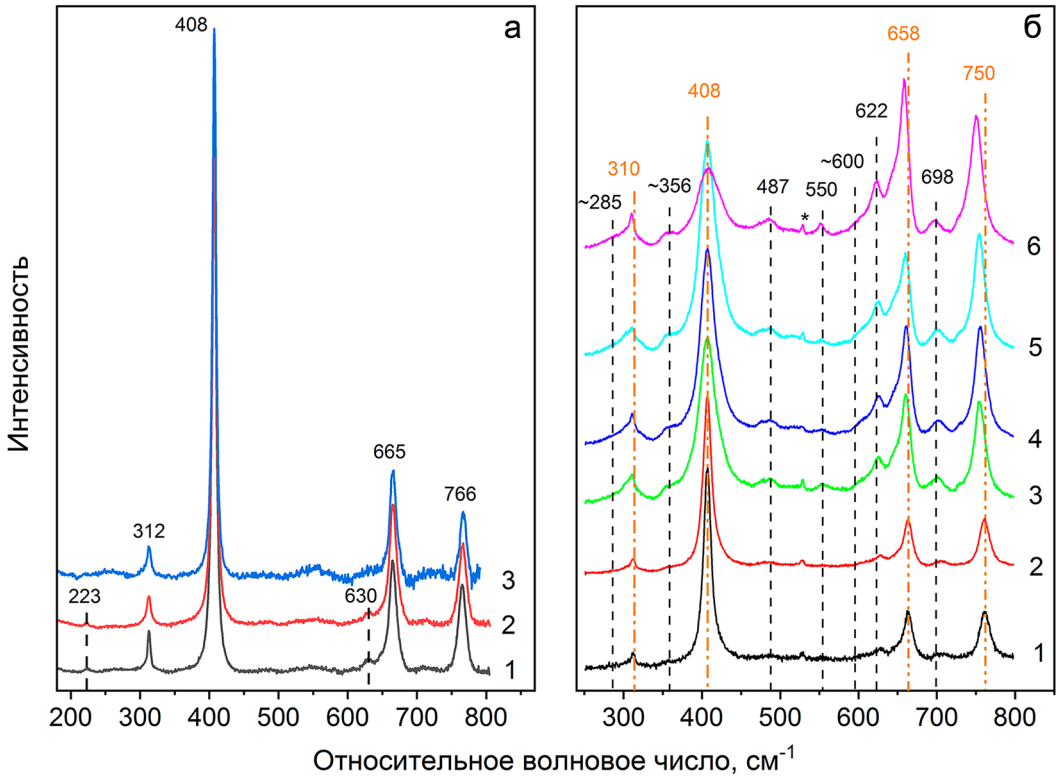

Рис. 4. Спектры КРС шпинели группы II (а, образцы ШКЧ 2 и 4, 1 – #Cr = 0.016, 2 – 0.013, 3 – 0.008) и III (б, образец ШКЧ 3, 1 – #Cr = 0.050, 2 – 0.051, 3 – 0.083, 4 – 0.100, 5 – 0.110, 6 – 0.153).

Оранжевый штрих-пунктир и черный пунктир – положение основных (шпинелеподобных) и дополнительных мод, соответственно; * – артефакт.

Fig. 4. Raman spectra of spinel ShKCh2,4 from II group (a, 1 – #Cr = 0.016, 2 – 0.013, 3 – 0.008) and ShKCh1,3 from III group (б, 1 – #Cr = 0.050, 2 – 0.051, 3 – 0.083, 4 – 0.100, 5 – 0.110, 6 – 0.153).

The position of the main (spinel-like) modes is shown by an orange dotted line, the additional ones by a black dotted line; * – is an artifact.

обработки. Другим ее следствием является появление в спектрах дополнительного пика ~720 см$^{-1}$ симметрии A_{1g} (Cynn et al., 1993), который был отнесен к валентным колебаниям (дыхательным модам) тетраэдров AlO_4 (De Wijs et al., 2002; Lazzeri, Thibaudeau, 2006; Widmer et al., 2015). Уширение колебательной моды E_g и появление дополнительной моды A_{1g} было интерпретировано как частичное обращение структуры шпинели – нарушение упорядоченного распределения катионов A^{2+} и B^{3+} по тетра- и октаэдрическим позициям $^{IV}A^{VI}B_2O_4 \rightarrow$ $\rightarrow {}^{IV}(A_{1-\delta}B_\delta)\ {}^{VI}(A_\delta B_{2-\delta})O_4$, где δ – степень обращения (O'Neill, Navrotsky, 1984; Nell et al., 1989).

3. Спектры ФЛ при возбуждении линиями 514 и 488 нм при 80 K, типичные для шпинели с различным содержанием хрома, представлены на рис. 5. Использованные линии возбуждения соответствуют высокоэнергетической части спектра поглощения Cr^{3+} в октаэдрических позициях, имеющей вид двух широких максимумов при 18 600 и 25 000 см$^{-1}$, обусловленных разрешенными по спину d-d переходами $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$, $\rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ (Wood et al., 1968; Schmetzer et al., 1989).

Спектры проб шпинели группы I с содержанием #Cr < 0.001 (КОС-II, НАЛ, КХЛ) состоят из узкой бесфононной дублетной R-линии (684.7 и 684.5 нм) с фононными повторениями в низкоэнергетической области (R-PSB, "phonon side band"), а также набора бесфононных N-линий, среди которых наиболее четко проявлены линии n_2, $N_{1\text{-}3}$ и n_6, отстоящие от R-линии на 27, 37, 54, 83 и 95 см$^{-1}$, соответственно (рис. 6, врезка). Эти линии, не имеющие антистоксовых аналогов, приписываются свечению ионов Cr^{3+} в октаэдрах, искаженных за счет различного катионного окружения во второй координационной сфере в частично обращенной структуре шпинели (Mikenda, 1981). Наличие слабых N-линий в спектрах шпинели группы I свидетельствует о низкой, но не нулевой степени обращения.

В спектрах проб группы II с содержанием хрома 0.008 < #Cr < 0.025, кроме указанных, фиксируется бесфононная линия N_4 (703.9 нм), приписы-

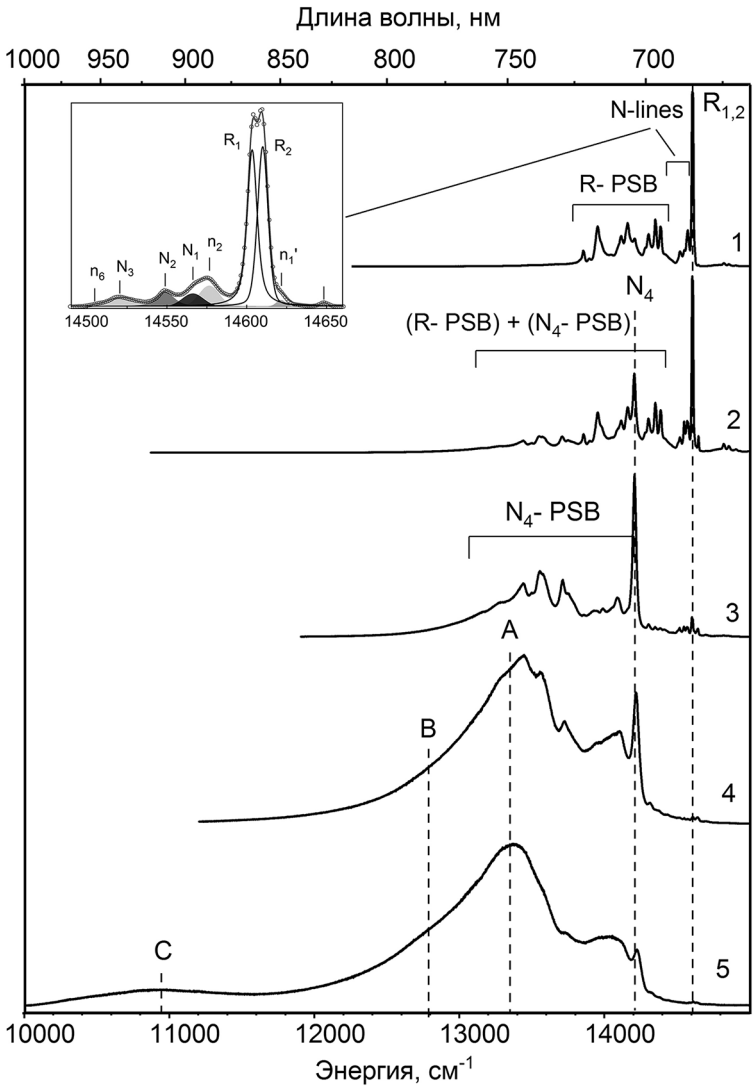

Рис. 5. Спектры ФЛ шпинели с различным содержанием #Cr.

1 – #Cr < ~0.001 (проба КХЛ); 2 – 0.008 < #Cr < 0.05 (ШКЧ4); 3 – 0.05 < #Cr < 0.08 (ШКЧ3); 4 – 0.08 < #Cr < 0.10 (ШКЧ1); 5 – 0.10 < #Cr < 0.20 (ШКЧ1). Температура 80 K, возбуждение 488 нм. Спектры нормированы на интенсивность максимума; A, B, C – центры свечения Cr^{3+} в шпинели с высоким содержанием #Cr. На врезке – область R и N линий с разложением спектра на компоненты.

Fig. 5. PL spectra of spinel with different Cr content.

1 – Cr < ~0.001 (KHL sample); 2 – 0.008 < Cr < 0.05 (ShKCh4); 3 – 0.05 < Cr < 0.08 (ShKCh3); 4 – 0.08 < Cr < 0.10 (ShKCh1); 5 – 0.10 < #Cr < 0.20 (ShKCh1). The temperature is 80 K, the excitation is 488 nm. The spectra are normalized to the maximum intensity; A, B, and C are the Cr^{3+} luminescence centers in spinel with a high #Cr content. The inset shows the spectrum region of R and N lines with its Lorentz approximation.

ваемая свечению ионов Cr^{3+} в октаэдрах при взаимодействии Cr-Cr-пар. С ростом содержания хрома относительная интенсивность линии N_4 и набора бесфононных N-линий n_2, $N_{1–3}$ и n_6 (см. рис. 6а) увеличивается.

В спектрах проб группы III с содержанием #Cr > 0.05 линия N_4 преобладает над R-линией; также регистрируются ее фононные повторения (N_4-PSB); при содержании #Cr > 0.08 R-линия практически исчезает. Отмечается перераспределение интенсивности бесфононных N-линий, в частности рост отношения N_1/N_3. При #Cr > ~0.01 в спектрах ФЛ появляются широкие полосы свечения A, B, C при ~750, ~800 и ~910 нм. Ранее (Garapon et al., 1991, 1998) предполагалась связь последних с нестехиометрией шпинели.

Термообработка проб группы I, как и рост содержания хрома, приводит к изменению спектра свечения – росту относительной интенсивности N-линий и изменению их соотношения с преоб-

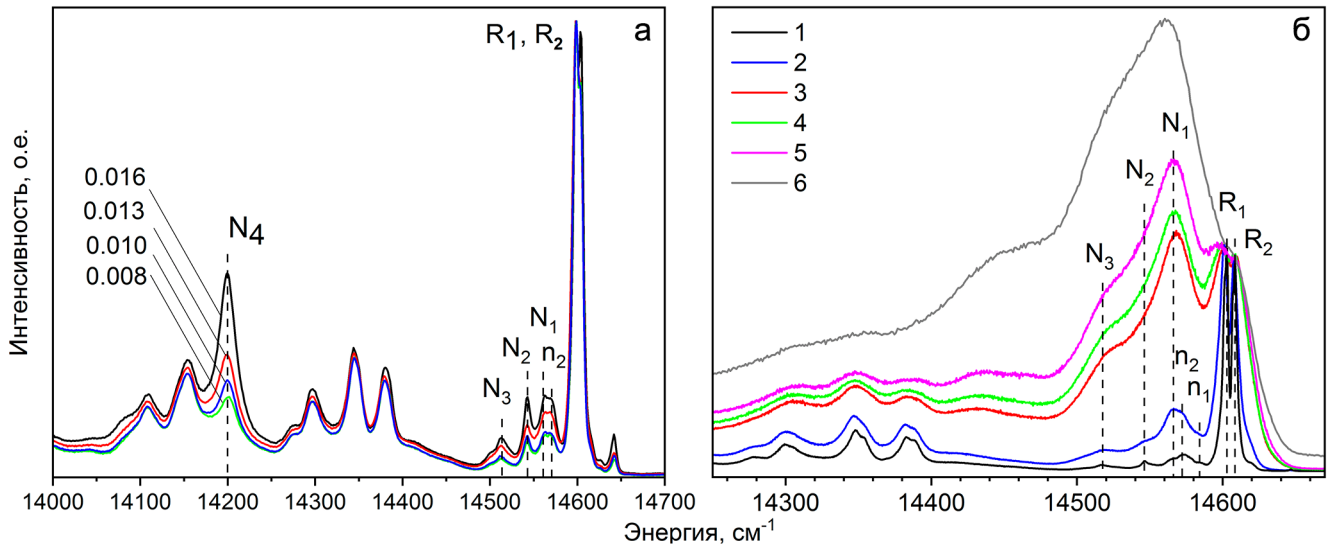

Рис. 6. Фрагменты спектров ФЛ шпинели группы II (а, пробы ШКЧ 2, 4) с различным содержанием хрома (числа – значения #Cr) и шпинели группы I (б, проба КХЛ 2) до (1) и после (2–5) отжига при 700, 720, 740 и 760°C, соответственно, и синтетической керамики (6).

Температура 80 K, возбуждение 488 нм. Спектры нормированы на интенсивность R-линии.

Fig. 6. Fragments of the PL spectra of spinel from II group (a, samples ShKCh2, 4) with different chromium contents (numbers – values of #Cr) and spinel from I group (б, sample KHL 2) before (1) and after (2–5) annealing at 700, 720, 740 and 760°C, respectively, and synthetic ceramics (6).

Temperature 80 K, excitation 488 nm. The spectra are normalized to the intensity of the R-line.

ладанием N_1 линии (см. рис .6б). Этот факт отражает увеличение концентрации центров люминесцении хрома с искаженной структурой за счет изменения количественного соотношения неэквивалентных структур. Широкая полоса, близкая по положению к N_1, доминирует в спектре ФЛ после отжига при 760°C; аналогичный спектр наблюдается в синтетической высокотемпературной керамике $MgAl_2O_4$.

ОБСУЖДЕНИЕ

Концентрационные зависимости параметров КРС наиболее интенсивных “шпинелеподобных” колебательных мод A_{1g}, $F_{2g}(3)$, $F_{2g}(1)$, E_g (рис. 7) имеют линейный вид:

$$\nu_{шп}(A_{1g}) = 764.2 - 88.5\cdot(\#Cr), \quad (1)$$

$$\nu_{шп}(F_{2g}(3)) = 665.3 - 46.6\cdot(\#Cr), \quad (2)$$

$$\nu_{шп}(F_{2g}(1)) = 313.0 - 19.4\cdot(\#Cr), \quad (3)$$

где индекс “шп” означает соответствие мод основным колебаниям шпинели. Положение моды деформационных колебаний тетраэдров MgO_4 (E_g) при этом остается практически неизменным, а ее ширина линейно увеличивается с ростом #Cr:

$$FWHM(E_g) = 3.3 + 179.3\cdot(\#Cr). \quad (4)$$

Аналогичное концентрационное поведение демонстрируют дополнительные моды “магнезиохромитовой” природы, наблюдаемые в шпинели группы III:

$$\nu_{хр}(A_{1g}) = 706.4 - 78.3\cdot(\#Cr), \quad (5)$$

$$\nu_{хр}(F_{2g}(3)) = 630.6 - 49.4(\#Cr), \quad (6)$$

$$\nu_{хр}(F_{2g}(1)) = 223.8 - 21.7\cdot(\#Cr), \quad (7)$$

где индекс “хр” означает соответствие мод дополнительным колебаниям.

Обращают на себя внимание близкие значения коэффициентов для мод одинаковой симметрии в соотношениях (1–3) и (5–7), что подтверждает их близкую природу. Сохранение двойного набора колебаний во всей области составов позволяет сделать вывод о двухмодовом поведении частот и наличии во всех твердых растворах группы III фрагментов ближнего порядка, характерных для крайних членов ряда. Отметим, что ранее в (D’Ippolito, 2013) сообщалось об одномодовом поведении колебаний за исключением E_g во всем диапазоне синтетических твердых растворов; возможно, дополнительные пики не были зафиксированы из-за эффектов обращения структуры или более низкого, чем в данной работе, спектрального разрешения.

Соотношения (1–7) свидетельствуют о том, что наиболее высокой концентрационной чувствительностью к содержанию хрома в окта-подрешетке обладают колебания тетра-подрешетки шпинели, а именно положение моды A_{1g} дыхательных

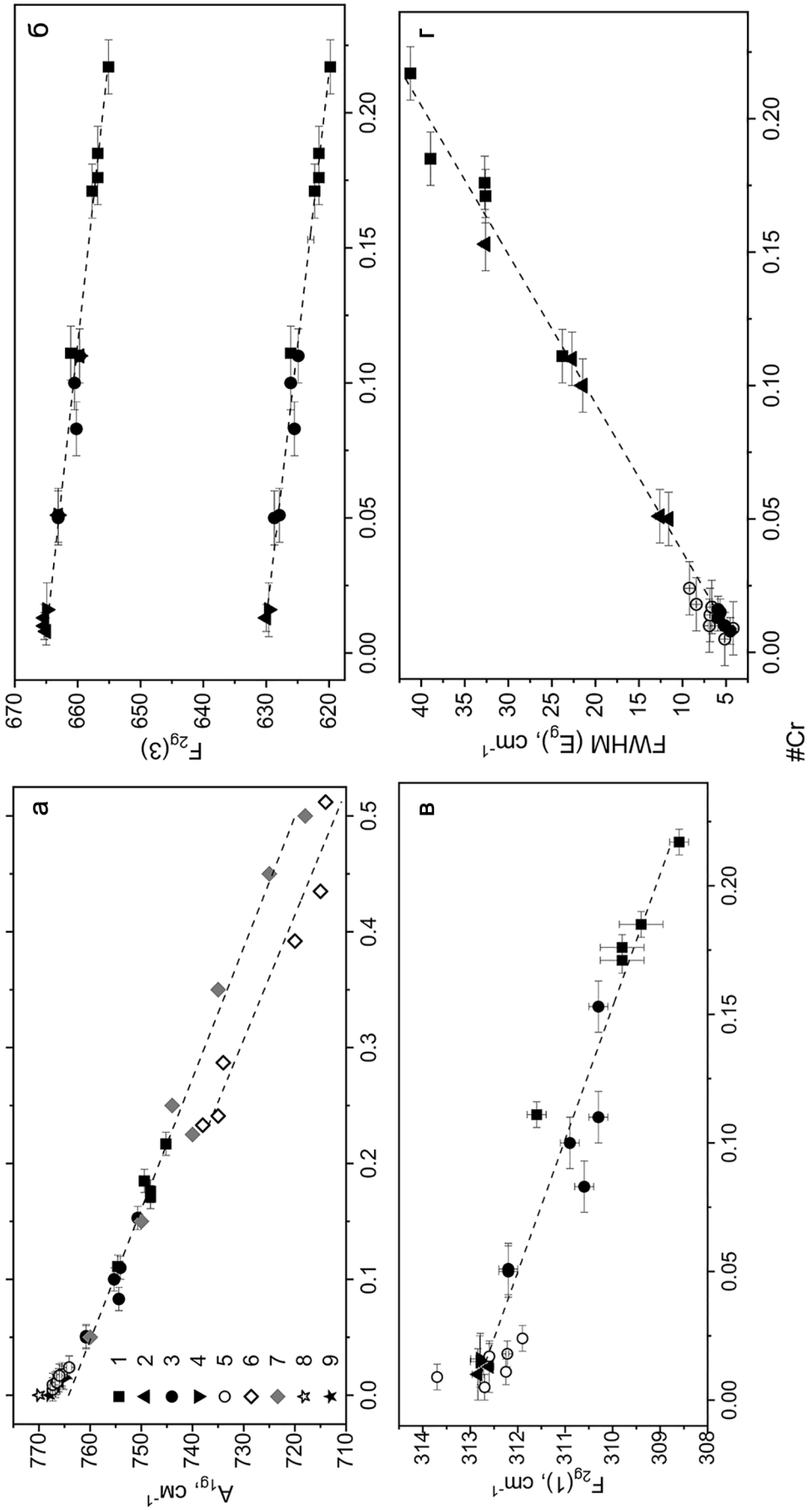

Рис. 7. Положение (а–в) и ширина (г) колебательных мод в спектрах КРС шпинели в зависимости от #Cr.

а – A_{1g}; б – $F_{2g}(3)$; в – $F_{2g}(1)$; г – E_g. 1–4 – шпинель ШКЧ1-4; 5 – НАЛ2-3; 6–8 – твердые растворы $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ (6), хромиты (7) и природная шпинель (8) по данным (Malezieux et al., 1983); 9 – синтетическая шпинель по данным (D'Ippolito et al., 2015); пунктир – линейные аппроксимации.

Fig. 7. Position (a–в) and width (г) of Raman modes depending on #Cr.

a – A_{1g}; б – $F_{2g}(3)$; в – $F_{2g}(1)$; г – E_g. 1–4 – ShKCh1-4; 5 – NAL2-3; 6–8 – solid solutions of $MgAl_{2-x}Cr_xO4$ (6), chromites (7), and natural spinel (8) according to (Malezieux et al., 1983); 9 – synthetic spinel according to (D'Ippolito et al., 2015); dotted line – linear approximations.

колебаний MgO_4 и ширина FWHM(E_g) моды деформационных колебаний MgO_4. Эта особенность связана со структурой ближнего порядка атомов кислорода, координированных тремя октаэдрическими M и одним тетраэдрическим T катионами O(^{IV}T,^{VI}M,^{VI}M,^{VI}M). Энергия дыхательных колебаний групп MgO_4 – движений атомов кислорода в направлениях (111) от катиона T к трем катионам M – определяется не только типом катиона T, но и электронной структурой атомов кислорода, взаимодействующих с катионами M, и межатомными расстояниями M–O, что и является причиной уменьшения энергии колебания с ростом #Cr. Положение моды $\nu_{шп}(A_{1g})$ ранее было предложено использовать для экспресс оценки содержания хрома методом КРС (Malezieux et al., 1983; Lenaz, Lughi, 2017). Отметим, что полученное нами соотношение (1) совпадает с трендом для синтетических твердых растворов $MgAl_{2-x}Cr_xO_4$ (Malezieux et al., 1983), однако существенно отличается от такового для природных шпинелей (Malezieux et al., 1983; Lenaz, Lughi, 2017) (см. см. рис. 7). Этот факт, очевидно, обусловлен наличием значительного содержания железа в природных образцах, изученных в цитированных работах. Для уральских шпинелей предпочтительнее использовать в качестве калибровочных соотношения, полученные в настоящей работе.

Вариации ширины моды FWHM(E_g) в зависимости от концентрации хрома ранее не анализировались. Указанная зависимость является экстремально значимой: при увеличении #Cr на ~0.2 значение FWHM(E_g) возрастает на ~35 см$^{-1}$ (см. рис. 7г). В силу геометрии атомных движений, энергия деформационных колебаний тетраэдров менее чувствительна к межатомным расстояниям; положение пика E_g практически неизменно при #Cr < 0.2. Однако деформационные колебания приводят к смещениям кислородных атомов соседних октаэдров, зависящим от типа октаэдрического катиона. Уширение моды E_g с ростом #Cr при сохранении ее положения указывает на растущий разброс значений энергии колебаний при сохранении среднего значения энергии, что является признаком разнообразия конфигураций катионов ^{VI}M в ближайшем окружении тетраэдров, т. е. катионного разупорядочения.

Влияние примеси хрома на динамику окта-подрешетки проявляется в снижении с ростом #Cr энергии дыхательных мод $F_{2g}(3)$ октаэдров AlO_6. С учетом большой разницы масс Al и Cr и межатомных расстояний Al–O и Cr–O эти два фактора можно считать доминирующими. Появление дополнительной моды дыхательных колебаний тетраэдров 626 см$^{-1}$ в спектрах при низкой концентрации #Cr ~ 0.015, не достаточной для образования регулярных фрагментов O(Mg,Cr,Cr,Al), позволяет сделать предположение о нестатистическом распределении атомов хрома в шпинели.

Концентрационная зависимость энергии решеточных T(Mg) колебаний $F_{2g}(1)$ (см. рис. 4б) подтверждает изменение кристаллохимических характеристик тетра-подрешетки: в шпинели группы III мода смещается в низэнергетическую область с ростом #Cr, и у нее появляется дополнительное плечо со стороны низких энергий. Примечательно, что аналогичные изменения решеточных колебаний фиксируются в низкохромистой шпинели группы I при отжиге и частичном обращении структуры, а также в синтетической высокотемпературной керамике $MgAl_2O_4$ (см. рис. 3б). На основании этого можно заключить, что реакция тетра-подрешетки шпинели на нарушение идеальной структуры в общих чертах одинакова для различных типов катионного разупорядочения. Этот факт иллюстрирует рис. 8, на котором представлена диаграмма, связывающая положение решеточной моды $F_{2g}(1)$ и ширину моды E_g дыхательных колебаний тетраэдров MgO_4. Тренд 1 на диаграмме отражает изомофизм $^{VI}Cr^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al^{3+}$ (#Cr < 0.2); тренд 2 – обращение структуры $^{IV}Mg^{2+} \rightarrow {}^{VI}Al^{3+}$ и $^{VI}Al^{3+} \rightarrow {}^{IV}Mg^{2+}$, в частности, при отжиге шпинели с закалкой в воду; тренд 3 – радиационное дефектообразование, в том числе при облучении синтетической керамики $MgAl_2O_4$ ионами меди (Zatsepin et al., 2020).

Важную роль в катионном разупорядочении высокохромистых образцов, очевидно, играет обнаруженная нестехиометрия $\eta \approx 2.03–2.06$. Отклонения от стехиометрического состава с избытком Al_2O_3 относительно MgO вообще свойственны шпинели (Ball et al., 2008; Murphy et al., 2010). Ключевую роль в компенсации заряда нестехиометрической шпинели играют антисайт-дефекты $^{IV}Mg^{2+} \rightarrow {}^{VI}Al^{3+}$ и $^{VI}Al^{3+} \rightarrow {}^{IV}Mg^{2+}$ (обращение структуры), образование которых в структуре энергетически более выгодно, чем каких-либо других дефектов (Ball et al., 2008). Локальный электрический заряд антисайт-дефектов связан с несоответствием зарядов катиона и атомов кислорода ближайшего окружения. Согласно (Kroger, 1974), реакция их образования имеет вид $Mg_{Mg}^{\times} + Al_{Al}^{\times} \leftrightarrow Al_{Mg}^{\bullet} + Mg_{Al}^{\prime}$, где символ точка обозначает избыток положительного, а штрих – отрицательного заряда. Эти дефекты компенсируются другими дефектами противоположного заряда. Показано (Sickafus et al., 1996; Hinklin, Laine, 2008), что для шпинели с избытком Al_2O_3 характерно присутствие дефектов $Al_{Mg}^{\bullet}$, междоузельных атомов кислорода и вакансий ионов кислорода, магния или алюминия. Можно предполагать, что повышенные концентрации Cr^{3+}, обладающего высокой энергией предпочтения октаэдрической позиции, являются дополнительным фактором, способствующим вытеснению катионов Al^{3+} в тетраэдры и обращению структуры.

Таким образом, особенности структуры уральской шпинели группы III определяются следующими четырьмя взаимосвязанными факторами:

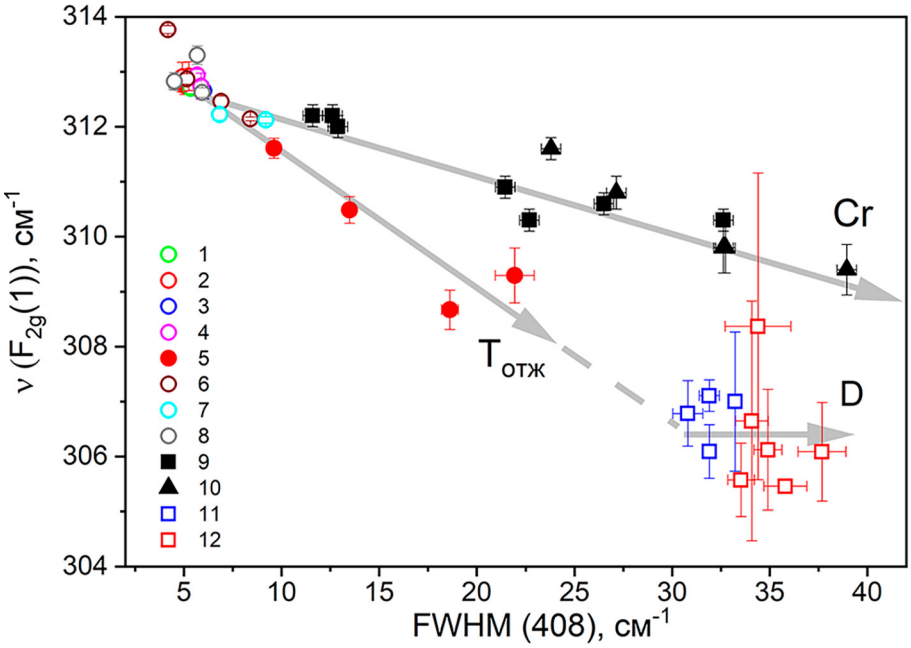

Рис. 8. Диаграмма $\nu(F_{2g}(1))$ *vs* FWHM (E_g) для шпинели с различным содержанием #Cr (тренд 1), после отжига при различных температурах $T_{отж}$ (тренд 2) и после облучения ионами Cu в диапазоне доз D~10^{15}–10^{17} ион/см^2 (тренд 3).

1 – КХЛ2 в исходном состоянии; 2 – ГН; 3 – КОСII; 4 – КХЛ3; 5 – КХЛ2 после отжига при 700–760°C; 6 – НАЛ2; 7 – НАЛ3; 8 – ШКЧ2,4; 9 – ШКЧ3; 10 – ШКЧ1; 11–12 – синтетическая керамика в исходном состоянии и после облучения.

Fig. 8. Diagram $\nu(F_{2g}(1))$ *vs* FWHM(E_g) for spinel with different #Cr content (trend 1), after annealing at different temperatures T_{ann}(trend 2) and after irradiation with Cu ions in the dose range D~10^{15}–10^{17} ion/cm^2 (trend 3).

1 – KHL2 in the initial state; 2 – GH; 3 – COSII; 4 – KHL3; 5 – KHL2 after annealing at 700–760°C; 6 – NAL2; 7 – NAL3; 8 – ShKCh2,4; 9 – ShKCh3; 10 – ShKCh1; 11–12 – synthetic ceramics in the initial state and after irradiation.

(1) примесным составом (#Cr); (2) нестехиометрией; (3) обращением структуры; (4) вакансионным дефектообразованием. В качестве типоморфных признаков шпинели, образованной на прогрессивном этапе регионального метаморфизма в условиях роста температуры и давления, перспективными представляются следующие: (1) высокое (до #Cr ~ 0.2) содержание хрома при низком содержании железа и нестехиометрия ($\eta \approx 2.03$–2.06); (2) обращение структуры и нестатистическое распределение ионов хрома.

Фотолюминесценция хрома. Люминесценция ионов Cr^{3+} в шпинели детально исследована; спектр свечения формируется за счет запрещенных по спину излучательных переходов $^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ и состоит из узкой дублетной R-линии (R_1 = 684.7 и R_2 = 684.5 нм) и ее фононных повторений. Люминесценция применялась ранее для изучения структурных особенностей шпинели (Lenaz, Lughi, 2013, 2017; D'Ippolito et al., 2015; Widmer et al., 2015; Kharbish, 2017; Malíčková et al., 2021); в природных образцах интенсивность свечения ионов Cr^{3+} в значительной степени контролируется содержанием примесных ионов-тушителей, в частности, Fe^{2+}, Co^{2+} и Ni^{2+} (Gaft et al., 2015). В геммологии на качественном уровне используется люминесцентная диагностика термообработки природных ювелирных разностей, дискриминация природного или синтетического генезиса образца по спектрам Cr^{3+} (Smith, 2012). Влияние состава и степени обращения структуры на спектры ФЛ Cr^{3+} детально исследовано для синтетических и природных образцов с низким содержанием хрома (Cr_2O_3 < 0.5 мас. %) (Mikenda, 1981; Deren et al., 1996; Widmer et al., 2015; Wang et al., 2020). Однако люминесценция образцов с типичным для уральских шпинелей содержанием 0.5 < Cr_2O_3 < 5 ÷ 10 ат. % ранее в литературе не описана.

Спектры ФЛ проб группы I – типичные для благородной шпинели со следовым содержанием хрома; они свидетельствует о низкой, но не нулевой степени обращения структуры минерала. В спектрах проб группы II с содержанием #Cr > 0.008 фиксируется бесфононная линия N_4 (703.9 нм), связанная со свечением ионов Cr^{3+} в октаэдрах, возникающая при взаимодействии пар ионов Cr-Cr. Концентрационная зависимость относительной интенсивности N_4-линии в шпинели группы II представлена на рис. 9а. Наблюдение свечения пар Cr-Cr в спектрах проб группы II с достаточно низким содержа-

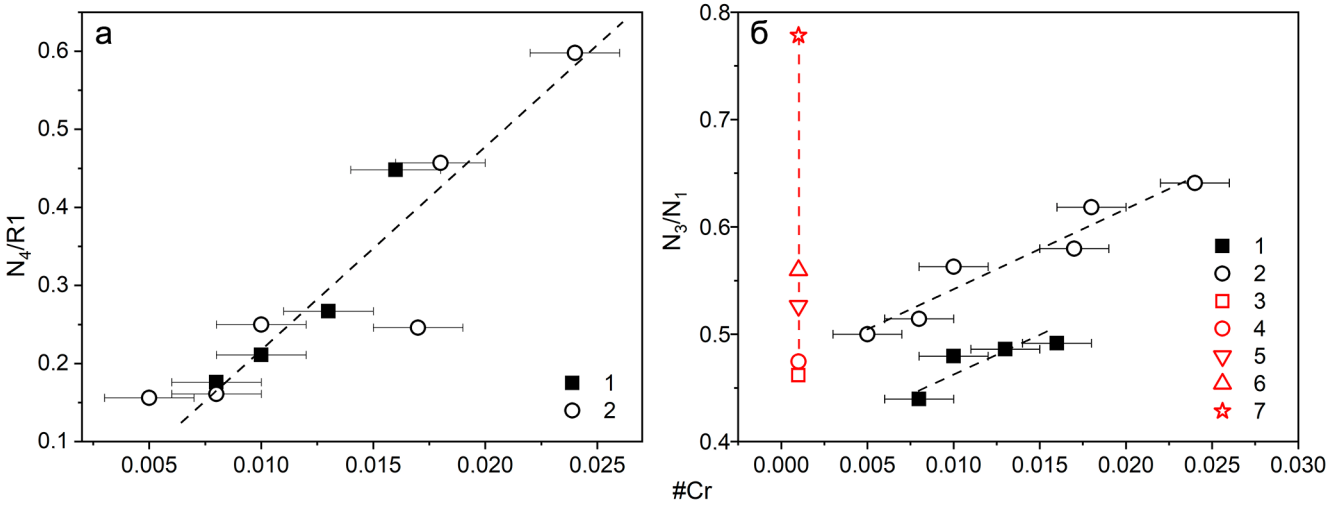

Рис. 9. Соотношение интенсивностей линий ФЛ N_4/R (а) и N_3/N_1 (б) в зависимости от #Cr в шпинели групп I и II.

1 – ШКЧ2,4; 2 – НАЛ2,3; 3 – КХЛ2 до отжига; 4–6 – после отжига при 720, 740, 760°C; 7 – синтетическая керамика.

Fig. 9. N_4/R (a) and N_3/N_1 (б) ratios vs. #Cr in the spinels of II group.

1 – ShKCh2,4; 2 – NAL2,3; 3 – KHL2 before annealing; 4–6 – KHL2 after annealing at 720, 740, 760°C; 7 – synthetic ceramics.

нием #Cr ~ 0.008 согласуется с выводом о нестатистическом распределении хрома по данным КРС.

Термообработка шпинели групп I и II вызывает рост N-линий, связанных с обращением структуры, относительно R-линии. Установлено преобладание сильно уширенной полосы N_1 в спектрах обращенной шпинели и синтетической керамики. Согласно (Mikenda, 1981) этот факт отражает высокую относительную концентрацию центров свечения с искаженной структурой за счет разупорядочения катионов в ближайшем окружении Cr^{3+}, что согласуется и с полученными данными спектроскопии КРС. Перераспределение относительных интенсивностей N-линий и рост соотношения N_3/N_1 наблюдаются как в процессе термообработки, так и в ряду проб при увеличении содержания хрома (рис. 9б). Тренд роста степени обращения структуры шпинели с увеличением #Cr, выявленный по данным ФЛ, согласуется с таковым и по данным спектроскопии КРС. Небольшая систематическая разница значений N_3/N_1 в шпинели из Кучинского и Алабашского проявлений при одинаковой концентрации хрома (см. рис. 9б), по-видимому, обусловлены их различной термической историей.

Широкие полосы свечения ~750 и ~910 нм, обнаруженные в спектрах ФЛ шпинели группы III, традиционно связываются с наличием катионных вакансий в ближайшем окружении октаэдров $Cr^{3+}O_6$ (Garapon et al., 1991, 1998). Присутствие таких вакансий соответствует интерпретации структуры высокохромистых шпинелей как частично обращенных. По спектрам ФЛ можно определить концентрационную границу начала вытеснения избыточного Al^{3+} хромом из октаэдрических позиций: она находится в области #Cr ~ 0.08. Эмиссионные полосы ФЛ ~750 и ~910 нм могут использоваться в качестве типоморфного признака высокохромистой шпинели, образованной на прогрессивном этапе регионального метаморфизма в условиях роста температуры и давления.

Таким образом, результаты ФЛ подтверждают влияние примесного состава (#Cr), нестехиометрии, обращения структуры и вакансионного дефектообразования на структуру высокохромистых уральских шпинелей. ФЛ спектроскопия является существенно более концентрационно чувствительным методом определения катионного ближнего порядка. Выполненные в настоящей работе оценки чувствительности параметров спектров ФЛ к вариациям содержания #Cr и степени обращения δ структуры шпинели состава $^{IV}(Mg_{1-\delta},Al_{\delta})\,^{VI}(Mg_{\delta},Al_{2-\delta})O_4$:Cr (#Cr = 0.0001–0.10) позволяют использовать люминесцентные характеристики шпинели в качестве структурного зонда для решения минералогических задач. В частности, предложен способ определения геммологической ценности ювелирной благородной шпинели на основе полуколичественного определения содержания Cr^{3+} и степени обращения δ структуры шпинели методом спектроскопии ФЛ для диагностики факта облагораживающего отжига камня (Щапова и др., 2023).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнены локальные исследования примесного состава, колебательных и люминесцентных характеристик благородной шпинели из мраморов восточного склона Южного и Среднего Урала – Кучинского и Алабашского проявлений, Кочкарский и Мурзинско-Адуйский антиклинорий; установлены закономерности влияния содержания хрома (Cr_2O_3 = 0.1–10 мас. %) на структуру и люминесцентные свойства; выполнено сопоставление с данными для благородной шпинели из месторождений Горон и Кух-и-Лал (Юго-Западный Памир) и синтетической керамики состава $MgAl_2O_4$. Установлено, что для уральских шпинелей характерно высокое содержание хрома при низком содержании железа, а также отклонение соотношения двух- и трехвалентных катионов от стехиометрического. В наибольшей степени эти эффекты проявлены в шпинели Кучинского проявления, образованной на прогрессивном этапе регионального метаморфизма в условиях роста температуры и давления. На основе анализа зависимостей параметров колебательных мод в спектрах КРС от содержания #Cr = Cr/(Cr + Al) показано двухмодовое поведение частот во всей области составов шпинели, отвечающих твердым растворам шпинель-магнезиохромит, что интерпретировано наличием в структуре высокохромистых шпинелей фрагментов ближнего порядка, характерных для крайних членов ряда. Наиболее высокой концентрационной чувствительностью к содержанию хрома, входящего в октаэдрическую подрешетку, обладают колебания тетраэдрической подрешетки шпинели – значения энергии моды дыхательных и ширины моды деформационных колебаний групп MgO_4. Эта особенность связана со структурой ближнего порядка атомов кислорода, координированных тремя октаэдрическими M и одним тетраэдрическим T катионами O(^{IV}T,^{VI}M,^{VI}M,^{VI}M). Показано, что реакция тетра-подрешетки шпинели в общих чертах одинакова при различных типах катионного разупорядочения – при изомофизме хрома $^{VI}Cr^{3+} \rightarrow {}^{VI}Al^{3+}$ и его нестатистическом распределении по позициям, а также при радиационном дефектообразовании и при обращении структуры вследствие замещений $^{IV}Mg^{2+} \rightarrow {}^{VI}Al^{3+}$ и $^{VI}Al^{3+} \rightarrow {}^{IV}Mg^{2+}$ при термообработках. Для анализа вклада перечисленных типов разупорядочения предложена дискриминационная диаграмма “ширина моды деформационных колебаний MgO_4 *vs.* энергия решеточной моды T(Mg)”. Выполнен анализ влияния на спектры ФЛ шпинели содержания хрома и температуры термообработки; показано, что особенности спектра свечения хрома определяются рядом взаимосвязанных факторов – примесным составом, нестехиометрией, обращением структуры и вакансионным дефектообразованием. Положение и относительная интенсивность бесфононных N-линий, возникающих при искажениях центра свечения хрома, могут быть использованы в качестве высокочувствительных структурных зондов при решении минералогических, геммологических и петрогенетических задач. Выявлены особенности состава, структуры и люминесцентных свойств шпинели Кучинского проявления, образованных на прогрессивном этапе регионального метаморфизма в условиях роста температуры и давления.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кисин А.Ю. (1991) Месторождения рубинов в мраморах (на примере Урала). Свердловск: Изд-во УрО АН СССР, 130 с.

Кисин А.Ю., Поленов Ю.А., Огородников В.Н., Томилина А.В. (2015) Первая находка благородной шпинели на Светлинском месторождении горного хрусталя (Южный Урал). *Изв. Урал. государственного горного ун-та*, **3**(39), 21-27.

Кисин А.Ю., Мурзин В.В., Томилина А.В., Притчин М.Е. (2016) Рубин-сапфир-шпинелевая минерализация в мраморах Среднего и Южного Урала: геология, минералогия, генезис. *Геология руд. месторождений*, **58**(4), 385-402.

Кисин А.Ю., Мурзин В.В., Томилина А.В., Смирнов В.Н., Притчин М.Е. (2020) Рубиновая минерализация в Мурзинско-Адуйском метаморфическом комплексе (Средний Урал). *Геология руд. месторождений*, **62**(4), 369-388. https://doi.org/10.31857/S0016777020040048

Колесникова Т.А. (1980) Благородная шпинель, клиногумит и манассеит месторождения Кухилал (Памир). *Драгоценные и цветные камни*. М.: Наука, 181-199.

Литвиненко А.К. (2003) Генетическая позиция благородной шпинели в магнезиальных скарнах Юго-Западного Памира. *Зап. РМО*, **CXXXII**(1), 76-82.

Муромцева А.В., Пономарева Н.И., Бочаров В.Н., Жиличева О.М. (2019) Срастания корунда и шпинели из месторождения Турейн-Таунг (Мьянма). *Зап. РМО*, (2), 100-114. https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1482.07

Щапова Ю.В., Вотяков С.Л., Кисин А.Ю. (2022) Способ оценки геммологической ценности магний-алюминиевой шпинели. Патент на изобретение № 2779143 от 02.09. (приоритет 23.11. 2021). Правообладатель ИГГ УрО РАН.

Ball J.A., Murphy S.T., Grimes R.W., Bacorisen D., Smith R., Uberuaga B.P., Sickafus K.E. (2008) Defect processes in $MgAl_2O_4$, *Solid State Sci.*, **10**, 717. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.005

Caracas R., Banigan E.J. (2009) Elasticity and Raman and infrared spectra of $MgAl_2O_4$ spinel from density functional perturbation theory. *Phys. Earth Planet. Int.*, **174**(1-4), 113-121. https://doi.org/10.1016/j.pepi.2009.01.001

Chopelas A., Hofmeister A.M. (1991) Vibrational spectroscopy of aluminate spinels at 1 atm and of $MgAl_2O_4$ to over 200 kbar. *Phys. Chem. Miner.*, **18**(5), 279-293. https://doi.org/10.1007/BF00200186

Coll M., Fontcuberta J., Althammer M., Bibes M., Boschker H. et al. (2019) Towards Oxide Electronics: a

Roadmap. *Appl. Surf. Sci.*, 482, 1-93. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.312

Cynn H., Anderson O.L., Nicol M. (1993) Effects of cation disordering in a natural $MgAl_2O_4$ spinel observed by rectangular parallelepiped ultrasonic resonance and Raman measurements. *Pure Appl. Geophys.*, **141**(2-4), 415-444. https://doi.org/10.1007/978-3-0348-5108-4_11

Cynn H., Harma S.K., Cooney T.F., Nicol M. (1992) High-temperature Raman investigation of order-disorder behavior in the $MgAl_2O_4$ spinel. *Phys. Rev. B.*, **45**(1), 500. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.500

D'Ippolito V. (2013) Linking crystal chemistry and physical properties of natural and synthetic spinels: An UV-VIS-NIR and Raman study. PhD Thesis. The Sapienza University of Rome, Italy, 237 p.

D'Ippolito V., Andreozzi G.B., Bersani D., Lottici P.P. (2015) Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels. *J. Raman Spectroscopy*, **46**(12), 1255-1264. https://doi.org/10.1002/jrs.4764

De Souza S.S., Ayres F., Blak A.R. (2001) Simulation models of defects in $MgAl_2O_4$:Fe^{2+}, Fe^{3+} spinels. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, **156**(1-4), 311-316. https://doi.org/10.1080/10420150108216911

De Wijs G.A., Fang C.M., Kresse G. (2002) First-principles calculation of the phonon spectrum of $MgAl_2O_4$ spinel. *Phys. Rev. B.*, **65**(9), 094305. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.094305

Dereń P.J., Malinowski M., Stręk W. (1996) Site selection spectroscopy of Cr^{3+} in $MgAl_2O_4$ green spinel. *J. Luminescence*, **68**(2-4), 91-103. https://doi.org/10.1016/0022-2313(96)00020-8

Erukhimovitch V., Mordekoviz Y., Hayun S. (2015). Spectroscopic study of ordering in non-stoichiometric magnesium aluminate spinel. *Amer. Mineral.*, **100**(8-9), 1744-1751. https://doi.org/10.2138/am-2015-5266

Fraas L.M., Moore J.E., Salzberg J.B. (1973) Raman characterization studies of synthetic and natural $MgAl_2O_4$ crystals. *J. Chem. Phys.*, **58**(9), 3585-3592. https://doi.org/10.1063/1.1679704

Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. (2015) Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials. Springer International Publishing, Switzerland, 606 p. ISSN 2366-1585. https://doi.org/10.1007/978-3-319-24765-6

Garapon C., Brenier A., Moncorgé R. (1998) Site-selective optical spectroscopy of Cr^{3+} doped non-stoichiometric green spinel $MgO–2.6Al_2O_3$. *Optical Mater.*, **10**(3),177-189. https://doi.org/10.1016/S0925-3467(98)00011-1

Garapon C., Manaa H., Moncorge R. (1991) Absorption and Fluorescence Properties of Cr^{3+} Doped Nonstoichiometric Green Spinel. *J. Chem. Phys.*, **95**, 5501. https://doi.org/10.1002/chin.199206009

Garnier V., Giuliani G., Ohnenstetter D. et al. (2008) Marble-hosted ruby deposits from Central and Southeast Asia: Towards a new genetic model. *Ore Geol. Rev.*, **34**, 169-191. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2008.03.003

Hinklin T.R., Laine R.M. (2008) Synthesis of Metastable Phases in the Magnesium Spinel-Alumina System. *Chem. Mater.*, **20**, 553. https://doi.org/10.1021/cm702388g

Kharbish S. (2018) Raman spectroscopic features of Al-Fe^{3+}-poor magnesiochromite and Fe^{2+}-Fe^{3+}-rich ferrian chromite solid solutions. *Miner. Petrol.*, **112**(2), 245-256. https://doi.org/10.1007/s00710-017-0531-1

Kroger F. (1974) The Chemistry of Imperfect Crystals, 2nd ed., Vol. 2, North-Holland, Amsterdam.

Lazzeri M., Thibaudeau P. (2006) Ab initio Raman spectrum of the normal and disordered $MgAl_2O_4$ spinel. *Phys. Rev. B.*, **74**(14), 140301. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.140301

Lenaz D., Lughi V. (2013) Raman study of $MgCr_2O_4$–Fe_2+Cr_2O_4 and $MgCr_2O_4$–$MgFe_{23}$+O_4 synthetic series: the effects of Fe^{2+} and Fe^{3+} on Raman shifts. *Phys. Chem. Miner.*, **40**(6), 491-498. https://doi.org/10.1007/s00269-013-0586-4

Lenaz D., Lughi V. (2017) Raman spectroscopy and the inversion degree of natural Cr-bearing spinels. *Amer. Miner.*, **102**, 327-332. https://doi.org/10.2138/am-2017-5814

Liu Y., Qi. L., Schwarz D., Zhou Z. (2022) Color mechanism and spectroscopic thermal variation of pink spinel reportedly from Kuh-I-Lal, Tajikistan. *Gems Gemol.*, **58**(3), 338-353. https://doi.org/10.5741/GEMS.58.3.338

Malézieux J.M., Barbillat J., Cervelle B., Coutures J.P., Couzi M., Piriou B. (1983) Étude de spinelles de synthèse de la série Mg (Crx Al_2−x)O_4 et de chromites naturelles par microsonde Raman-Laser. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, **32**(2-3), 171-185. https://doi.org/10.1007/BF01081108

Malézieux J.M., Piriou B. (1988) Relation entre la composition chimique et le comportement vibrationnel de spinelles de synthèse et de chromites naturalles en microspectrométrie Raman. *Bull. Minéralogue*, **111**, 649-669. https://doi.org/10.2138/am-2017-5814

Malíčková I., Bačík P., Fridrichová J., Hanus R., Illášová L'., Štubňa J., Furka D., Furka S., Škoda R. (2021) Optical and Luminescence Spectroscopy of Varicolored Gem Spinel from Mogok, Myanmar and Lục Yên, Vietnam. *Minerals*, **11**, 169. https://doi.org/10.3390/ min11020169

Malsy A., Karampelas S., Schwarz D., Klemm L., Armbruster T., Tuan D.A. (2012) Orangey-red to orangey pink gem spinels from a new deposit at Lang Chap (Tan Huong-Truc Lau), Vietnam. *J. Gemmology*, **33**, 19-27. https://doi.org/10.15506/JoG.2012.33.1.19

Mikenda W., Preisinger A. (1981) N-lines in the luminescence spectra of Cr^{3+}-doped spinels. II-Origins of N-lines. *J. Luminescence*, **26**(1-2), 67-83. https://doi.org/10.1016/0022-2313(81)90170-8

Murphy S.T., Gilbert C.A., Smith R., Mitchell T.E., Grimes R.W. (2010) Non-stoichiometry in $MgAl_2O_4$ spinel. *Philosoph. Magaz.*, **90**(10), 1297-1305. https://doi.org/10.1080/14786430903341402

Nell J., Wood B.J. (1989) Thermodynamic properties in a multicomponent solid solution involving cation disorder; Fe_3O_4-$MgFe_2O_4$-$FeAl_2O_4$-$MgAl_2O_4$ spinels. *Amer. Mineral.*, **74**(9-10), 1000-1015.

O'Horo M.P., Frisillo A.L., White W.B. (1973) Lattice vibrations of $MgAl_2O_4$ spinel. *J. Phys. Chem. Sol.*, **34**(1), 23-28. https://doi.org/10.1016/0022-3697(73)90058-9

O'Neil H.S.C., Navrotsky A. (1984) Cation distributions and thermodynamic properties of binary spinel solid solutions. *Amer. Mineral.*, **69**(7-8), 733-753.

Pluthametwisute T., Wanthanachaisaeng B., Saiyasombat C., Sutthirat C. (2022) Minor Elements and Color Causing Role in Spinel: Multi-Analytical Approaches. *Minerals*, **12**, 928. https://doi.org/10.3390/min12080928

Schmetzer K., Haxel C., Amthauer G. (1989) Colour of natural spinels, gahnospinels and gahnites. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen*, **2**, 159-180.

Sickafus K.E., Yu N., Nastasi M. (1996) Radiation resistance of the oxide spinel: The role of stoichiome-

try on damage response. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **116**(1-4), 85-91. https://doi.org/10.1016/0168-583x(96)00015-8

Slotznick S.P., Shim S.H. (2008) In situ Raman spectroscopy measurements of $MgAl_2O_4$ spinel up to 1400 C. *Amer. Mineral.*, **93**(2-3), 470-476. https://doi.org/10.2138/am.2008.2687

Smith C. (2012) Spinel and its Treatments: A Current Status Report. *Gemology*, 50-54.

Wang C., Shen A.H., Liu Y. (2020) Characterization of order-disorder transition in $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} spinel using photoluminescence. *J. Luminescence*, 117552. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117552

White W.B., DeAngelis B.A. (1967) Interpretation of the vibrational spectra of spinels. *Spectrochim. Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, **23**(4), 985-995. https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80023-0

Widmer R., Malsy A.K., Armbruster T. (2015) Effects of heat treatment on red gemstone spinel: Single-crystal X-ray, Raman, and photoluminescence study. *Phys. Chem. Miner.*, **42**(4), 251-260. https://doi.org/10.1007/s00269-014-0716-7

Wood D.L., Imbusch G.F., Macfarlane R.M., Kisliuk P., Larkin D.M. (1968) Optical spectrum of Cr^{3+} ions in spinels. *J. Chem. Phys.*, **48**(11), 5255-5263. https://doi.org/10.1063/1.1668202

Wu J., Sun X., Ma H., Ning P., Tang N., Ding T., Li H., Zhang T., Ma Y. (2023) Purple-Violet Gem Spinel from Tanzania and Myanmar: Inclusion, Spectroscopy, Chemistry, and Color. *Minerals*, **13**, 226. https://doi.org/10.3390/min13020226

Zatsepin A.F., Kiryakov A.N., Zatsepin D.A., Shchapova Y., Gavrilov N. (2020) Structural and electron-optical properties of transparent nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel implanted with copper ions. *J. Alloys Compounds*, 154993. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154993

REFERENCES

Ball J.A., Murphy S.T., Grimes R.W., Bacorisen D., Smith R., Uberuaga B.P., Sickafus K.E. (2008) Defect processes in $MgAl_2O_4$, *Solid State Sci.*, **10**, 717. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.04.005

Caracas R., Banigan E.J. (2009) Elasticity and Raman and infrared spectra of $MgAl_2O_4$ spinel from density functional perturbation theory. *Phys. Earth Planet. Int.*, **174**(1-4), 113-121. https://doi.org/10.1016/j.pepi.2009.01.001

Chopelas A., Hofmeister A.M. (1991) Vibrational spectroscopy of aluminate spinels at 1 atm and of $MgAl_2O_4$ to over 200 kbar. *Phys. Chem. Miner.*, **18**(5), 279-293. https://doi.org/10.1007/BF00200186

Coll M., Fontcuberta J., Althammer M., Bibes M., Boschker H. et al. (2019) Towards Oxide Electronics: a Roadmap. *Appl. Surf. Sci.*, 482, 1-93. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.312

Cynn H., Anderson O.L., Nicol M. (1993) Effects of cation disordering in a natural $MgAl_2O_4$ spinel observed by rectangular parallelepiped ultrasonic resonance and Raman measurements. *Pure Appl. Geophys.*, **141**(2-4), 415-444. https://doi.org/10.1007/978-3-0348-5108-4_11

Cynn H., Harma S.K., Cooney T.F., Nicol M. (1992) High-temperature Raman investigation of order-disorder behavior in the $MgAl_2O_4$ spinel. *Phys. Rev. B.*, **45**(1), 500. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.500

D'Ippolito V. (2013) Linking crystal chemistry and physical properties of natural and synthetic spinels: An UV-VIS-NIR and Raman study. PhD Thesis. The Sapienza University of Rome, Italy, 237 p.

D'Ippolito V., Andreozzi G.B., Bersani D., Lottici P.P. (2015) Raman fingerprint of chromate, aluminate and ferrite spinels. *J. Raman Spectroscopy*, **46**(12), 1255-1264. https://doi.org/10.1002/jrs.4764

De Souza S.S., Ayres F., Blak A.R. (2001) Simulation models of defects in $MgAl_2O_4$:Fe^{2+}, Fe^{3+} spinels. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, **156**(1-4), 311-316. https://doi.org/10.1080/10420150108216911

De Wijs G.A., Fang C.M., Kresse G. (2002) First-principles calculation of the phonon spectrum of $MgAl_2O_4$ spinel. *Phys. Rev. B.*, **65**(9), 094305. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.094305

Dereń P.J., Malinowski M., Stręk W. (1996) Site selection spectroscopy of Cr^{3+} in $MgAl_2O_4$ green spinel. *J. Luminescence*, **68**(2-4), 91-103. https://doi.org/10.1016/0022-2313(96)00020-8

Erukhimovitch V., Mordekoviz Y., Hayun S. (2015). Spectroscopic study of ordering in non-stoichiometric magnesium aluminate spinel. *Amer. Mineral.*, **100**(8-9), 1744-1751. https://doi.org/10.2138/am-2015-5266

Fraas L.M., Moore J.E., Salzberg J.B. (1973) Raman characterization studies of synthetic and natural $MgAl_2O_4$ crystals. *J. Chem. Phys.*, **58**(9), 3585-3592. https://doi.org/10.1063/1.1679704

Gaft M., Reisfeld R., Panczer G. (2015) Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials. Springer International Publishing, Switzerland, 606 p. ISSN 2366-1585. https://doi.org/10.1007/978-3-319-24765-6

Garapon C., Brenier A., Moncorgé R. (1998) Site-selective optical spectroscopy of Cr^{3+} doped non-stoichiometric green spinel $MgO–2.6Al_2O_3$. *Optical Mater.*, **10**(3),177-189. https://doi.org/10.1016/S0925-3467(98)00011-1

Garapon C., Manaa H., Moncorge R. (1991) Absorption and Fluorescence Properties of Cr^{3+} Doped Nonstoichiometric Green Spinel. *J. Chem. Phys.*, **95**, 5501. https://doi.org/10.1002/chin.199206009

Garnier V., Giuliani G., Ohnenstetter D. et al. (2008) Marble-hosted ruby deposits from Central and Southeast Asia: Towards a new genetic model. *Ore Geol. Rev.*, **34**, 169-191. https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2008.03.003

Hinklin T.R., Laine R.M. (2008) Synthesis of Metastable Phases in the Magnesium Spinel-Alumina System. *Chem. Mater.*, **20**, 553. https://doi.org/10.1021/cm702388g

Kharbish S. (2018) Raman spectroscopic features of Al-Fe^{3+}-poor magnesiochromite and Fe^{2+}-Fe^{3+}-rich ferrian chromite solid solutions. *Miner. Petrol.*, **112**(2), 245-256. https://doi.org/10.1007/s00710-017-0531-1

Kisin A.Y. (1991) Deposits of rubies in marbles (on the example of the Urals). Sverdlovsk, Ed. Ural Branch OF THE USSR Academy of Sciences, 130 p. (In Russ.)

Kisin A.Yu., Polenov Yu.A., Ogorodnikov V.N., Tomilina A.V. (2015) The first discovery of noble spinel at the Svetlinsky deposit of rock crystal (Southern Urals). *Proceedings of the Ural State Mining University*, **3**(39), 21-27. (In Russ.)

Kisin A.Yu., Murzin V.V., Tomilina A.V., Pritchin M.E. (2016) Ruby-sapphire-spinel mineralization in the marbles of the Middle and Southern Urals: geology, mineralogy, genesis. *Geol. Depos.*, **58**(4), 385-402. (In Russ.)

Kisin A.Yu., Murzin V.V., Tomilina A.V., Smirnov V.N.,

Pritchin M.E. (2020) Ruby mineralization in the Murzinsky-Aduysky metamorphic complex (Middle Urals). *Geol. Depos.*, **62**(4), 369-388. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0016777020040048

Kolesnikova T.A. (1980) Noble spinel, clinohumite and manasseite from the Kuhilal deposit (Pamir). *Precious and colored stones*. Moscow, Nauka Publ., 181-199. (In Russ.)

Kroger F. (1974) The Chemistry of Imperfect Crystals, 2nd ed., Vol. 2, North-Holland, Amsterdam.

Lazzeri M., Thibaudeau P. (2006) Ab initio Raman spectrum of the normal and disordered $MgAl_2O_4$ spinel. *Phys. Rev. B*., **74**(14), 140301. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.140301

Lenaz D., Lughi V. (2013) Raman study of $MgCr_2O_4$–Fe_2+Cr_2O_4 and $MgCr_2O_4$–$MgFe_{23}$+O_4 synthetic series: the effects of Fe^{2+} and Fe^{3+} on Raman shifts. *Phys. Chem. Miner.*, **40**(6), 491-498. https://doi.org/10.1007/s00269-013-0586-4

Lenaz D., Lughi V. (2017) Raman spectroscopy and the inversion degree of natural Cr-bearing spinels. *Amer. Miner.*, **102**, 327-332. https://doi.org/10.2138/am-2017-5814

Liu Y., Qi. L., Schwarz D., Zhou Z. (2022) Color mechanism and spectroscopic thermal variation of pink spinel reportedly from Kuh-I-Lal, Tajikistan. *Gems Gemol.*, **58**(3), 338-353. https://doi.org/10.5741/GEMS.58.3.338

Litvinenko A.K. (2003) The genetic position of noble spinel in magnesian rocks of the Southwestern Pamirs. *Zap. RMO*, **CXXXII**(1), 76-82. (In Russ.)

Malézieux J.M., Barbillat J., Cervelle B., Coutures J.P., Couzi M., Piriou B. (1983) Étude de spinelles de synthèse de la série Mg (Crx Al_2−x)O_4 et de chromites naturelles par microsonde Raman-Laser. *Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen*, **32**(2-3), 171-185. https://doi.org/10.1007/BF01081108

Malézieux J.M., Piriou B. (1988) Relation entre la composition chimique et le comportement vibrationnel de spinelles de synthèse et de chromites naturalles en microspectrométrie Raman. *Bull. Minéralogue*, **111**, 649-669. https://doi.org/10.2138/am-2017-5814

Malíčková I., Bačík P., Fridrichová J., Hanus R., Illášová L'., Štubňa J., Furka D., Furka S., Škoda R. (2021) Optical and Luminescence Spectroscopy of Varicolored Gem Spinel from Mogok, Myanmar and Lục Yên, Vietnam. *Minerals*, **11**, 169. https://doi.org/10.3390/ min11020169

Malsy A., Karampelas S., Schwarz D., Klemm L., Armbruster T., Tuan D.A. (2012) Orangey-red to orangey pink gem spinels from a new deposit at Lang Chap (Tan Huong-Truc Lau), Vietnam. *J. Gemmology*, **33**, 19-27. https://doi.org/10.15506/JoG.2012.33.1.19

Mikenda W., Preisinger A. (1981) N-lines in the luminescence spectra of Cr^{3+}-doped spinels. II-Origins of N-lines. *J. Luminescopy*, **26**(1-2), 67-83. https://doi.org/10.1016/0022-2313(81)90170-8

Muromtseva A.V., Ponomareva N.I., Bocharov V.N., Zhilicheva O.M. (2019) Coalescence of corundum and spinel from the Turain-Taung deposit (Myanmar). *Zap. RMO*, (2), 100-114. (In Russ.) https://doi.org/10.30695/zrmo/2019.1482.07

Murphy S.T., Gilbert C.A., Smith R., Mitchell T.E., Grimes R.W. (2010) Non-stoichiometry in $MgAl_2O_4$ spinel. *Philosoph. Magaz.*, **90**(10), 1297-1305. https://doi.org/10.1080/14786430903341402

Nell J., Wood B.J. (1989) Thermodynamic properties in a multicomponent solid solution involving cation disorder; Fe_3O_4-$MgFe_2O_4$-$FeAl_2O_4$-$MgAl_2O_4$ spinels. *Amer. Mineral.*, **74**(9-10), 1000-1015.

O'Horo M.P., Frisillo A.L., White W.B. (1973) Lattice vibrations of $MgAl_2O_4$ spinel. *J. Phys. Chem. Sol.*, **34**(1), 23-28. https://doi.org/10.1016/0022-3697(73)90058-9

O'Neil H.S.C., Navrotsky A. (1984) Cation distributions and thermodynamic properties of binary spinel solid solutions. *Amer. Mineral.*, **69**(7-8), 733-753.

Pluthametwisute T., Wanthanachaisaeng B., Saiyasombat C., Sutthirat C. (2022) Minor Elements and Color Causing Role in Spinel: Multi-Analytical Approaches. *Minerals*, **12**, 928. https://doi.org/10.3390/min12080928

Schmetzer K., Haxel C., Amthauer G. (1989) Colour of natural spinels, gahnospinels and gahnites. *Neues Jahrbuch für Mineralogie. Abhandlungen*, **2**, 159-180.

Shchapova Yu.V., Votyakov S.L., Kisin A.Yu. (2022) A method for assessing the gemological value of magnesium-aluminum spinel. Patent for invention No. 2779143 dated 02.09. (priority 23.11. 2021). Copyright holder of IGG Ural Branch of the Russian Academy of Sciences. (In Russ.)

Sickafus K.E., Yu N., Nastasi M. (1996) Radiation resistance of the oxide spinel: The role of stoichiometry on damage response. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **116**(1-4), 85-91. https://doi.org/10.1016/0168-583x(96)00015-8

Slotznick S.P., Shim S.H. (2008) In situ Raman spectroscopy measurements of $MgAl_2O_4$ spinel up to 1400 C. *Amer. Mineral.*, **93**(2-3), 470-476. https://doi.org/10.2138/am.2008.2687

Smith C. (2012) Spinel and its Treatments: A Current Status Report. *Gemology*, 50-54.

Wang C., Shen A.H., Liu Y. (2020) Characterization of order-disorder transition in $MgAl_2O_4$:Cr^{3+} spinel using photoluminescence. *J. Luminesc.*, 117552. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117552

White W.B., DeAngelis B.A. (1967) Interpretation of the vibrational spectra of spinels. *Spectrochim. Acta Part A: Molec. Spectrosc.*, **23**(4), 985-995. https://doi.org/10.1016/0584-8539(67)80023-0

Widmer R., Malsy A.K., Armbruster T. (2015) Effects of heat treatment on red gemstone spinel: Single-crystal X-ray, Raman, and photoluminescence study. *Phys. Chem. Miner.*, **42**(4), 251-260. https://doi.org/10.1007/s00269-014-0716-7

Wood D.L., Imbusch G.F., Macfarlane R.M., Kisliuk P., Larkin D.M. (1968) Optical spectrum of Cr^{3+} ions in spinels. *J. Chem. Phys.*, **48**(11), 5255-5263. https://doi.org/10.1063/1.1668202

Wu J., Sun X., Ma H., Ning P., Tang N., Ding T., Li H., Zhang T., Ma Y. (2023) Purple-Violet Gem Spinel from Tanzania and Myanmar: Inclusion, Spectroscopy, Chemistry, and Color. *Minerals*, **13**, 226. https://doi.org/10.3390/min13020226

Zatsepin A.F., Kiryakov A.N., Zatsepin D.A., Shchapova Y., Gavrilov N. (2020) Structural and electron-optical properties of transparent nanocrystalline $MgAl_2O_4$ spinel implanted with copper ions. *J. Alloys Compounds*, 154993. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154993

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 549.6, 54.03 DOI: 10.24930/1681-9004-2025-25-2-281-294

Особенности электрофизических свойств гранатов демантоида и андрадита по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии: влияние химического состава и фазовых примесей (методические аспекты)

И. А. Желуницын[1], З. А. Михайловская[1, 2], С. Л. Вотяков[2]

[1]*Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: zhelunitsyn@igg.uran.ru*
[2]*Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина, 620075, г. Екатеринбург, пр-т Ленина, 51*

Поступила в редакцию 25.03.2025 г., принята к печати 10.04.2025 г.

Объект исследования и методы. Методом импедансной высокотемпературной спектроскопии в режиме нагрева-охлаждения при температурах 200–900°C и частотах 1–10^6 Гц с использованием электродов из платины и кобальтита лантана-стронция изучены электрические характеристики демантоида из клинопироксенитов (Полдневское месторождение, Средний Урал) и двух образцов андрадита (пробы 1-2) из скарнов (Верхний Уфалей, Средний Урал; Соколовский рудник, г. Рудный, Казахстан). Представлены термогравиметрические и рентгеноструктурные результаты, а также данные диффузионного светорассеяния. *Результаты.* Кристаллохимические формулы андрадита 1-2 и демантоида $(Mg_{0.24}Ca_{3.16}Mn_{0.04})(Fe_{1.63}Al_{0.33})Si_{2.95}Ti_{0.05}O_{12.14}$, $(Ca_{3.49}Mn_{0.04})(Fe_{1.79}Al_{0.51})Si_{2.94}Ti_{0.06}O_{12.97}$, $(Ca_{3.51}Mn_{0.01})(Fe_{2.49}Al_{0.05}Cr_{0.0038})Si_{3.00}O_{13.34}$, соответственно. В андрадите 1 фиксируется до ~20% примеси клинохлора и незначительное содержание примеси ферробустамита; в андрадите 2 – не более ~8% изоструктурной примеси гидроандрадита; демантоид фазовых примесей не содержит, при этом пики гранатовой фазы ассиметричны вследствие присутствия двух фаз со структурой граната. В оптических спектрах андрадита 1-2 фиксируется широкая полоса в ближней УФ-области и значительное число достаточно широких полос в видимой области, связанных с поглощением ионов Fe^{2+}, Fe^{3+} и Ti^{4+}; значимого изменения спектра после отжига до 750°C не происходит; для демантоида фиксируется широкая полоса поглощения 860 нм, которая после отжига смещается до 700 нм; предположено, что полоса 860 нм связана с ионами Cr^{2+}, которые при отжиге испытывают доокисление. Аррениусовские зависимости электропроводности андрадита 1 при нагреве и охлаждении отличны друг от друга за счет наличия в образце примесных фаз (преимущественно клинохлора); аналогичные зависимости для андрадита 2 и демантоида близки друг к другу, при этом электропроводность андрадита 2 выше таковой для андрадита 1. При температурах 750–775°C демантоид обладает наибольшей проводимостью; при этом примесь Cr не дает значительного вклада в его проводимость. *Выводы.* Впервые получены электрические характеристики демантоида; проанализированы Аррениусовские зависимости двух андрадитов различного химического и фазового состава; показано, что состав оказывает значимое влияние на электропроводимость; полученные данные могут быть использованы для построения геоэлектрических моделей фрагментов земной коры с соответствующими минералами.

Ключевые слова: *демантоид, андрадит, импедансная спектроскопия, электрические характеристики*

Источник финансирования

Работа выполнена в ЦКП "Геоаналитик" ИГГ УрО РАН в рамках тем №№ 123011800012-9 и 124020300057-6 государственного задания ИГГ УрО РАН

Electrophysical properties of demantoid and andradite garnets according to high-temperature impedance spectroscopy data: the influence of chemical and phase impurities (methodological aspects)

Ivan A. Zhelunitsyn[1], Zoya A. Mikhaylovskaya[1, 2], Sergey L. Votyakov[2]

Для цитирования: Желуницын И.А., Михайловская З.А., Вотяков С.Л. (2025) Особенности электрофизических свойств гранатов демантоида и андрадита по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии: влияние химического состава и фазовых примесей (методические аспекты). *Литосфера*, **25**(2), 281-294. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-281-294. EDN: WFNGVY

For citation: Zhelunitsyn I.A., Mikhaylovskaya Z.A., Votyakov S.L. (2025) Electrophysical properties of demantoid and andradite garnets according to high-temperature impedance spectroscopy data: the influence of chemical and phase impurities (methodological aspects). *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 281-294. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-281-294. EDN: WFNGVY

© И.А. Желуницын, З.А. Михайловская, С.Л. Вотяков, 2025

[1]*A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: zhelunitsyn@igg.uran.ru*
[2]*Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 51 Lenin av., Ekaterinburg 620075, Russia*

Received 25.03.2025, accepted 10.04.2025

Object of the study and methods. Electrical characteristics of demantoid from clinopyroxenites (Poldnevskoye deposit, Middle Urals) and two samples of andradite 1-2 from skarns (Verkhniy Ufaley, Middle Urals; Sokolovsky mine, Rudny, Kazakhstan) were studied by impedance high-temperature spectroscopy in the heating-cooling mode at temperatures of 200–900°C and frequencies of 1–10^6 Hz using of platinum and lanthanum-strontium cobaltite electrodes. Thermogravimetric, X-ray diffraction and diffuse light scattering data are presented. *Results.* Experimental chemical formulas of andradite 1-2 and demantoid are $(Mg_{0.24}Ca_{3.16}Mn_{0.04})(Fe_{1.63}Al_{0.33})Si_{2.95}Ti_{0.05}O_{12.14}$, $(Ca_{3.49}Mn_{0.04})(Fe_{1.79}Al_{0.51})Si_{2.94}Ti_{0.06}O_{12.97}$, $(Ca_{3.51}Mn_{0.01})(Fe_{2.49}Al_{0.05}Cr_{0.0038})Si_{3.00}O_{13.34}$, respectively. Andradite 1 contains up to ~20% clinochlore impurity and an insignificant content of ferrobustamite impurity; in andradite 2 – no more than ~8% of isostructural impurity of hydroandradite; demantoid does not contain phase impurities, while the peaks of the garnet phase are asymmetric due to the presence of two phases with the garnet structure. In the optical spectra of andradite 1-2, a wide band is observed in the near UV region and a significant number of sufficiently wide bands in the visible region associated with the absorption of Fe^{2+}, Fe^{3+} и Ti^{4+} ions; Spectra of annealed samples of andradites at 750°C are similar. For demantoid, a wide absorption band of 860 nm is observed, it shifts to 700 nm after annealing; it is assumed that the 860 nm band is associated with Cr^{2+} ions, which undergo additional oxidation during annealing. The Arrhenius dependences of the electrical conductivity of andradite 1 during heating and cooling differ from each other due to the presence of impurity phases (mainly clinochlore) in the sample. Dependencies for andradite 2 and demantoid in heating-cooling mode are close to each other, while the electrical conductivity of andradite 2 is higher than that of andradite 1. At temperatures of 750–775 °C, demantoid has the highest conductivity; while the Cr impurity does not make a significant contribution to its conductivity. *Conclusions.* Electrical characteristics of demantoid were obtained for the first time; Arrhenius dependences of two andradites of different chemical and phase composition were analyzed; it was shown that the composition has a significant effect on electrical conductivity. The obtained data can be used to construct geoelectric models of fragments of the earth's crust with the corresponding minerals.

Keywords: *demantoid, andradite, impedance spectroscopy, electrical characteristics*

Funding information

The work was carried out in the Common Use Center "Geoanalitik," within the framework of the program No. 123011800012-9 and 124020300057-6 of the Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS

Acknowledgements

The authors are grateful to A.Yu. Kisin and E.S. Shagalov for providing the samples, V.G. Petrishcheva for obtaining the TG-DTA experiments, to T.Ya. Gulyaeva and O.V. Galakhova for obtaining and interpreting the XRD data.

ВВЕДЕНИЕ

Электрические свойства минералов, пород и руд – объект детального исследования в области физики Земли (см. например (Пархоменко, 1965, 1984; Glover, 2015; Dai et al., 2020)). Интерес к подобным исследованиям стимулируется как фундаментальными, так и практическими задачами использования получаемых данных, в том числе в геофизических работах при зондировании литосферы и мантии, при электроразведке месторождений полезных ископаемых и др. (Fullea, 2017; Zhang, 2017; Yoshino, 2019; Naif et al., 2021). В работах (Пархоменко, 1984) на основе данных по электрическим свойствам минералов и горных пород были сконструированы геоэлектрические модели проводимости земной коры и интерпретированы аномалии свойств некоторых минералов и горных пород. В последние годы на уральском материале было показано, что электрофизические данные позволяют разделять горные породы, относящиеся к разным формациям, а электрофизические характеристики руд могут быть основой их классификации, в частности, служить индикатором хромитовых месторождений (Бахтерев, 2004–2021). В основе подобной интерпретации данных лежат лабораторные исследования по определению значений электропроводности природных объектов (минералов, руд и пород) различного состава и генезиса при различных лабораторных pT-условиях.

Минеральный объект исследования может быть охарактеризован как с точки зрения его электропроводящих свойств (удельного сопротивления/электропроводности), так и с точки зрения его диэлектрических характеристик (диэлектрической проницаемости и электрического модуля). Наиболее простой способ изучения электрических свойств минералов основан на постояннотоковых методиках, позволяющих определять общее сопротивление (общую диэлектрическую проницаемость) электрохимической системы "образец-электроды". Однако данная методика не учитывает вклад сопротивления электрод-электролитных границ, не позволяет выделять вклад границ и объема зерен в сопро-

тивление, получать значения электрических характеристик в комплексной форме, несущих информацию о релаксационных характеристиках дипольных единиц внутри образца. Метод, дополняющий измерения на постоянном токе, – спектроскопия фарадеевского импеданса (далее импедансная спектроскопия) использует переменный ток малой амплитуды, изменяющийся по гармоническому закону в определенном частотном диапазоне (в общем случае от 10^{-6} до 10^{8} Гц) (Huebner, Dillenburg, 1995; Karato, Duojun, 2013; Sun et al., 2019). Анализ данных импедансной спектроскопии дает информацию о диэлектрических и транспортных свойствах материалов, механизме электрохимических реакций, процессах на границе электрод – электролит и т. д.

Импедансная спектроскопия достаточно широко используется в минералогии (см. например (Zhu et al., 2001; Jones et al., 2010; Schlechter et al., 2012; Dai et al., 2020)); в цитированных работах детально изучены зависимости электрических свойств минеральных объектов как от ряда внешних лабораторных условий, так и параметров исследуемого образца: (1) температуры, что дает информацию о значениях температурной энергии активации процесса проводимости; (2) давления и фугитивности (парциального давления) кислорода; (3) частоты и амплитуды возмущающего сигнала, что позволяет оценить константы релаксационных процессов и область линейности закона Ома; (4) содержания в образце воды; (5) размера и морфологии зерен образца. Показано, что в результате анализа частотных зависимостей комплексного значения сопротивления минеральных образцов можно соотнести частотные диапазоны с областями проявления объемной, зернограничной проводимости и проводимости на разделе электрод-образец (Roberts, Tuburczy, 1993). Рядом авторов было отмечено, что наличие этих компонент в минеральных образцах, в том числе “паразитной” компоненты сопротивления на границе образец-электрод ставит под сомнение достоверность данных, полученных на постоянном токе или на переменном токе при фиксированной частоте (Huebner, Dillenburg, 1995). Поэтому, даже при наличии информации об электропроводящих свойствах минералов, полученных на постоянном токе, целесообразно использовать импедансную спектроскопию для получения данных о природе носителей заряда, вкладе электродных процессов в сопротивление системы, емкостных характеристиках и т. д. Эти данные позволяют наиболее полно описать природу минерального образца и/или электрофизические процессы, происходящие в нем при заданных условиях. С другой стороны, наличие воды и примесных фазовых включений может влиять на электропроводящие свойства минеральных образцов, поэтому важно использовать комплексный подход к их изучению, т. е. их исследование должно быть основано на использовании как электрофизических, так и других материаловедческих методик. Комплексный подход к изучению физико-химических, в том числе электрических характеристик минералов расширяет понимание и интерпретацию геоэлектрических моделей земной коры. Начальный этап формирования какой-либо модели или комплексного анализа поведения горных пород и руд состоит в анализе электропроводности слагающих их минералов. В силу перманентного совершенствования методик изучение электрофизических свойств минералов, а также развитие моделей, основывающихся на актуальных данных, продолжается и в настоящее время. Продолжение комплексных исследований электрических и других физико-химических свойств минералов остается актуальной задачей; для многих минералов не изучены закономерности влияния химического состава и структурных особенностей на их электропроводящие свойства; открытыми остаются вопросы влияния отдельных минеральных составляющих и входящих в них включений на проводимость земной коры и верхней зоны мантии (Yang, 2011; Naif et al., 2021).

Группа гранатов различного состава $R^{2+}{}_3R^{3+}{}_2(SiO_4)_3$ (R^{2+} = Mg, Fe, Mn, Ca; R^{3+} = Al, Fe, Cr), включающая пироп, альмандин, спессартин, гроссуляр, андрадит, демантоид, меланит, уваровит – интересный и актуальный объект исследования в связи с их широкой распространенностью в земной коре (Dai et al., 2020; Naif et al., 2021). Заметим, что электрические свойства андрадита в литературе описаны ограниченно; ранее о данных импедансной спектроскопии для образцов андрадита не сообщалось; известны лишь результаты, полученные при использовании постояннотоковых методик, в частности, в работе (Пархоменко, 1984) представлены Аррениусовские зависимости проводимости андрадита на воздухе при температурах от 200 до 1000°C. Для демантоида, по химическому составу близкому к андрадиту, но содержащему примесь Cr, описание электрофизических свойств отсутствует; при этом сравнение характеристик двух указанных разновидностей граната интересно в связи анализом влияния различий их химического состава на электрофизические свойства. Таким образом изучение электропроводящих характеристик демантоида, а также комплексное сравнение электрофизических свойств в широком диапазоне температур близких ему по составу образцов андрадита является актуальной задачей методической направленности.

Настоящая работа частично восполняет эти пробелы, она продолжает и детализирует вопросы использования импедансной высокотемпературной спектроскопии как метода исследования температурной динамики изменения электрофизических свойств минералов из группы гранатов. В работе

представлены термогравиметрические и рентгеноструктурные данные изучения фазовых превращений образцов андрадита и демантоида при отжиге и их сопоставительный анализ с результатами импедансной высокотемпературной спектроскопии и диффузионного светорассеяния.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе проанализированы кристаллы демантоида желто-зеленой окраски размером порядка 2*2*1 мм^3 из клинопироксенитов (Полдневское месторождение, Средний Урал), а также кристаллы размером порядка 4*3*2 мм^3 двух проб андрадита (далее 1-2) из скарнов (Верхний Уфалей, Средний Урал и Соколовское месторождение, г. Рудный, Казахстан), имеющие коричневую и черную окраску, соответственно.

Рентгеновские дифрактограммы получены для поликристаллических проб на дифрактометре XRD-7000 Shimadzu; *CuKa* излучение, θ/θ геометрия.

Химический состав гранатов изучен с использованием рентгенофлуоресцентного энергодисперсионного спектрометра EDX-8000. Термогравиметрические данные получены на приборе NETZSCH STA 449 F5 Jupiter (оператор В.Г. Петрищева) в интервале температур 20–1000°C в среде воздуха, скорость нагрева/охлаждения – 10°C/мин.

Спектры диффузионного рассеяния в диапазоне 250–1100 нм поликристаллических проб гранатов получены на спектрометре Thermo Scientific Evolution 300 (20°C; стандарт – сульфат бария). Спектры обработаны методом Кубелки-Мунка (Kubelka, Munk, 1931) с использованием методики “производной спектроскопии” согласно работе (Torrent, Vidal, 2002). Процедура сглаживания полученных функций для соединений, содержащих железо в различных степенях окисления, осуществлялась по методике, описанной в цитированной работе.

Импедансные спектры получены для температур 200–900°C и частотного диапазона 1–10^6 Гц с использованием потенциостата P-45X (Elins) с модулем импеданса FRA-24M на двухэлектродной ячейке с электродами из платины или оксидного материала – кобальтита лантана-стронция ($La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$, далее – LSC05), проявляющего свойства смешанного (ионно-электронного) проводника. В зависимости от электродов на поверхность образцов наносили либо суспензию $(NH_4)_2[PtCl_6]$ с последующим отжигом на 600°C для осаждения платины, либо суспензию LSC05 (без отжига). Таким образом, использование LSC05 позволяет добиться плотного нанесения электродного материала без предварительных отжигов образца, что в дальнейшем позволяет зафиксировать необратимые изменения электропроводящих характеристик исследуемой пробы при относительно низких температурах ниже 600°C. Спектры импеданса снимались в режиме охлаждения с платиновыми электродами; в режиме нагрева и последующего охлаждения с кобальтитовыми электродами. Измерения проводились на воздухе. Для измерений из кристаллов гранатов вырезались прямоугольные параллелепипеды толщиной порядка 2–3 мм. Точность поддержания температуры ±2°C; точность определения частоты 0.1%. Для обработки спектров импеданса использовался метод эквивалентных схем. По полученным данным были построены кривые Аррениуса в координатах (σ T) *vs.* (1000/T)). Из температурного коэффициента проводимости на прямолинейных участках были рассчитаны значения энергии активации E_a, эВ с использованием соотношения – $\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}$, где σ – электропроводность, См/м; k – константа Больцмана. Точность определения E_a составляла ±0.03 эВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический и фазовый состав. Данные по химическому составу исследованных проб гранатов и их экспериментальные формулы представлены в табл. 1; видно, что содержание примесей в демантоиде минимально, в частности, концентрация Cr_2O_3 не превышает 0.05 мас. %; в андрадитах 1-2 фиксируются примеси Al_2O_3, TiO_2 и MnO_2, а в андрадите 1 – дополнительно MgO.

На рис. 1 представлены дифрактограммы гранатов в исходном состоянии и после отжига при 900°C; видно, что в исходном состоянии андрадит 1 кроме основной фазы содержит до ~20% примеси клинохлора $(Mg,Al)_6(Si,Al)_4O_{10}OH_8$, а также незначительное количество ферробустамита (Ca,Fe) Si_2O_6. После отжига при 900°C примесная фаза клинохлора разлагается, причем согласно данным (Han et al., 2024) в два этапа – при 500–650 и 850°C. Рефлексы продуктов разложения, в числе которых разнообразные алюмосиликаты Mg, практически не выделяются на уровне фона и не могут быть однозначно приписаны конкретным фазам; также в отожженом андрадите по-прежнему фиксируется незначительное количество фазы ферробустамита.

Андрадит 2 помимо основной фазы содержит незначительное (не более ~8%) количество изоструктурной примеси; последняя отличается значениями констант кристаллической решетки и имеет характерный пик при 2θ~43.89°, специфичный для водосодержащих гранатов (# 00-075-0553), т. е. эта примесь может быть описана как гидроандрадит. После отжига образца он не фиксируется, и состав отвечает чистой фазе андрадита, что подтверждает гидроандрадитовую природу примеси в исходном образце (см. рис. 1б).

Для демантоида в исходном состоянии по данным рентгеновской дифракции каких-либо при-

Таблица 1. Содержание оксидов (мас. %) в образцах гранатов по данным РФА и их эмпирические формулы в пересчете на общую формулу гаранатов $(Me^{2+})_3(Me^{3+})_2(Me^{4+})_3O_{12}$

Table 1. XRF data of garnets (wt %) and their empirical formulas in terms of the general formula of garnets: $(Me^{2+})_3(Me^{3+})_2(Me^{4+})_3O_{12}$

Образец	SiO_2	Fe_2O_3	CaO	Al_2O_3	MgO	TiO_2	MnO	Cr_2O_3	Формула
Андрадит 1	35.44	26.01	31.88	3.32	1.96	0.74	0.54	–	$(Mg_{0.24}Ca_{3.16}Mn_{0.04})_{\Sigma=3.20}(Fe_{1.63}Al_{0.33})_{\Sigma=1.96}(Si_{2.95}Ti_{0.05})_{\Sigma=3.0}O_{12.14}$
Андрадит 2	32.20	26.01	35.64	4.73	–	0.84	0.55	–	$(Ca_{3.49}Mn_{0.04})_{\Sigma=3.53}(Fe_{1.79}Al_{0.51})_{\Sigma=2.30}(Si_{2.94}Ti_{0.06})_{\Sigma=3.0}O_{12.97}$
Демантоид	31.01	34.27	33.94	0.43	–	0.07	0.07	0.05	$(Ca_{3.51}Mn_{0.01})_{\Sigma=3.52}(Fe_{2.49}Al_{0.05}Cr_{0.0038})_{\Sigma=2.54}(Si_{3.00})_{\Sigma=3.0}O_{13.34}$

месных фаз не обнаружено, однако пики гранатовой фазы несколько ассиметричны (расщеплены) (см. рис. 1в), что свидетельствует о наличии двух сосуществующих фаз со структурой граната с несколько различными параметрами решетки, вероятно, вследствие различной заселенности позиций атомов в их структурах. После высокотемпературного отжига асимметричность пиков (их расщепление) исчезает (см. вставку рис. 1в), и все рефлексы на рентгенограмме отвечают фазе демантоида.

Термогравиметрический анализ. Для всех образцов изученных гранатов характерны термические эффекты при температурах до 300°C (рис. 2), связанные с выделением адсорбционной и кристаллической воды. Дальнейшее термическое поведение образцов демантоида и андрадита 2 во многом подобно: при нагреве от 300 до 1000°C каких-либо реакций или фазовых превращений не наблюдается, что согласуется с работой (Palke, 2017). Напротив, для образца андрадита 1 наблюдается пик при 858°C, обусловленный, по-видимому, разложением фазы клинохлора, что согласуется с представленными выше данными рентгенофазового анализа.

Диффузное светорассеяние. На рис. 3 представлены спектры диффузного светорассеяния для образцов андрадита и демантоида как в исходном состоянии, так и после высокотемпературного отжига. Спектры обработаны методом Кубелки-Мунка (Kubelka, Munk, 1931) с использованием методики “производной спектроскопии”, следуя работе (Torrent, Vidal, 2002); построение второй производной функции Кубелки-Мунка использовано нами для более корректного выделения положения максимумов линий поглощения; последние обозначены стрелками на рис. 3. В целом спектры согласуются с данными, полученными ранее (Burns, 1993; Isawa et al., 2018; Ahadnejad et al., 2022); они типичны для андрадита (Izawa et al., 2018): фиксируется широкая полоса в ближней УФ-области, по-видимому, отвечающая поглощению дефектных силикатных тетраэдров (Qian et al., 2024), а также значительное число достаточно широких полос в видимой области, связанных с поглощением ионов Fe^{2+}, Fe^{3+} и Ti^{4+} (положение максимумов полос и их природа согласно литературным данным представлена в табл. 2). Полосы поглощения андрадита в красной области спектра малоинтенсивны и размыты. Значимого изменения спектра после отжига андрадитов не происходит; фиксируется лишь незначительный сдвиг полос поглощения, который можно соотнести с изменением кристаллического окружения вследствие обезвоживания образца и/или с частичным окислением ионов Fe^{2+}.

Для демантоида фиксируется широкая полоса поглощения при ~860 нм, которая после отжига образца смещается в высокоэнергетическую область до ~700 нм с изменением окраски кристалла. Данная полоса типична для демантоидов желто-зеленой окраски с низким содержанием Cr (Ahadnejad et al., 2022). Однако вопрос о причинах изменения окраски демантоида при отжиге остается открытым. Известно (Palke, 2017), что после отжига подобных желтых или коричневых образцов окраска трансформируется в зеленую, что используется для увеличения ювелирной ценности кристаллов, в частности, уральских демантоидов. В цитированной работе показано, что данное изменение не связано с изменением степени окисления ионов Fe. В работе (Hassan et al., 2018) было отмечено, что наличие ионов Cr в высшей (+6) или смешанной промежуточной степени окисления приводило бы к наличию более коротковолновых полос поглощения в спектре демантоида. В тоже время известно, что ион Cr^{2+} в подрешетке двухзарядного металла в силикатных матрицах дает характерные широкие полосы при ~850 и 1500 нм, исчезающие при окислении до Cr^{3+} (Scheetz, White, 1972). При отжиге демантоида может происходить подобное доокисление Cr^{2+}, поэтому в настоящей работе предположено, что полоса ~860 нм в спектре демантоида в исходном состоянии связана с ионами Cr^{2+} (см. табл. 2).

Импедансная спектроскопия. Полученные спектры импеданса образцов, обработанные с использованием метода эквивалентных схем, имеют существенно различный вид (рис. 4); выделяется два вида спектров. Первый характерен для демантоида; он включает две полуокружности (см.

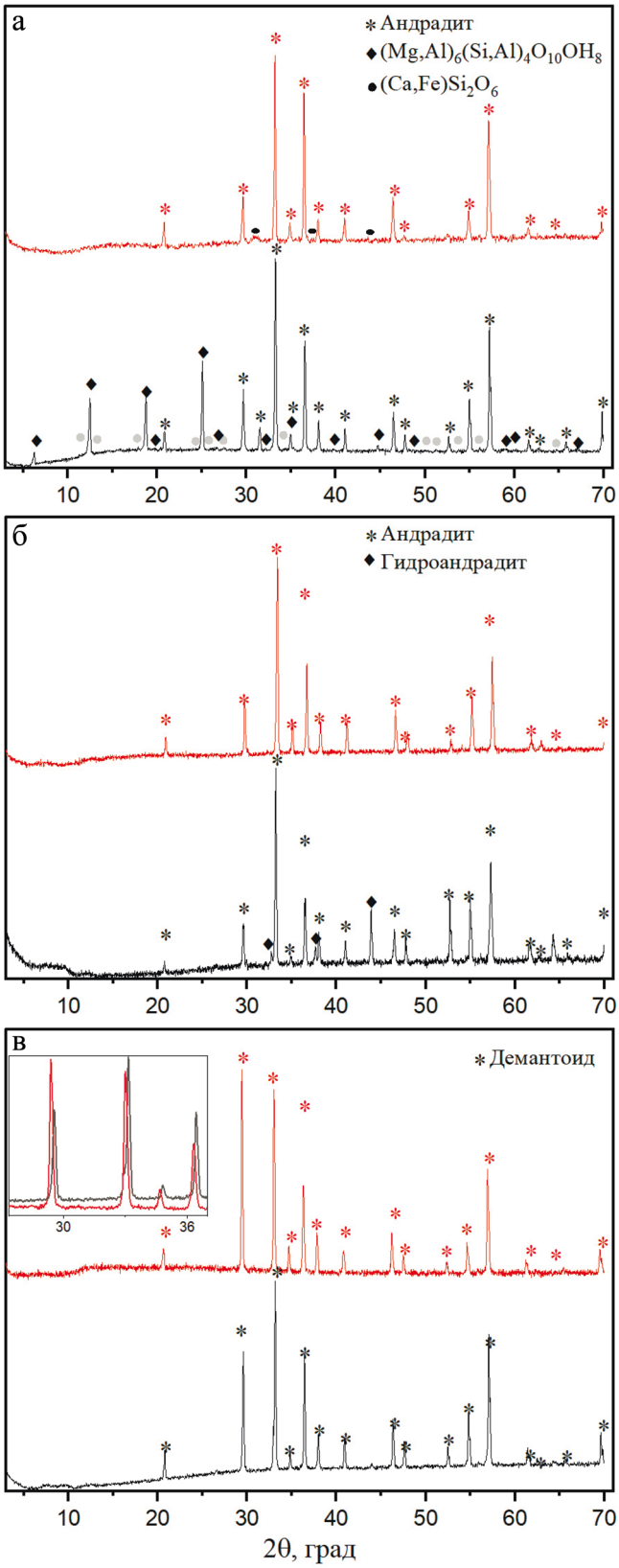

Рис. 1. Дифрактограммы образцов андрадита 1-2 (а, б) и демантоида (в) в исходном состоянии и после отжига при 900°C (черные и красные линии, соответственно).

Врезка – фрагмент дифрактограммы в области 2θ = = 32–38°.

Fig. 1. XRD data for andradite 1-2 (a, б) and demantoid (в) before calcination and after calcination at 900°C (black and red lines, respectively).

Insets denote fragment of the diffractogram in the range 2θ = 32–38°.

рис. 4а), причем первая из них с емкостью 10^{-12} Ф связана с объемной проводимостью образца; вторая с емкостью 10^{-7} Ф обусловлена межэлектродным вкладом и не отражает свойства исследуемого минерала (Irvine et al, 1990). По виду спектра рассчитаны электрические характеристики эквивалентной схемы R_0-(R_1 | CPE_1)-(R_2 | CPE_2), в которой главным анализируемым сигналом является $R_0 + R_1$ сопротивления (R_0 и R_1 – внутризеренное (объемное) и зернограничное сопротивления образца, соответственно). Описанная эквивалентная схема использовалась нами для расчета электрических характеристик демантоида во всем диапазоне температур 200–900°C.

Второй вид спектра импеданса характерен для образцов андрадита; для примера на рис. 4б представлен спектр андрадита 2. Для расчета электрических параметров использовалась эквивалентная схема (R_0 | CPE_0)-(R_1 | CPE_1)-(R_2 | CPE_2) со следующими значениями емкостных параметров CPE_0 = = 10^{-11}, CPE_1 = 10^{-9} – 10^{-10} и CPE_1 = 10^{-6}–10^{-7} Ф (здесь CPE_0 – дополнительный емкостной элемент, шунтирующий объемное сопротивление образца R_0). Таким образом, сопротивлению образца отвечает сумма $R_0 + R_1$. При этом отдельные компоненты $R_0 + R_1$ не всегда выделяются достоверно: по отдельности компоненты нами не рассматривались в силу ограничений экспериментальной установки при измерении больших сопротивлений. При относительно низких температурах в диапазоне 200–350°C значения сопротивления образцов андрадита очень высокие, что характерно для силикатных минералов, как типичных диэлектриков (Naif et al., 2021), вследствие чего спектры импеданса андрадита удалось получить, только начиная с температур в 350°C.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Спектры импеданса изученных образцов граната использованы для построения кривых Аррениуса (рис. 5). Видно, что для андрадита 1 наблюдается различие соответствующих кривых, полученных в режиме первого цикла нагрева пробы и в режиме ее последующего охлаждения. Представляется, что вследствие наличия в образце фазовых включений клинохлора, содержащего OH-группировки, до температур 550–575° проводимость в первом цикле нагрева образца содержит вклад и протонной

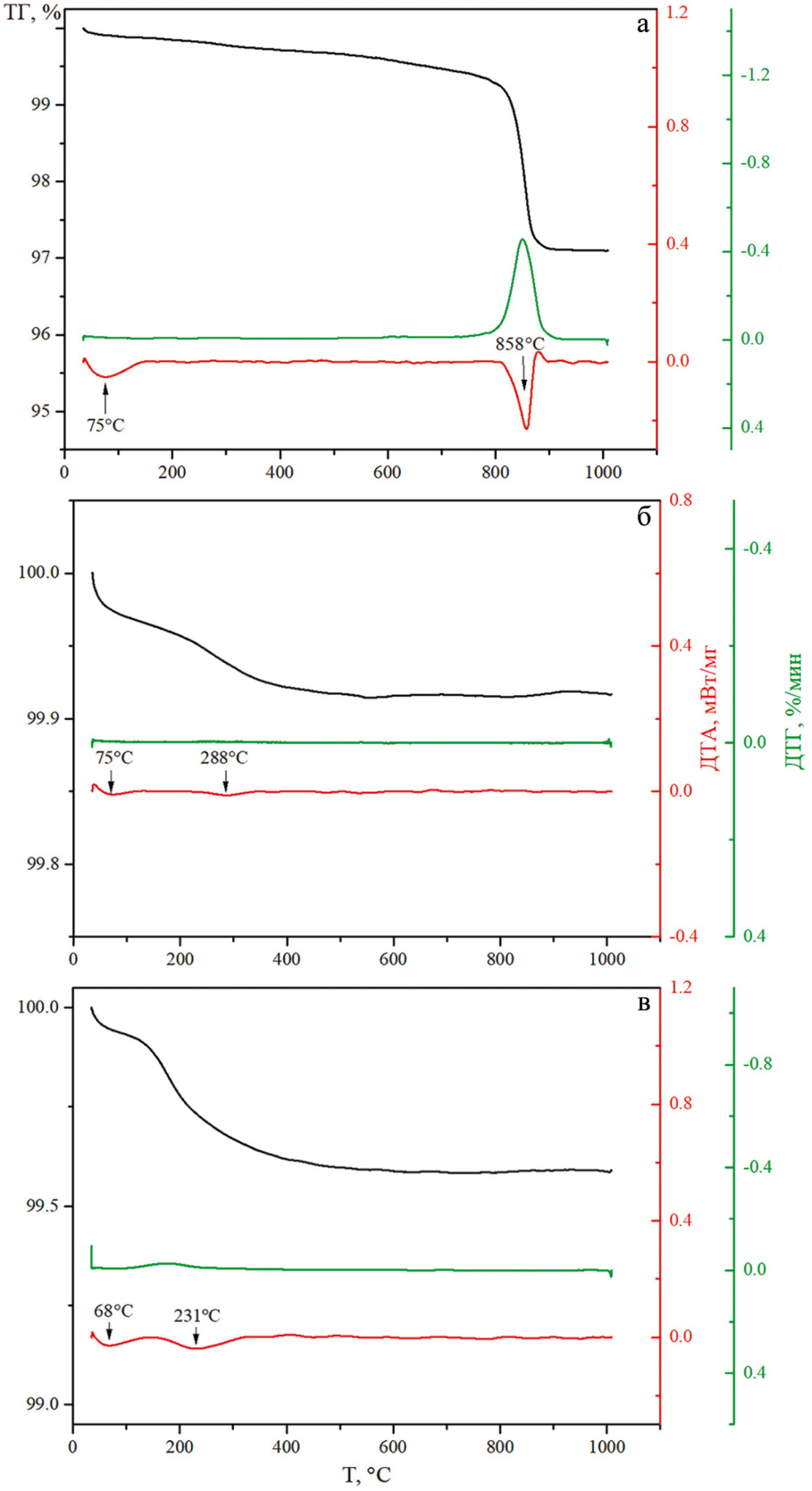

Рис. 2. ТГ-ДТА данные для андрадитов 1-2 (а, б) и демантоида (в).

Fig. 2. TG-DTA data for andradite 1-2 (а, б) and demantoid (в).

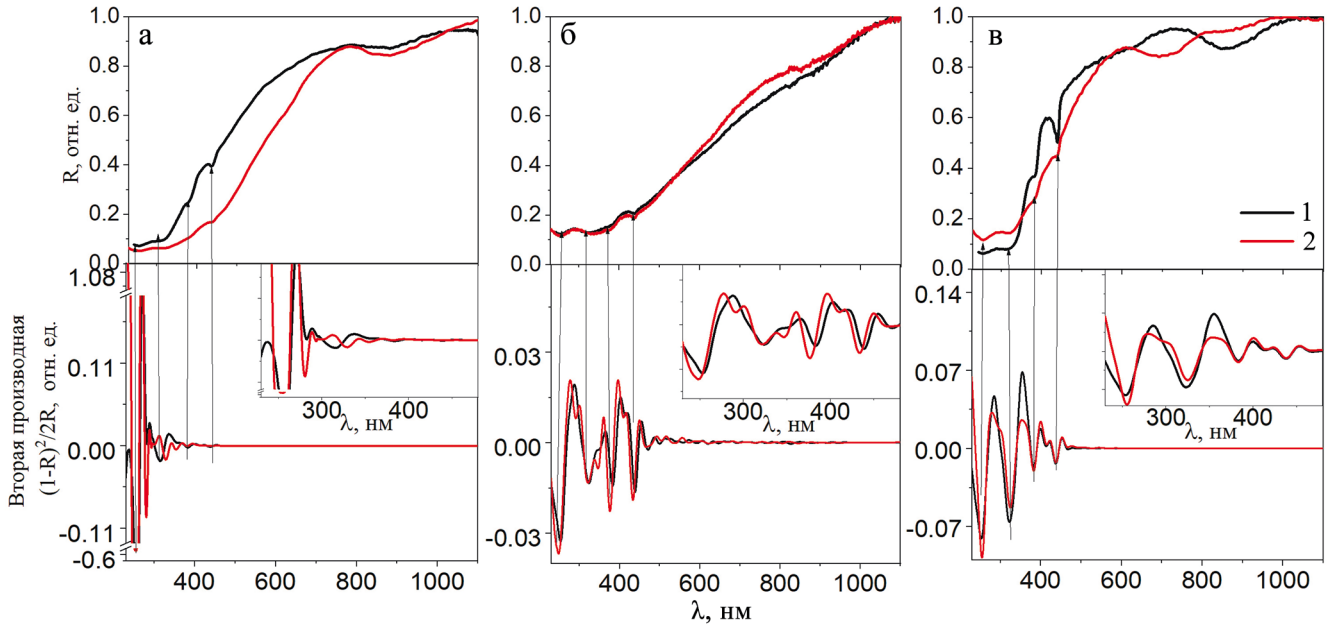

Рис. 3. Спектры диффузного отражения порошков андрадита 1-2 (а, б) и демантоида (в) в исходном состоянии (линии 1), после отжига при 750°C (линии 2) и отнормированные вторые производные функции Кубелки-Мунка.

Стрелки – положение максимумов полос поглощения; врезки – фрагменты вторых производных в области 200–500 нм.

Fig. 3. Diffuse scatering spectra of andradite 1-2 (а, б) and demantoid (в) powders before (1 line) and after calcination at 750°C (2 line) and the normalized second derivatives of the Kubelka-Munk function.

Arrows indicate the position of absorption band maxima; insets denote fragments of second derivatives in the 200–500 nm region.

Таблица 2. Полосы поглощения (нм) и их природа в спектрах диффузного отражения порошков образцов андрадита 1-2 и демантоида в исходном состоянии и после отжига при 750°C

Table 2. Absorption bands (nm) and their nature in the diffuse reflection spectra of andradite 1-2 and demantoid powders before and after calcination at 750°C

Андрадит 1		Андрадит 2		Демантоид		Природа полосы согласно литературным данным
Исх. сост.	После отжига	Исх. сост.	После отжига	Исх. сост.	После отжига	
257, 316	254, 329	253, 324	248, 321	254, 324	255, 326	МЛПЗ (I); переходы в дефектных SiO_4 тетраэдрах (II);
384	382	383	377	384	384	Fe^{3+} СЗП (III)
439	439	439	434	438	437	Fe^{3+} СЗП (IV)
630 (слаб.)	620 (слаб.)	620 (слаб.)	620 (слаб.)	620 (слаб.)		Fe^{3+} СЗП (IV)
						Fe^{2+}→Ti^{4+} ИВПЗ (V)
877 (~790–960)	882 (~790–970)					Fe^{3+} СЗП (IV)
		(слаб.)	847(слаб.)			Fe^{3+} СЗП (IV)
						Fe^{2+} СЗП (IV)
				860 (~770–970)		Cr^{2+} (VIII)
					700 (~620–780)	Cr^{3+} СЗП (VI, VII)

Примечание. СЗП – спин-запрещенный переход (с изменением полного спина); МЛПЗ – металл-лигандные переходы с переносом заряда к иону O; I – (Mizuno et al., 2021); II – (Qian et al., 2024); III – (Burns, 1993); IV – (Izawa, et al., 2018); V – (Stockton, Manson, 1983); VI – (Andrut, Wildner, 2001); VII – (Ahadnejad et al., 2022); VIII – (Scheetz, White, 1972).

Note. СЗП – spin-forbidden transition (with a change in the total spin); МЛПЗ – metal-ligand (O) charge transfer transitions; I – (Mizuno et al., 2021); II – (Qian et al., 2024); III – (Burns, 1993); IV – (Izawa, et al., 2018); V – (Stockton, Manson, 1983); VI – (Andrut, Wildner, 2001); VII – (Ahadnejad et al., 2022); VIII – (Scheetz, White, 1972).

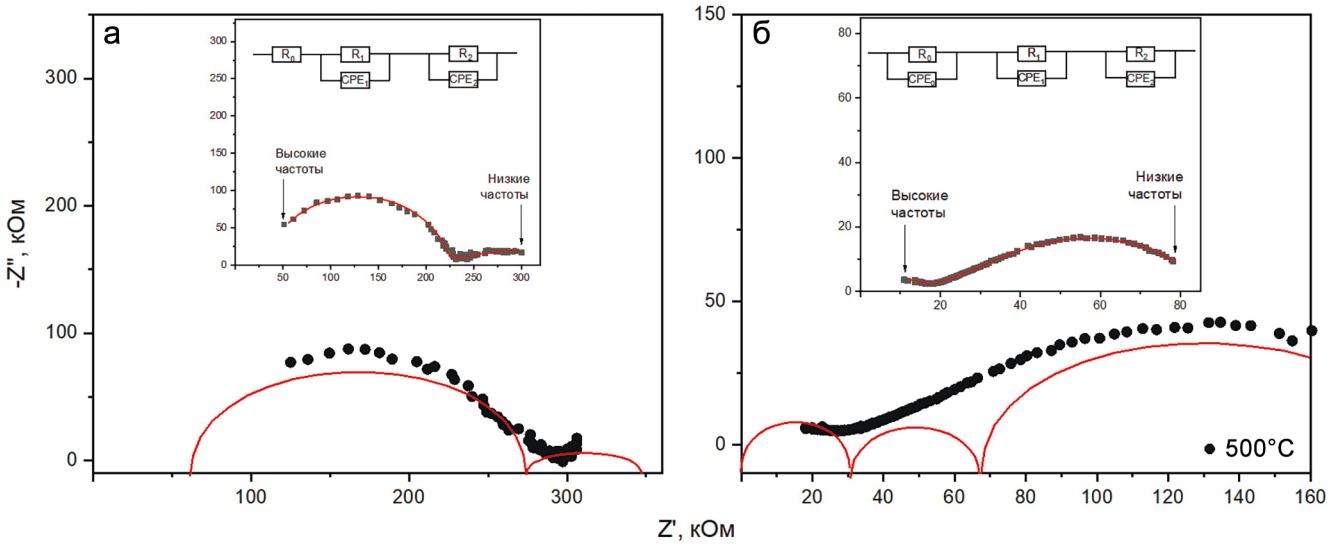

Рис. 4. Типичные спектры импеданса в координатах Найквиста образцов демантоида (а) и андрадита 2 (б) при температуре 500°C.

Врезки – примеры эквивалентных схем; красные линии – схематическое изображение основных вкладов в проводимость образцов.

Fig. 4. Typical impedance spectra in Nyquist plot of demantoid (a) and andradite 2 (б) at 500°C.

Insets denote examples of equivalent circuits; red lines are schematic representations of the main contributions to the sample conductivity.

составляющей (Dai et al., 2020). Из рис. 5а видно, что при дальнейшем нагреве до 575–600°C значение сопротивление резко увеличивается, по-видимому, вследствие дегидратации образца. Согласно данным ТГ-ДТА и рентгенофазового анализа процесс разложения включений клинохлора продолжается вплоть до 800–900°C, что отражается и на форме температурной зависимости электропроводности. Заметим, что электропроводность андрадита 1 слабо меняется в диапазоне температур 700–800°C, а по данным ТГ-ДТА начало процесса разложения клинохлора начинается около 800°C. Поскольку эксперимент по измерению импеданса проводился до состояния динамического равновесия сигнала (совпадение спектров импеданса при съемке с высоких частот на низкие и наоборот), процесс полного разложения клинохлора при данных условиях измерений может произойти при температурах около 800°C. Выше указанной температуры зависимость приобретает линейный характер. Таким образом, на кривой Аррениуса в первом цикле нагрева андрадита 1 достаточно наглядно отражается изменение его фазового состава. В режиме охлаждения на кривой не фиксируется каких-либо явных аномалий: она имеет практически линейную форму, что позволяет оценить энергию активации E_a в 1.53 эВ. Полученное значение типично для систем с ионным или смешанным типом проводимости.

Образец андрадит 2 не испытывает отмеченных выше аномальных изменений электропроводности в цикле первого нагрева (см. рис. 5б); фиксируются лишь незначительные отклонения зависимости от линейной, вероятно связанные с потерей физически/химически связанной воды. По этой причине значение электропроводности в области температур 350–475°C, полученное для режима охлаждения меньше такового для режима нагрева. В области 450–475°C в режиме охлаждения на зависимости фиксируется излом, сопровождающийся увеличением энергии активации E_a от 0.84 до 1.16 эВ (см. табл. 2). Ранее в работе (Пархоменко, 1984) для данной области температур с использованием постояннотоковой методики также были выявлены точки, выпадающие из общей линейной зависимости; однако детального анализа этого явления проведено не было. Вероятно, эта аномалия связана с некоторыми локальными изменениями структуры граната при изменении температуры в данной области. Так в работе (Wang et al., 2019) при рассмотрении системы андрадит-гроссуляр было показано, что частичное замещение ионов Fe на Al приводит к искажению додекаэдрических кластеров кислород-кальциевой подрешетки. В исследованных нами образцах андрадита 2 также фиксируется примесь Al, что может приводить к искажению додекаэдрических кластеров $Me^{2+}O_8$, которые при повышении температуры склонны изменять свою геометрию. Такого рода изменения описываются в рамках одной структурной модификации и зачастую сложно фиксируются, но они могут существенно

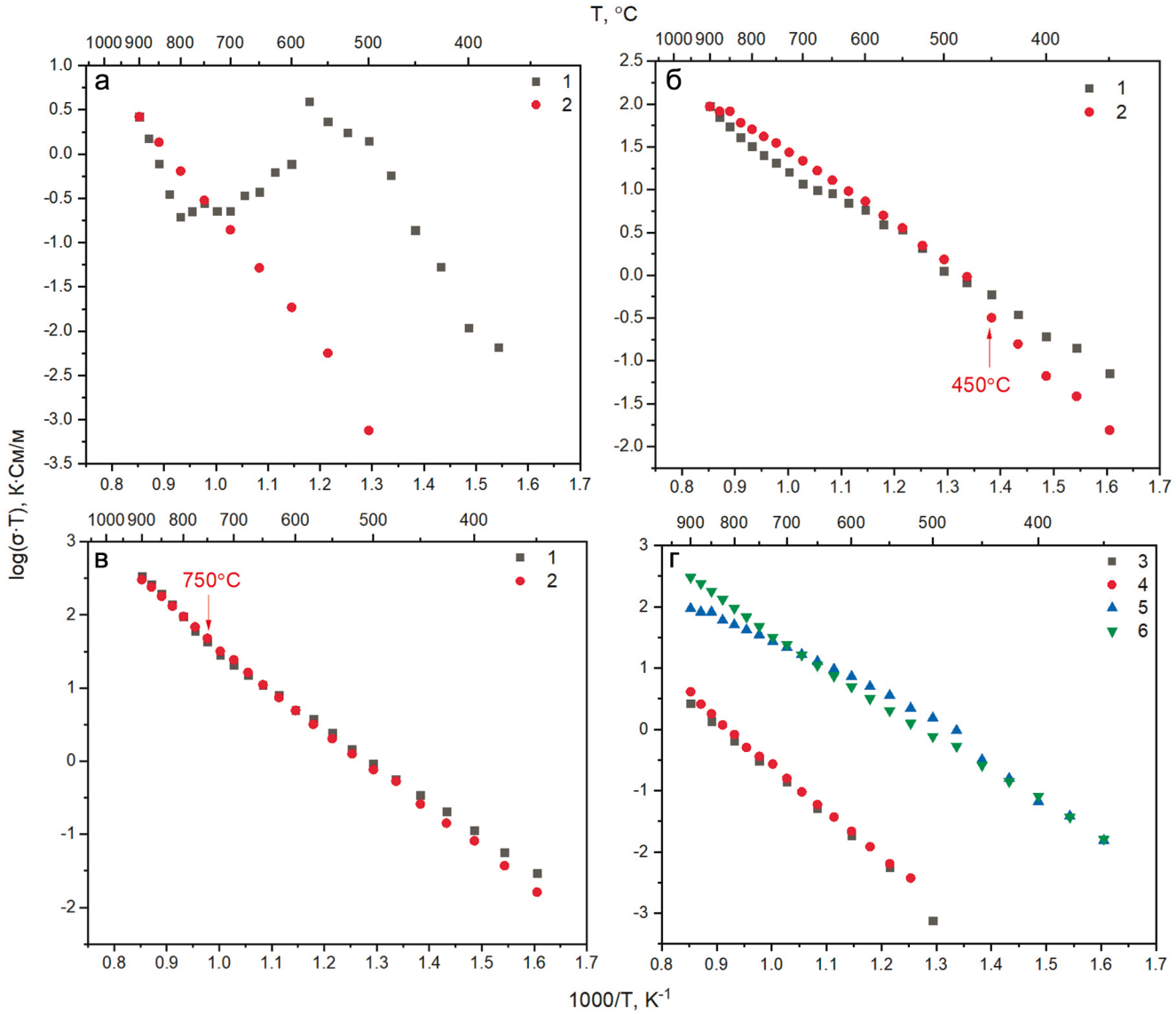

Рис. 5. Аррениусовские зависимости электропроводности образцов андрадита 1-2 (а, б) и демантоида (в) в режиме нагрева (1) и охлаждения (2) с LSC05 электродами; сравнение кривых электропроводности в режиме охлаждения андрадита 1 (3 и 4 – электроды LSC05 и Pt, соответственно), андрадита 2 и демантоида (5 и 6, LSC05 электроды) (г).

Fig. 5. Arrhenius plot of the electrical conductivity of andradite 1-2 (а, б) and demantoid (в) in heating (1) and cooling (2) mode with LSC05 electrodes; comparison of electrical conductivity curves in the cooling mode of andradite 1 (3 and 4 – LSC05 and Pt electrodes, respectively), andradite 2 and demantoid (5 and 6, LSC05 electrodes) (г).

сказываться на генерации ионных носителей заряда (Yue et al., 2022), что и отражается на форме температурной зависимости электропроводности. Отметим, что ранее в работе (Kuganathan et al., 2020) были рассмотрены модельные механизмы ионного транспорта в андрадите с участием ионов Ca^{2+}, однако расчетные энергии активации проводимости такого рода при самых разных вариантах замещения подрешеток Me^{2+} и Me^{3+} в 2–3 раза больше наблюдаемых, вследствие чего ионным вкладом проводимости можно, по-видимому, пренебречь. Полученные нами значения энергии активации для андрадита 2 выше приведенных в работе (Пархоменко, 1984), что отражает различия примесного состава и дефектности изученных образцов.

При сопоставлении экспериментальных данных для двух различных образцов андрадита установлено, что андрадит 1 характеризуется меньшей электропроводностью (см. рис. 5г), что, по-видимому, связано с низкой проводимостью примесных алюмосиликатных фаз, присутствующих в этом образце. Таким образом, абсолютные значение проводи-

мости могут служить индикатором наличия/отсутствия примесных фаз в андрадите в условиях недоступности других методов аттестации минерала.

На температурных зависимостях электропроводности демантоида каких-либо аномалий, связанных с фазовыми превращениями, не обнаружено (см. рис. 5в), что согласуется как с данными ТГ-ДТА, так и рентгенофазового анализа. Температурные кривые при нагреве и охлаждении практически совпадают; на обеих зависимостях фиксируется воспроизводимый излом в области температур 750–775°C, который, вероятно, связан с изменением типа проводимости с собственной на примесную; при этом значение E_a изменяется от 1.08 до 1.34 эВ (табл. 3).

Образец демантоида обладает относительно большим значением электропроводности в области высоких температур по сравнению с таковыми для образцов андрадита. Несмотря на то, что в андрадите и демантоиде доминируют ионы Fe^{3+}, в этих гранатах также присутствуют ионы Fe^{2+} (Пархоменко, 1984), а для демантоида и ионы Cr, которые также могут участвовать в процессе электропереноса. Отмеченные ионы обеспечивают относительно высокую проводимость железосодержащих гранатов. Заметим, что для образца андрадита 2 по экспериментальным данным отношение атомного содержания Me^{2+}/Me^{3+}~1.5, т. е. близко к теоретическому значению 1.5, в то время как для демантоида это значение (~1.38) занижено, что может свидетельствовать о присутствии в нем ионов Fe^{2+}. Наличие ионов Fe^{2+} обеспечивает генерацию электронов по схеме $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ и увеличивает вклад электронной компоненты проводимости, обеспечивая более высокую общую проводимость демантоида по сравнению с андрадитом. Кроме того, видно, что энергия активации проводимости демантоида в области низких температур близка к таковой для образца андрадита 2, однако область соответствующего температурного диапазона у демантоида существенно шире, что коррелирует с более высоким содержанием в нем ионов Fe^{2+}. При этом нельзя исключить, что различие значений энергии активации проводимости у андрадита 2 и демантоида может быть обусловлено и более высоким (практически в 2 раза) содержанием примеси Ti; последняя, как правило, изменяет проводимость железосодержащих минералов (Пархоменко, 1984). При этом наличие в демантоиде примеси Cr, по-видимому, незначительно сказывается на его электропроводящих свойствах вследствие на порядок меньшей по сравнению с Fe концентрации иона, с одной стороны, и больших значений энергии ионизации Cr при переходе в более высокие степени окисления по сравнению с ионами Fe, с другой. Изменения транспортных характеристик в области 450–475°C для демантоида не фиксируется, что также свидетельствует в пользу влияния локальных структурных искажений, вызванных наличием в образце Al (в демантоиде его содержание на порядок меньше, чем в образце андрадита 2). Электрические характеристики демантоида ранее не были представлены в литературе; полученные данные для этого минерала с учетом малого содержания в нем примесных фаз могут быть использованы для расчета геоэлектрических моделей фрагментов земной коры с соответствующим минералом.

Влияние природы электродов (платина или кобальтит лантана-стронция) на получаемый спектр импеданса изучено нами на примере образца андрадита 1. Из рис. 5г видно совпадение кривых при измерении как с одним, так и другим типом электродов, т. е. их природа на спектры импеданса гранатов и рассчитанные энергии активации проводимости существенного влияния не оказывает. Также отметим, что фиксируется воспроизводимость кривых электропроводности для различных кристаллов одной и той же пробы, что иллюстрирует ее гомогенность (однородность).

Таблица 3. Значения энергии активации процесса проводимости E_a (эВ) для гранатов в различных температурных областях, рассчитанные в режимах нагрева и охлаждения

Table 3. Values of the activation energy of the conductivity process E_a (eV) for garnets in different temperature ranges, calculated in heating and cooling modes

Режим	Образец, область температур, °C			
	Андрадит 2		Демантоид	
	350–450	475–900	350–750	775–900
Нагрев	0.81	0.96	0.99	1.42
Охлаждение	1.16	0.84	1.08	1.33

ВЫВОДЫ

1. Впервые методом импедансной высокотемпературной спектроскопии в режиме нагрева-охлаждения при температурах 200–900°C и частотах 1–10^6 Гц с использованием электродов из платины и кобальтита лантана-стронция изучены электрические характеристики демантоида из клинопироксенитов (Полдневское месторождение, Средний Урал) и двух образцов андрадита (пробы 1-2) различного химического состава и с различным содержанием фазовых примесей из скарнов (Верхний Уфалей, Средний Урал; Соколовское месторождение, г. Рудный, Казахстан). Результаты интерпретированы в сопоставлении с термогравиметрическими и рентгеноструктурными данными, а также данными диффузионного светорассеяния порошков гранатов в исходном состоянии и после отжига при 750°C.

2. Получены экспериментальные формулы андрадита 1-2 и демантоида ($Mg_{0.24}Ca_{3.16}Mn_{0.04}$)

$(Fe_{1.63}Al_{0.33})Si_{2.95}Ti_{0.05}O_{12.14}$, $(Ca_{3.49}Mn_{0.04})(Fe_{1.79}Al_{0.51})Si_{2.94}Ti_{0.06}O_{12.97}$, $(Ca_{3.51}Mn_{0.01})(Fe_{2.49}Al_{0.05}Cr_{0.0038})Si_{3.00}O_{13.34}$. Андрадит 1 кроме основной фазы содержит до ~20% примеси клинохлора, а также незначительное количество ферробустамита; андрадит 2 – незначительное (не более ~8%) количество изоструктурной примеси гидроандрадита; демантоид фазовых примесей не содержит, однако пики гранатовой фазы ассиметричны, что вероятно обусловлено наличием двух сосуществующих фаз со структурой граната. В оптических спектрах образцов андрадита фиксируется широкая полоса в ближней УФ-области и значительное число полос в видимой области, связанных с поглощением ионов Fe^{2+}, Fe^{3+} и Ti^{4+}; значимого изменения спектра после отжига не происходит. Для демантоида фиксируется широкая полоса поглощения при 860 нм, которая после отжига образца смещается в высокоэнергетическую область до 700 нм; предположено, что полоса 860 нм связана с ионами Cr^{2+}, которые при отжиге испытывают доокисление.

3. Электрические характеристики андрадитов 1 и 2 различны: наличие примесных термически нестабильных фаз в андрадите 1 вызывает значительные различия на зависимости проводимости в цикле первого нагрева и охлаждения образца; обезвоживание образца андрадита 2 приводит к изменениям электропроводящих характеристик в области температур до 500°C. Электрические характеристики андрадита 2 и демантоида близки друг к другу, при этом электропроводность андрадита 2 выше таковой для андрадита 1. При высоких (750–775°C) температурах демантоид обладает большей проводимостью по сравнению с другими гранатами, что отражает различие химического и фазового состава образцов. Примесь Cr не дает значительного вклада в проводимость демантоида.

4. Электропроводящие характеристики изученных образцов минералов воспроизводимы, тогда как электропроводность образцов, имеющих разный генезис (химический состав) может значимо различаться, в частности, для андрадита 1 значения электропроводности в режиме охлаждения при 800 и 550°C равны $5.99\cdot10^{-4}$ и $6.86\cdot10^{-6}$ См/м, соответственно, тогда как для андрадита 2 – $2.94\cdot10^{-2}$ и $2.70\cdot10^{-2}$ См/м, соответственно. Полученные в работе характеристики минералов могут быть полезны для расчета геофизических моделей фрагментов земной коры с соответствующими минералами.

Благодарности

Авторы признательны А.Ю. Кисину и Е.С. Шагалову за предоставленные образцы, В.Г. Петрищевой за выполнение ТГ-ДТА экспериментов, Т.Я. Гуляевой и О.В. Галаховой за получение рентгеноструктурных данных и их интерпретацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бахтерев В.В. (2004) Оценка формационной принадлежности гипербазитов Урала по параметрам их высокотемпературной электропроводности. *Докл. РАН*, **398**(3), 371-373.

Бахтерев В.В., Кузнецов А.Ж. (2012) Высокотемпературная электропроводность магнетитовых руд в связи с их генезисом и минеральным составом (на примере Гороблагодатского скарново-магнетитового месторождения). *Геология и геофизика*, **53**(2), 270-276. https://doi.org/10.1016/j.rgg.2011.12.017

Бахтерев В.В. (2021) Дуниты и клинопироксениты из Кытлымского гипербазитового массива. Результаты исследования высокотемпературной электропроводности. *Урал. геофиз. вестник*, **1**(43), 21-26. https://doi.org/10.25698/UGV.2021.1.3.21

Пархоменко Э.И. (1965) Электрические свойства горных пород. М.: Наука, 164 с.

Пархоменко Э.И. (1984) Электрические свойства минералов и горных пород при высоких давлениях и температурах. Дисс. … докт. физ.-мат. наук. М.: Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, 420 с.

Ahadnejad V., Krzemnicki M.S., Hirt A.M. (2022) Demantoid from Kerman Province, South-east Iran: A Mineralogical and Gemmological Overview. *J. Gemmology*, **38**(4), 329-347. https://doi.org/10.15506/JoG.2022.38.4.329

Andrut M., Wildner M. (2001) The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites: Part I. Optical investigations and UV–VIS–IR absorption spectroscopy. *Amer. Miner.* **86**, 1219-1230. https://doi.org/10.2138/am-2001-1010

Burns R.G. (1993) Mineralogical applications of crystal field theory (2nd Ed). Cambridge: Cambridge University Press, 551 p. https://doi.org/10.1017/CBO9780511524899

Dai L., Hu H., Jiang J., Sun W., Li H., Wang M., Vallianatos F., Saltas V. (2020) An overview of the experimental studies on the electrical conductivity of major minerals in the upper mantle and transition zone. *Materials*, **13**(2), 408. https://doi.org/10.3390/ma13020408

Fullea J. (2017) On joint modelling of electrical conductivity and other geophysical and petrological observables to infer the structure of the lithosphere and underlying upper mantle. *Surv. Geophys.*, **38**, 963-1004. https://doi.org/10.1007/s10712-017-9432-4

Glover P.W.J. (2015) Geophysical properties of the near surface Earth: Electrical properties. *Treat. Geophys. (2nd Ed).* Vol. 11. Amsterdam: Elsevier, 89-137. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53802-4.00189-5

Han K., Yi L., Wang D. (2024) Thermal decomposition kinetics of clinochlore at high temperature and its implications. *Can. J. Mineral. Petrol.*, **62**(1),107-116. https://doi.org/10.3749/2300033

Hassan M.A., Ahmad F., Abd El-Fattah Z.M. (2018) Novel identification of ultraviolet/visible Cr^{6+}/Cr^{3+} optical transitions in borate glasses *J. Alloys Comp.*, **750**, 320-327. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.351

Huebner J.S., Dillenburg R.G. (1995) Impedance spectra of hot, dry, silicate minerals and rock: Qualitative interpretation of spectra. *Amer. Miner.*, **80**(1), 46-64. https://doi.org/10.1016/10.2138/am-1995-1-206

Jones R.L., Thrall M., Henderson C.M.B. (2010) Complex impedance spectroscopy and ionic transport pro-

perties of natural leucite, $K_{0.90}Na_{0.08}[Al_{0.98}Si_{2.02}]O_6$, as a function of temperature and pressure. *Mineral. Mag.*, **74**(3), 507-519. https://doi.org/10.1007/10.1180/minmag.2010.074.3.507

Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. (1990) Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.*, **2**(3), 132-138. https://doi.org/10.1002/adma.19900020304

Izawa M.R.M., Cloutis E.A., Rhind T., Mertzman S.A., Poitras J., Applin D.M., Mann P. (2018) Spectral reflectance (0.35–2.5 μm) properties of garnets: Implications for remote sensing detection and characterization. *Icarus*, **300**, 392-410. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.09.005

Karato S., Duojun W. (2013) Electrical conductivity of minerals and rocks. *Phys. Chem. Deep Earth.* U. S.: John Wiley & Sons, 145-182.

Kubelka P., Munk F. (1931) Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z. Tech. Phys*., **12**, 593-601.

Kuganathan N., Ganeshalingam S., Chroneos A. (2020) Defect, transport, and dopant properties of andradite garnet $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$. *AIP Advances*, **10**, 075004. https://doi.org/10.1063/5.0012594

Mizuno S., Yao H. (2021) On the electronic transitions of α-Fe_2O_3 hematite nanoparticles with different size and morphology: Analysis by simultaneous deconvolution of UV–vis absorption and MCD spectra. *J. Magn. Magn. Mater.*, **517**, 167389. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167389

Naif S., Selway K., Murphy B.S., Egbert G., Pommier A. (2021) Electrical conductivity of the lithosphere-asthenosphere system. *Phys. Earth Planet. Int.*, **313**, 106661. https://doi.org/10.1016/j.pepi.2021.106661

Palke A. (2017) Heat treatment of gem quality andradite (var. demantoid): Is intervalence charge transfer necessary for brown coloration in andradite? *Geol. Soc. Amer. Abstr. Progr.* Washington, USA. https://doi.org/10.1130/abs/2017AM-294617

Qian Y., Shen Y., Sun F., Chen J., Tang M., Chen F., Chen Y., Sun Y., Shen H. (2024) Improving the UV transmittance of synthetic quartz through defect repair methods. *J. Non-Cryst. Solids*, **635**, 123019. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.123019

Roberts J.J., Tyburczy J.A. (1993) Impedance spectroscopy of single and polycrystalline olivine: Evidence for grain boundary transport. *Phys. Chem. Miner.*, **20**, 19-26. https://doi.org/10.1007/BF00202246

Scheetz B.E., White W.B. (1972) Synthesis and optical absorption spectra of Cr^{2+}-containing orthosilicates. *Contrib. Mineral. Petrol.*, **37**, 221-227 https://doi.org/10.1007/BF00373070

Schlechter E., Stalder R., Behrens H. (2012) Electrical conductivity of H-bearing orthopyroxene single crystals measured with impedance spectroscopy. *Phys. Chem. Miner.*, **39**, 531-541. https://doi.org/10.1007/s00269-012-0509-9

Stockton C.M., Manson D.V. (1983) Gem Andradite Garnets. *Gems & Gemology*, **19**, 202-208. https://doi.org/10.5741/GEMS.19.4.202

Sun W., Dai L., Li H., Hu H., Jiang J., Liu C. (2019) Experimental study on the electrical properties of carbonaceous slate: A special natural rock with unusually high conductivity at high temperatures and pressures. *High Temp.-High Pres.*, **48**, 439-454. https://doi.org/10.32908/hthp.v48.749

Torrent J., Vidal B. (2002) Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides. *Encycl. Surface Colloid Sci.* Vol. 1. N. Y.-Basel: Marcel Dekker Inc., 1438-1446.

Wang Y., Sun Q., Duan D, Bao X., Liu X. (2019) The study of crystal structure on grossular–andradite solid solution. *Minerals*, **9**(11), 691. https://doi.org/10.3390/min9110691

Yang X. (2011) Origin of high electrical conductivity in the lower continental crust: A review. *Surv. Geophys.*, **32**, 875-903. https://doi.org/10.1007/10.1007/s10712-011-9145-z

Yoshino T. (2019) Electrical properties of rocks. *Encycl. Solid Earth Geophys*. Cham: Springer, 1–7. https://doi.org/10.1007/978-3-030-10475-7_45-1

Yue Y., Dzięgielewska A., Hull S., Krok F., Whiteley R.M., Toms H., Malys M., Zhang M., Abrahams H.Y. (2022) Local structure in a tetravalent-substituent BIMEVOX system: BIGEVOX. *J. Mater. Chem. A*, **10**, 3793-3807. https://doi.org/10.1039/D1TA07547K

Zhang L. (2017) A review of recent developments in the study of regional lithospheric electrical structure of the Asian continent. *Surv. Geophys.*, **38**, 1043-1096. https://doi.org/10.1007/s10712-017-9424-4

Zhu M., Xie H., Guo J., Bai W., Xu Z. (2001) Impedance spectroscopy analysis on electrical properties of serpentine at high pressure and high temperature. *Sci. China Ser. D-Earth Sci.*, **44**(4), 336-345. https://doi.org/10.1007/BF02907104

REFERENCES

Ahadnejad V., Krzemnicki M.S., Hirt A.M. (2022) Demantoid from Kerman Province, South-east Iran: A Mineralogical and Gemmological Overview. *J. Gemmology*, **38**(4), 329-347. https://doi.org/10.15506/JoG.2022.38.4.329

Andrut M., Wildner M. (2001) The crystal chemistry of birefringent natural uvarovites: Part I. Optical investigations and UV–VIS–IR absorption spectroscopy. *Amer. Miner.*, **86**, 1219-1230. https://doi.org/10.2138/am-2001-1010

Bakhterev V.V. (2004) Formational typification of ultramafic rocks in the Urals based on parameters of their high-temperature conductivity. *Dokl. Earth Sci.*, **398**(7), 987-989 (translated from *Doklady RAS*, **398**(3), 371-373).

Bakhterev V.V., Kuznetsov A.Z. (2012) High-temperature conductivity of magnetite ores in relation to their genesis and mineral composition (by the example of the goroblagodatskoe skarn-magnetite deposit). *Rus. Geol. Geophys.*, **53**(2), 209-213 (translated from *Geologiya i Geofizika*, **53**(2), 270-276). https://doi.org/10.1016/j.rgg.2011.12.017

Bakhterev V.V. (2021) Dunites and clinopyroxenites from the Kytlymsky hyperbasite massif. Results of the study of high-temperature electrical conductivity. *Ural Geophys. Bull.*, **1**(43), 21-26. (In Russ.) https://doi.org/10.25698/UGV.2021.1.3.21

Burns R.G. (1993) Mineralogical applications of crystal field theory (2nd Ed). Cambridge: Cambridge University Press, 551 p. https://doi.org/10.1017/CBO9780511524899

Dai L., Hu H., Jiang J., Sun W., Li H., Wang M., Vallianatos F., Saltas V. (2020) An overview of the experimental studies on the electrical conductivity of major minerals in the upper mantle and transition zone. *Materials*, **13**(2), 408. https://doi.org/10.3390/ma13020408

Fullea J. (2017) On joint modelling of electrical conductivity and other geophysical and petrological observables to infer the structure of the lithosphere and underlying upper mantle. *Surv. Geophys.*, **38**, 963-1004. https://doi.org/10.1007/s10712-017-9432-4

Glover P.W.J. (2015) Geophysical properties of the near surface Earth: Electrical properties. *Treat. Geophys. (2nd Ed).* Vol. 11. Amsterdam: Elsevier, 89-137. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53802-4.00189-5

Han K., Yi L., Wang D. (2024) Thermal decomposition kinetics of clinochlore at high temperature and its implications. *Can. J. Mineral. Petrol.*, **62**(1), 107-116. https://doi.org/10.3749/2300033

Hassan M.A., Ahmad F., Abd El-Fattah Z.M. (2018) Novel identification of ultraviolet/visible Cr^{6+}/Cr^{3+} optical transitions in borate glasses *J. Alloys Comp.*, **750**, 320-327. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.351

Huebner J.S., Dillenburg R.G. (1995) Impedance spectra of hot, dry, silicate minerals and rock: Qualitative interpretation of spectra. *Amer. Miner.*, **80**(1), 46-64. https://doi.org/10.1016/10.2138/am-1995-1-206

Jones R.L., Thrall M., Henderson C.M.B. (2010) Complex impedance spectroscopy and ionic transport properties of natural leucite, $K_{0.90}Na_{0.08}[Al_{0.98}Si_{2.02}]O_6$, as a function of temperature and pressure. *Mineral. Mag.*, **74**(3), 507-519. https://doi.org/10.1007/10.1180/minmag.2010.074.3.507

Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. (1990) Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.*, **2**(3), 132-138. https://doi.org/10.1002/adma.19900020304

Izawa M.R.M., Cloutis E.A., Rhind T., Mertzman S.A., Poitras J., Applin D.M., Mann P. (2018) Spectral reflectance (0.35–2.5 μm) properties of garnets: Implications for remote sensing detection and characterization. *Icarus*, **300**, 392-410. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.09.005

Karato S., Duojun W. (2013) Electrical conductivity of minerals and rocks. *Phys. Chem. Deep Earth.* U. S., John Wiley & Sons, 145-182.

Kubelka P., Munk F. (1931) Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Z. Tech. Phys*., **12**, 593-601.

Kuganathan N., Ganeshalingam S., Chroneos A. (2020) Defect, transport, and dopant properties of andradite garnet $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$. *AIP Advances*, **10**, 075004. https://doi.org/10.1063/5.0012594

Mizuno S., Yao H. (2021) On the electronic transitions of α-Fe_2O_3 hematite nanoparticles with different size and morphology: Analysis by simultaneous deconvolution of UV–vis absorption and MCD spectra. *J. Magn. Magn. Mater.*, **517**, 167389. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167389

Naif S., Selway K., Murphy B.S., Egbert G., Pommier A. (2021) Electrical conductivity of the lithosphere-asthenosphere system. *Phys. Earth Planet. Int.*, **313**, 106661. https://doi.org/10.1016/j.pepi.2021.106661

Palke A. (2017) Heat treatment of gem quality andradite (var. demantoid): Is intervalence charge transfer necessary for brown coloration in andradite? *Geolog. Soc. Amer. Abstr. Progr.* Washington, USA. https://doi.org/10.1130/abs/2017AM-294617

Parkhomenko E.I. (1965) Electrical properties of rocks. Moscow, Nauka Publ., 164 p. (In Russ.)

Parkhomenko E.I. (1984) Electrical properties of minerals and rocks at high pressures and temperatures. Diss. … Doctor of Physical and Mathematical Sciences. Moscow, Institute of Physics of the Earth named after O.Yu. Schmidt, 420 p. (In Russ.)

Qian Y., Shen Y., Sun F., Chen J., Tang M., Chen F., Chen Y., Sun Y., Shen H. (2024) Improving the UV transmittance of synthetic quartz through defect repair methods. *J. Non-Cryst. Solids*, **635**, 123019. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2024.123019

Roberts J.J., Tyburczy J.A. (1993) Impedance spectroscopy of single and polycrystalline olivine: Evidence for grain boundary transport. *Phys. Chem. Miner.*, **20**, 19-26. https://doi.org/10.1007/BF00202246

Scheetz B.E., White W.B. (1972) Synthesis and optical absorption spectra of Cr^{2+}-containing orthosilicates. *Contrib. Miner. Petrol.*, **37**, 221-227 https://doi.org/10.1007/BF00373070

Schlechter E., Stalder R., Behrens H. (2012) Electrical conductivity of H-bearing orthopyroxene single crystals measured with impedance spectroscopy. *Phys. Chem. Miner.*, **39**, 531-541. https://doi.org/10.1007/s00269-012-0509-9

Stockton C.M., Manson D.V. (1983) Gem Andradite Garnets. *Gems & Gemology*, **19**, 202-208. https://doi.org/10.5741/GEMS.19.4.202

Sun W., Dai L., Li H., Hu H., Jiang J., Liu C. (2019) Experimental study on the electrical properties of carbonaceous slate: A special natural rock with unusually high conductivity at high temperatures and pressures. *High Temp.-High Pres.*, **48**, 439-454. https://doi.org/10.32908/hthp.v48.749

Torrent J., Vidal B. (2002) Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides. *Encycl. Surface Colloid Sci.* Vol. 1. N. Y.-Basel, Marcel Dekker Inc., 1438-1446.

Wang Y., Sun Q., Duan D, Bao X., Liu X. (2019) The study of crystal structure on grossular–andradite solid solution. *Minerals*, **9**(11), 691. https://doi.org/10.3390/min9110691

Yang X. (2011) Origin of high electrical conductivity in the lower continental crust: A review. *Surv. Geophys.*, **32**, 875-903. https://doi.org/10.1007/10.1007/s10712-011-9145-z

Yoshino T. (2019) Electrical properties of rocks. *Encycl. Solid Earth Geophys*. Cham, Springer, 1–7. https://doi.org/10.1007/978-3-030-10475-7_45-1

Yue Y., Dzięgielewska A., Hull S., Krok F., Whiteley R.M., Toms H., Malys M., Zhang M., Abrahams H.Y. (2022) Local structure in a tetravalent-substituent BIMEVOX system: BIGEVOX. *J. Mater. Chem. A*, **10**, 3793-3807. https://doi.org/10.1039/D1TA07547K

Zhang L. (2017) A review of recent developments in the study of regional lithospheric electrical structure of the Asian continent. *Surv. Geophys.*, **38**, 1043-1096. https://doi.org/10.1007/s10712-017-9424-4

Zhu M., Xie H., Guo J., Bai W., Xu Z. (2001) Impedance spectroscopy analysis on electrical properties of serpentine at high pressure and high temperature. *Sci. China Ser. D-Earth Sci.*, **44**(4), 336-345. https://doi.org/10.1007/BF02907104

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 549.6, 54.03 DOI: 10.24930/1681-9004-2025-25-2-295-308

Импедансная высокотемпературная спектроскопия как метод фиксации начальных стадий фазовых превращений минералов (на примере альмандина из Верхоловской гранатовой копи, Средний Урал)

И. А. Желуницын[1], З. А. Михайловская[1, 2], С. Л. Вотяков[2]

[1]*Институт геологи и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО РАН, 620110, г. Екатеринбург, ул. Академика Вонсовского, 15, e-mail: zhelunitsyn@igg.uran.ru*
[2]*Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, 620075, г. Екатеринбург, пр-т Ленина, 51*

Поступила в редакцию 23.01.2025 г., принята к печати 04.03.2025 г.

Объект исследования и методы. Методом импедансной высокотемпературной спектроскопии в режиме нагрева-охлаждения при температурах 200–900°C и частот 1–10^6 Гц с использованием электродов из платины и кобальтита лантана-стронция изучены электрические характеристики природного образца альмандина из Верхоловской гранатовой копи (Средний Урал, Россия). Полученные результаты интерпретированы в сопоставлении с термогравиметрическими и рентгеноструктурными данными, а также данными диффузионного светорассеяния порошков альмандина в исходном состоянии, после отжига при 750°C и модельного синтетического оксида железа Fe_2O_3. *Результаты.* В режиме охлаждения наблюдается прямолинейная зависимость с изломом в области температур 600–625°C с характерными энергиями активациями E_a 0.58 и 0.81 эВ для низкотемпературной (200–625°C) и высокотемпературной (625–900°C) областей, соответственно. В цикле нагрева-охлаждения на зависимости фиксируется аномалия при 750°C, в результате которой с ростом температуры сопротивление образца не меняется либо меняется незначительно. Анализ данных импедансной спектроскопии позволил зафиксировать начало разложения образца альмандина уже при 750°C; ранее об изменении фазового состава при данной температуре не сообщалось. Начальная стадия деструкции альмандина сопровождается выделением на его поверхности наноразмерных частиц оксида железа Fe_2O_3, что подтверждено данными диффузного рассеяния света. Традиционные методы фиксации изменения фазового состава (ТГ-ДТА и рентгенофазовый анализ) указывают на появление фазы Fe_2O_3 только при температурах выше 750°C, что может быть связано с их недостаточной чувствительностью и/или специфической морфологией выделяющейся фазы Fe_2O_3. *Выводы.* Влияние малых изменений фазового состава соединений (начальных стадий фазовых превращений) открывает перспективы использования импедансной спектроскопии для фиксации и изучения начальных стадий температурного разложения минералов и синтетических материалов.

Ключевые слова: *альмандин, импедансная спектроскопия, температурная устойчивость, термогравиметрия, диффузное рассеяние*

Источник финансирования

Работа выполнена в ЦКП "Геоаналитик" ИГГ УрО РАН в рамках тем №№ 123011800012-9 и 124020300057-6 государственного задания ИГГ УрО РАН

High-temperature impedance spectroscopy as a technique for monitoring the initial stages of phase transformations in minerals (exemplified by almandine from the Verkholovskaya garnet mine, Middle Urals)

Ivan A. Zhelunitsyn[1], Zoya A. Mikhaylovskaya[1, 2], Sergey L. Votyakov[2]

[1]*A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS, 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110, Russia, e-mail: zhelunitsyn@igg.uran.ru*
[2]*Ural Federal University named after the First President of Russia B.N. Yeltsin, 51 Lenin av., Ekaterinburg 620075, Russia*

Received 23.01.2025, accepted 04.03.2025

Для цитирования: Желуницын И.А., Михайловская З.А., Вотяков С.Л. (2025) Импедансная высокотемпературная спектроскопия как метод фиксации начальных стадий фазовых превращений минералов (на примере альмандина из Верхоловской гранатовой копи, Средний Урал). *Литосфера*, **25**(2), 295-308. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-295-308. EDN: YWMLUH

For citation: Zhelunitsyn I.A., Mikhaylovskaya Z.A., Votyakov S.L. (2025) High-temperature impedance spectroscopy as a technique for monitoring the initial stages of phase transformations in minerals (exemplified by almandine from the Verkholovskaya garnet mine, Middle Urals). *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 295-308. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-295-308. EDN: YWMLUH

© И.А. Желуницын, З.А. Михайловская, С.Л. Вотяков, 2025

Research subject and Methods. The electrical characteristics of an almandine sample from the Verkholovskaya garnet mine (Middle Urals, Russia) were studied using high-temperature impedance spectroscopy in both heating and cooling modes, over a temperature range of 200–900°C and a frequency range of 1–10^6 Hz. For this method, electrodes made of platinum and lanthanum-strontium cobaltite were employed. The results were interpreted in combination with thermogravimetric data, X-ray diffraction XRD analyses and diffuse light scattering measurements for almandine powders in their initial state, after annealing at 750°C and for model synthetic iron oxide Fe_2O_3. *Results.* In the cooling mode, a linear dependence was observed with a break in the temperature range of 600–625°C with characteristic activation energies E_a 0.58 и 0.81 eV in the low-temperature (200–625°C) and high-temperature (625–900°C) regions, respectively. During the heating-cooling cycle an anomaly was noted at 750°C, where the sample's resistance remained constant or changed insignificantly with increasing temperature. Analysis of impedance spectroscopy data revealed the onset of decomposition of the almandine sample already at 750°C. Previously, no changes in phase composition had been reported at this temperature. The initial stage of almandine destruction is accompanied by the formation of nanosized particles of iron oxide Fe_2O_3 on its surface, which was confirmed by diffuse light scattering data. Traditional methods of detecting changes in phase composition (TG-DTA and X-ray phase analysis) indicate the appearance of the Fe_2O_3 phase only at temperatures above 750°C. This may be associated with their insufficient sensitivity and/or the specific morphology of the released Fe_2O_3 phase. *Conclusions.* The impact of minor changes in the phase composition of compounds (initial stages of phase transformations) highlights the potential of impedance spectroscopy as a valuable tool for recording and investigating the early stages of thermal decomposition of both minerals and synthetic materials.

Keywords: *almandine, impedance spectroscopy, temperature resistance, thermogravimetry, diffuse light scattering*

Funding information

The work was carried out in the Common Use Center "Geoanalitik", within the framework of the program No. 123011800012–9 and 124020300057–6 of the Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS

Acknowledgements

The authors are grateful to V.G. Petrishcheva for obtaining and interpreting the TG-DTA experiments, to T.Ya. Gulyaeva and O.V. Galakhova for obtaining and interpreting the XRD data.

ВВЕДЕНИЕ

Важный аспект изучения минеральных равновесий и реконструкции условий кристаллизации и эволюции минералов и синтетических материалов – анализ их фазовых превращений; это направление исследований для природных гранатов остается актуальным и сегодня, поскольку данные минералы стабильны в широком диапазоне pT-условий, что предполагает их распространенность в области от нижней части земной коры до мантии. Как правило, теоретические представления о температурных, барических и концентрационных диапазонах устойчивости различных фаз описываются методами физико-химического моделирования (Салихов и др., 2001; Ощепкова и др., 2020). Для получения экспериментальных данных по фазовому составу минеральных образований и синтетичесикх соединений традиционно используются дифракционные методы *in situ* или из "закаленных" состояний. Для фиксации фазовых изменений минералов и материалов также широко применяется термогравиметрия, колориметрия, термический анализ, мессбауэровская, рамановская, ИК-спектроскопия, а также разнообразные микроскопические методы (Иванова и др., 1974; Barcova et al., 2001; Aparicio et al., 2012). В материаловедческих исследованиях достаточно широко распространено использование магнитных, тепло- и электропроводящих характеристик как маркеров разложения фаз. Среди указанных "нетрадиционных" наиболее доступным методом является аттестация электропроводящих свойств образцов в варианте импедансной высокотемпературной спектроскопии, как наиболее информативной методики, учитывающей различные вклады в проводящие и диэлектрические свойства материалов (Roberts, Tuburczy, 1993; Huebner, Dillenburg, 1995).

В работах 1970–1980 гг. (см. например, (Пархоменко, 1984)) выполнен детальный анализ электропроводящих характеристик природных гранатов, в том числе железосодержащих; установлено, что проводимость последних главным образом связана с катионами Fe^{2+} и Fe^{3+}. С использованием постояннотоковой методики в режимах нагрева-охлаждения от 200 до 1000°C образцы пиропа и альмандина изучены в работе (Lastovickova, 1982); показано, что кривые Аррениуса для пиропа одинаковы в обоих режимах; напротив, для альмандина они существенно различны, причем даже при высоких температурах стационарное (равновесное) значение проводимости достигается только после длительной (не менее 4 часов) выдержки образцов. При многократных циклах нагрева-охлаждения температурные зависимости электропроводности при охлаждении практически совпадают, в то время как при нагреве они различны по форме, и значения электропроводности при нагреве систематически более высокие. Заметим, что значимых структурных преобразований минерала по данным

рентгенофазового анализа до температур в 800°C не происходит; они возможны только при 800–1000°C; по термогравиметрическим данным разложение минерала с образованием магнетита и гематита происходит при 900–980°C (Иванова и др., 1974). Таким образом вопрос о причинах различия кривых электропроводности при нагреве-охлаждении в области до температур в 900°C остается открытым; нельзя исключить процесс окисления железа при этих и более низких температурах и влияния изменения соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+} на проводимость альмандина.

Исследования электропроводности природных и синтетических образцов пиропа и альмандина продолжаются в последние годы (Romano et al., 2006; Dai et al., 2013, 2020); изучено влияние на электрический сигнал давления, температуры и содержания воды; установлено, что проводимость синтетических и природных альмандин-содержащих минералов выше по сравнению с пироповыми гранатами; показано, что наряду с давлением и температурой на значение электропроводности влияет и активность кислорода. Тем не менее вопрос интерпретации “аномальных” изменений электропроводности альмандина в режиме нагрева-охлаждения в области 600–1000°C, поднятый в цитированных выше ранних публикациях 1970–1980 гг., подробно не изучался и остается открытым.

Цель работы – изучение фазовых превращений минерала альмандина по данным высокотемпературной импедансной спектроскопии, сопоставительный анализ с термогравиметрическими и рентгеноструктурными данными, а также данными диффузионного светорассеяния (на примере пробы из Верхоловской гранатовой копи, Средний Урал). Использованные аналитические методики описаны в работе авторов в настоящем спецвыпуске (Желуницын и др., 2025). Исследованы кристаллы альмандина размером порядка 10 × 8 × 6 мм^3.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Химический и фазовый состав. Основные примеси в исследованном альмандине – Ca, Mg, Mn: по данным рентгено-флюоресцентного анализа (спектрометр EDX-8000), усредненным для серии экспериментальных точек в области 1 × 1 мм^2 кристалла, кристаллохимическая формула минерала имеет вид $Fe_{1.81}Ca_{0.32}Mg_{0.28}Al_{2.15}Si_{2.96}O_{12}$ (расчет с учетом степени окисления железа +2 и O = 12).

На рис. 1 представлены порошковые дифрактограммы образцов альмандина в исходном состоянии и после отжига при 750 и 900°C. Видно, что основной фазой является гранат, при этом фиксируется примесь кварца (до ~25%); в исходном альмандине наблюдаются следы железоалюминиевого силиката-гидроксогидрата (PDF #00-053-0844), а в образце после отжига при 750°C – достаточно слабые рефлексы, которые могут быть отнесены к фазе Fe_2O_3. В альмандине после отжига при 900°C фиксируется присутствие фаз гематита и алюмосиликатов муллита и сильманита.

Заметим, что ранее (Barkova et al., 2001) по данным мессбауэровской спектроскопии было зафиксировано разложение альмандина в области 750°C; выделяющийся при этом оксид железа представлял из себя наночастицы различных кристаллических форм, распределенных по поверхности зерен. Представляется, что малый размер зерен и их равномерное распределение по образцу альмандина на начальных стадиях фазовых преобразований затрудняет обнаружение фазы оксида железа методом рентгенофазового анализа.

Термогравиметрический анализ. ТГ-ДТА измерения получены в трех (I–III) циклах нагрев-охлаждение. На рис. 2а представлены данные ТГ-ДТА для цикла I нагрева и охлаждения. Общее изменение массы образца не превышает 0.5%. Низкотемпературный пик на кривой ДТГ в области 200°C вероятно связан с потерей адсорбированной воды. Последующее снижение массы происходит вплоть до температуры порядка 810°C, и может быть связано с потерей кристаллической воды и/или разложением фаз с выделением легколетучих компонентов. Затем наблюдается небольшой рост, вероятно вызванный частичным окислением альмандина в результате его разложения. При охлаждении образца не наблюдается каких-либо изменений массы. Эффект роста массы выше 810°C воспроизводим во всех трех циклах (на рис. 2б представлены данные по изменению массы в каждом из них).

Как отмечалось выше по данным мессбауэровской спектроскопии было зафиксировано разложение альмандина в области 750°C (Barkova et al., 2001). Напротив, по данным ТГ-ДТА согласно (Иванова и др., 1974) разложение альмандина с выделением оксидов железа наблюдается только при температурах в 900–920°C, а отжиг при 750°C не вызывает значимого увеличения массы образца вследствие его окисление с образованием гематита. Исследование термических эффектов методом ДСК также не зафиксировало каких-либо эффектов, связанных с фазовыми превращениями в температурной области при 750°C (Aparicio et al., 2012). Малое содержание примесной фазы оксидов железа и незначительный температурный эффект ее образования, по-видимому, не позволяют зафиксировать ее образование методами ДСК и ДТА.

Диффузное рассеяние. На рис. 3 представлены спектры диффузионного рассеяния порошков альмандина в исходном состоянии, а также после отжига при 750°C в течение 8 ч и синтетического оксида железа Fe_2O_3 (ч.д.а., “Реахим”); последний – с целью сопоставительного анализа. Исследование влияния отжига при температуре в 750°C было проведено нами, следуя работе (Barkova et al., 2001),

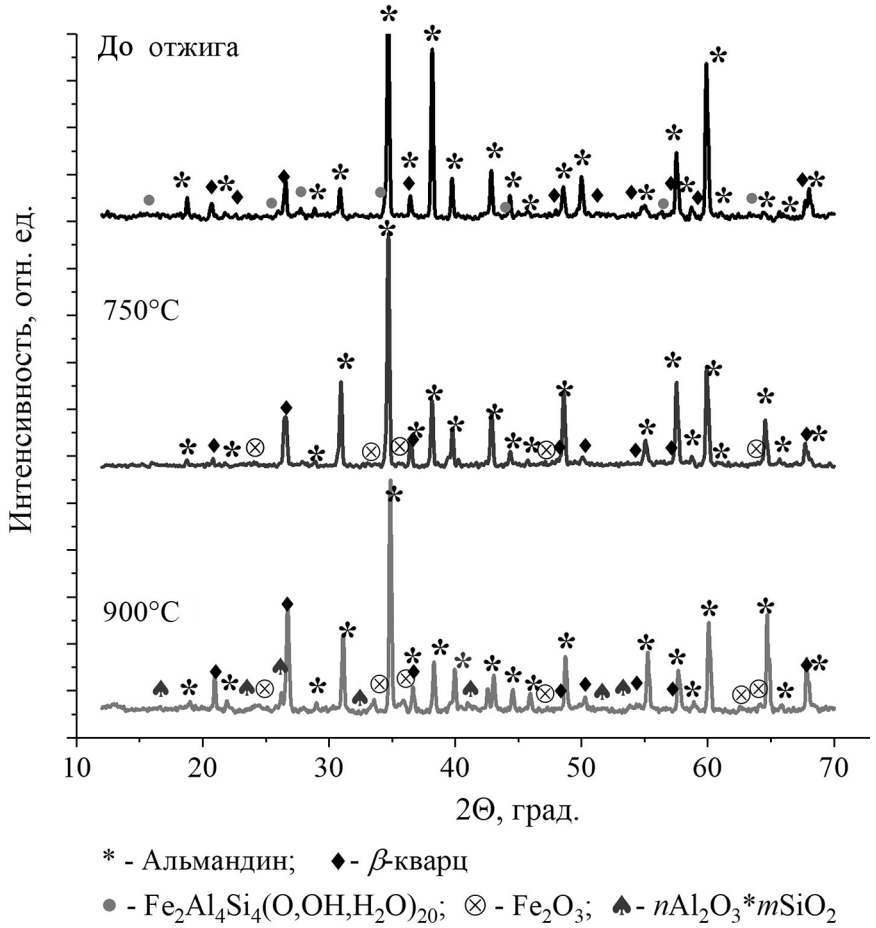

Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы образцов альмандина в исходном состоянии и после отжига при 750 и 900°C.

Fig. 1. XPRD data for almandine samples (before calcination, after calcination at 750 and 900°C).

с целью проверки гипотезы, что уже начиная с данной температуры возможно выделение на поверхности зерен альмандина наноразмерных частиц оксидов железа. Отметим, что метод диффузного рассеяния позволяет фиксировать на зернах основной фазы в том числе и наноразмерные покрытия (Morales et al., 2007; Lassoued et al., 2017).

Полученный нами спектр порошка синтетического оксида железа Fe_2O_3 (см. рис. 3) согласуется с литературными данными (Townsend et al., 2011; Muzino, Yao, 2021); при этом на спектре присутствуют очень слабые линии, характерные для ионов Fe^{2+}, что может быть связано с исходной чистотой не отожженного на воздухе реактива. Спектры альмандина до и после отжига также типичны для гранатов группы пиропа-альмандина (Izawa et al., 2018): на них фиксируется ряд плохо разрешенных полос поглощения, связанных с ионами Fe^{2+} и Fe^{3+}. Заметим, что, согласно теории Кубелки-Мунка, простое суммирование спектров отражения/рассеяния отдельных фаз для многофазных образцов не допускается. Последнее обстоятельство не позволяет делать выводы о точном положении максимумов полос поглощения на полученных спектрах отожженного альмандина, возможно содержащего и примесные фазы. При этом известно (Torrent, Vidal, 2002), что для анализа смесей, включающих разнообразные оксиды железа, эффективно использование “производной спектроскопии”, основанной на сравнении вторых производных функции Кубелки-Мунка для рассматриваемых смесей. При этом полосы поглощения смесей приходятся на локальные минимумы вычисленных вторых производных, а соответствующие функции многофазных смесей удовлетворительно отвечают условиям аддитивности.

На рис. 4 представлены вторые производные функции Кубелки-Мунка для порошков альмандина в исходном состоянии, а также после отжига при 750°C и синтетического оксида железа Fe_2O_3, где стрелками обозначены основные полосы поглощения соединений. Максимумы полос, в целом, со-

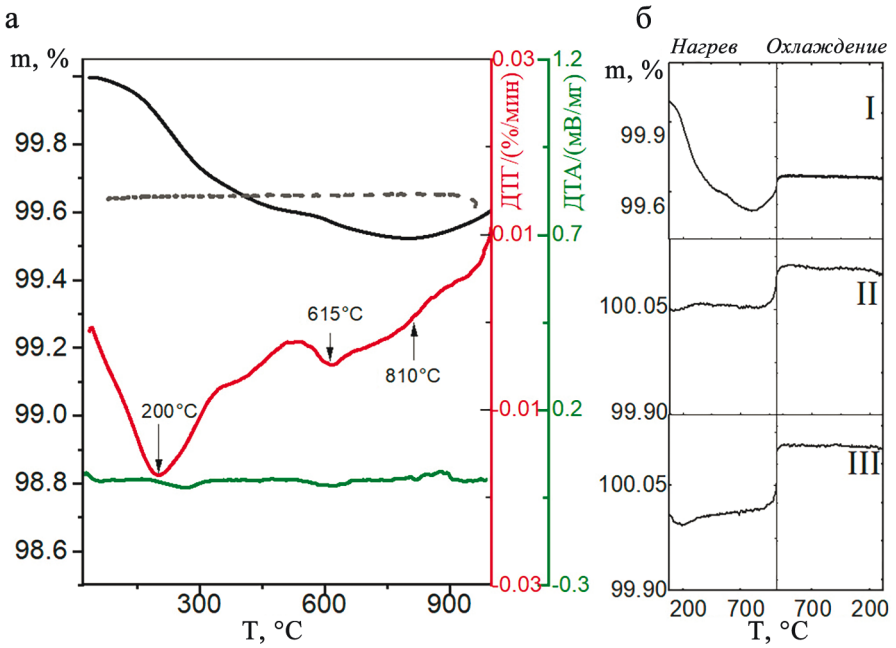

Рис. 2. ТГ-ДТА данные для цикла I нагрева – охлаждения образца альмандина (а); изменение массы образца альмандина в каждом из трех (I–III) циклов (б).

Fig. 2. TG-DTA curves for first cycle of heating-cooling of almandine sample (a); TG curves for three cycles of heating-cooling of almandine sample (б).

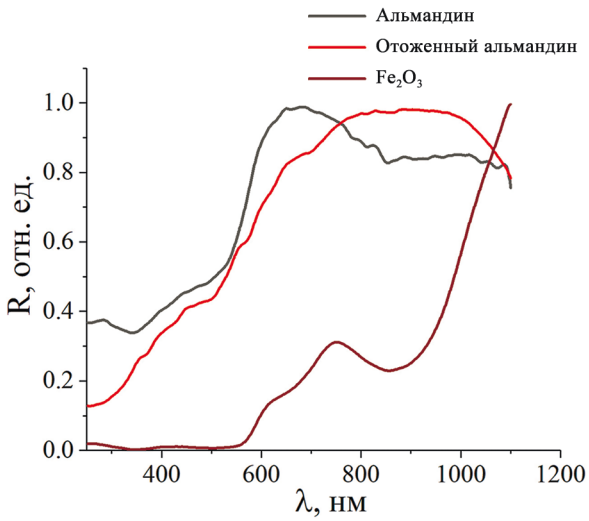

Рис. 3. Спектры диффузного отражения порошков альмандина в исходном состоянии, после отжига при 750°C и синтетического оксида железа Fe_2O_3.

Fig. 3. Diffuse scatering spectra of almandine, calcinated at 750°C almandine and Fe_2O_3 powders.

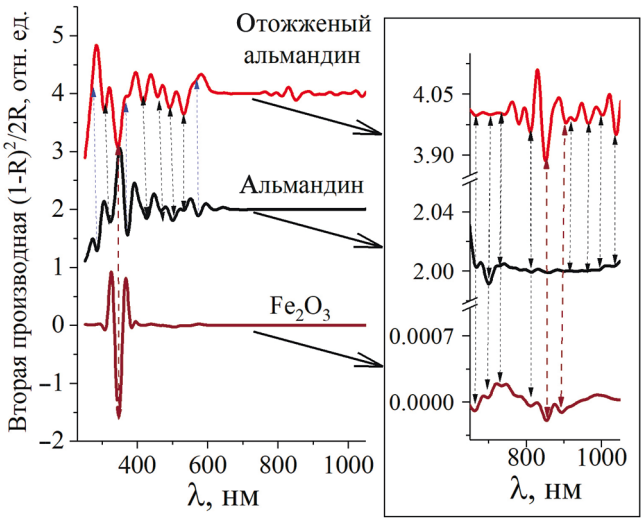

Рис. 4. Вторые производные функции Кубелки-Мунка, отнормированные и сдвинутые по оси ОУ, для порошков альмандина в исходном состоянии, после отжига при 750°C и синтетического оксида железа Fe_2O_3.

Стрелки – полосы поглощения; вставка – увеличенный фрагмент спектра в диапазоне 650–1050 нм.

Fig. 4. The second derivatives of the Kubelka-Munch function (normalized, shifted along the ordinate) for almandine powders, calcinated almandine, and synthetic Fe_2O_3.

The arrows show the absorption bands, and the inset shows an enlarged fragment of the spectrum in the 650–1050 nm range.

гласуются с литературными данными (табл. 1); при этом их однозначное сопоставление с электронными переходами затруднительно вследствие значимого влияния локальной структуры, в результате чего возможны значительные (до десятков нм) сдвиги положения их максимумов (Torrent, Vidal,

Таблица 1. Полосы поглощения (нм) в спектрах диффузного отражения порошков альмандина в исходном состоянии, после отжига при 750°C и синтетического оксида железа Fe_2O_3

Table 1. Absorption bands (nm) in the diffuse reflection spectra of almandine powders in the initial state, after annealing at 750°C and synthetic iron oxide Fe_2O_3

Альмандин, исходное состояние		Альмандин после отжига при 750°C		Синтетический оксид железа Fe_2O_3	
Полоса поглощения	Природа полосы	Полоса поглощения	Природа полосы	Полоса поглощения	Природа полосы
287, 322	МЛПЗ [I]	307	МЛПЗ [I]		
		346	Fe^{3+}_{VI} С-З [I]	346	Fe^{3+}_{VI} С-З [I]
372	Fe^{3+}_{VI} С-З [II]	372	Fe^{3+}_{VI} С-З [II]		
428	Fe^{2+}_{VIII} С-З [III]	417	Fe^{2+}_{VIII} С-З [III]	417 (слабый)	Fe^{2+}_{VIII} С-З [III]
468	Fe^{3+}_{VI} С-З [IV]	459	$Fe^{2+}_{VIII} + Fe^{3+}_{VI} \rightarrow Fe^{3+}_{VIII} + Fe^{2+}_{VI}$ ИВПЗ [V]	506 (слабый)	Fe^{2+}_{VIII} С-З [VI]
502, 539, 573	Fe^{2+}_{VIII} С-З [VI]	493, 532,566	Fe^{2+}_{VIII} С-З [III]	544	Fe^{3+}_{VI} С-З [I]
622	Fe^{3+}_{VI} С-З [IV]	780, 813	Fe^{3+}_{VI} С-З [IV]	670, 811	Fe^{3+}_{VI} С-З [IV]
669, 700	Fe^{2+}_{VIII} С-З [III]	850	Fe^{2+}_{VIII} С-З [III]	856, 895 (слабые)	Fe^{2+}_{VIII} С-З [III]
1070	Fe^{2+}_{VI} С-З [VI]	1041 (слабые)	Fe^{2+}_{VI} С-З [VI]		

Примечание. С-З – спин-запрещенный переход (с изменением полного спина); ИВПЗ – интровалентный переход с переносом заряда; МЛПЗ – металл (Fe)-лигандные (O) переходы с переносом заряда; I – согласно (Mizuno, Yao, 2021), II – (Burns, 1993), III – (Izawa et al., 2018), IV – (Manning, 1967), V – (Taran et al., 2007), VI – (Keppler, McCammon, 1996).

Note. С-З – spin-forbidden transition (with a change in the total spin); ИВПЗ – intravalence transition with charge transfer; МЛПЗ – metal (Fe)-ligand (O) charge transfer transitions; I – according to (Mizuno, Yao, 2021), II – (Burns, 1993), III – (Izawa et al., 2018), IV – (Manning, 1967), V – (Taran et al., 2007), VI – (Keppler, McCammon, 1996).

2002). Установлено, что после отжига исследованного альмандина, с одной стороны, происходит общий сдвиг линий поглощения и изменение их интенсивностей, что может быть связано с упомянутыми локальными структурными перестройками, вероятно, происходящими вблизи точки разложения вещества (см. табл. 1, рис. 4), а также с изменением общего валентного состояния железа (соотношения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+}). С другой стороны, в спектре отожженного образца появляется довольно интенсивная линия поглощения с максимумом в области ~346 нм, характерная именно для оксида железа Fe_2O_3. Таким образом, спектры диффузионного рассеяния свидетельствуют об явном изменении фазового состава на поверхности зерен ниже температуры в 900°C, обозначенной в литературе (Иванова и др., 1974), а также ниже температуры в 810°C, установленной нами по ТГ-ДТА данным. Фаза, выделяющаяся в малых количествах при 750°C в исследованном нами альмандине, по-видимому, представляет из себя оксид железа.

Импедансная спектроскопия. Спектры импеданса альмандина, полученные в диапазоне 200–900°C и частотах 1–10^6 Гц при использовании платиновых и сложнооксидных электродов, в значительной степени подобны по виду: во всем температурном диапазоне годографы представляют собой сочетание двух деформированных полукругов. В области низких температур, при высоких частотах можно зафиксировать первый полукруг, отсекающий ненулевое значение на действительной оси комплексных координат (рис. 5а). В области высоких температур соответствующая отсечка локализуется вблизи нулевого значения. В низкочастотной области во всем температурном диапазоне присутствует второй деформированный полукруг, соответствующий электродному процессу. Каждый полукруг соответствует параллельному соединению резистора и конденсатора (Huebher, Dillenburg, 1995), в котором емкостная составляющая порядка 10^{-11} Ф для первого высокочастотного полукруга, и 10^{-6} Ф для низкочастотного полукруга. Обобщенная эквивалентная схема представлена на рис. 5б, где для учета искажений полукругов вместо конденсаторов использованы элементы постоянной фазы (CPE), имеющие аналогичные емкостные характеристики. Представленная схема содержит два R-CPE компонента (параллельное соединение) и резистор R_0, отражающий значение левой отсечки первого полукруга (в области высоких температур $0 < R_0 < R1$, точное значение определить не всегда возможна из-за частотных ограничений прибора). Емкостные составляющие элементов CPE_1 и CPE_2 (см. рис. 5б, в) показывают, что соответствующие ненулевые сопротивления R_0 и R_1 относятся к внутризеренному и зернограничному сопротивлению (в области высоких температур разделение внутрезеренной и зернограничной проводимости невозможно), а R_2 – к сопротивлению электродного

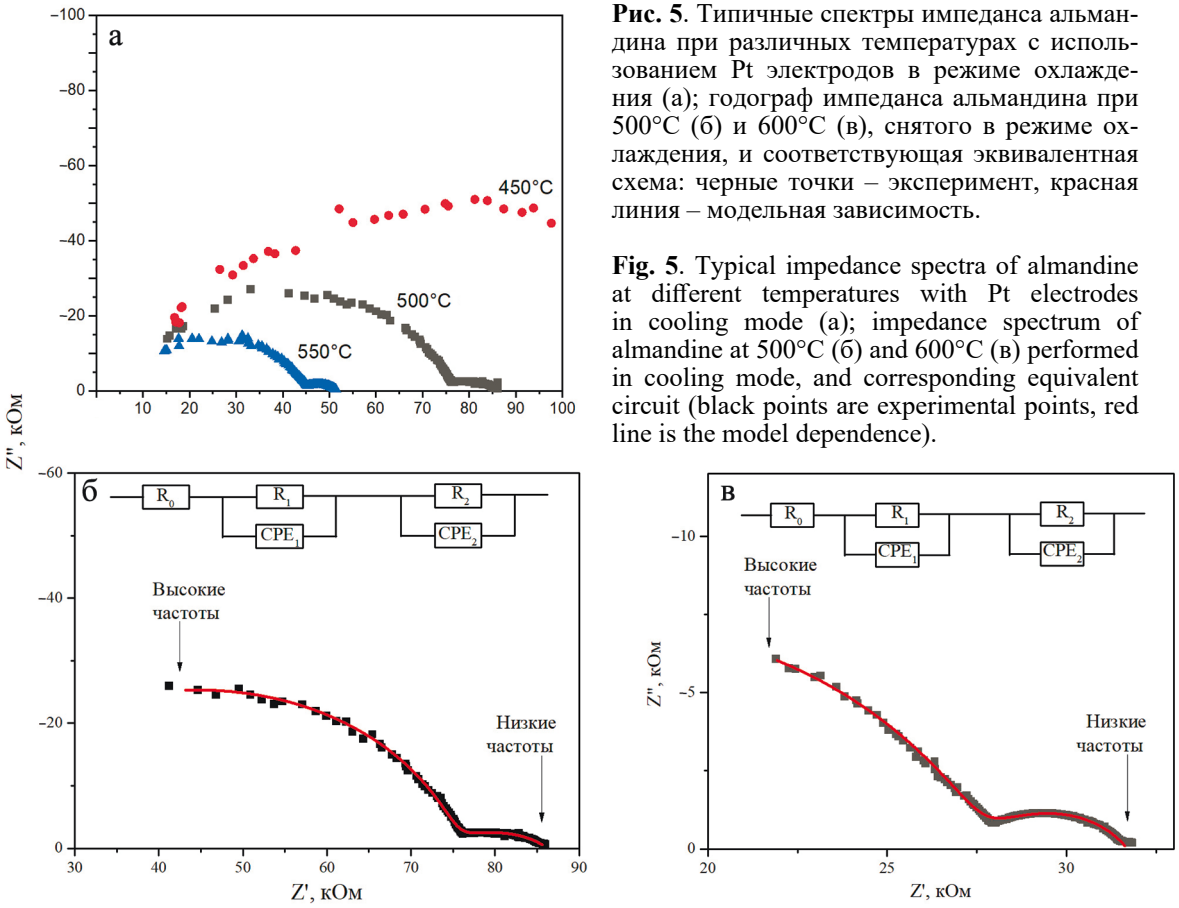

Рис. 5. Типичные спектры импеданса альмандина при различных температурах с использованием Pt электродов в режиме охлаждения (а); годограф импеданса альмандина при 500°C (б) и 600°C (в), снятого в режиме охлаждения, и соответствующая эквивалентная схема: черные точки – эксперимент, красная линия – модельная зависимость.

Fig. 5. Typical impedance spectra of almandine at different temperatures with Pt electrodes in cooling mode (a); impedance spectrum of almandine at 500°C (б) and 600°C (в) performed in cooling mode, and corresponding equivalent circuit (black points are experimental points, red line is the model dependence).

процесса, что характерно для смешанных проводников (Irvine et al., 1990). Общее сопротивление образца при этом рассчитывается как сумма R_0 и R_1 эквивалентной схемы и соответствует правой отсечке низкочастотного полукруга на действительной оси комплексной плоскости. По значениям общего сопротивления с учетом геометрических размеров образца были рассчитаны значения удельной электропроводности и построены Аррениусовские зависимости (рис. 6).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 6а представлена Аррениусовская зависимость проводимости альмандина, полученная в режиме охлаждения с Pt электродами. Специфика последних, а также условия эксперимента в режиме охлаждения приводят к тому, что термическая “история” образцов достаточно усложнена: при нанесении Pt электродов образец отжигается при 600°C, а перед самим измерением электропроводящих характеристик довольно быстро нагревается от комнатной температуры до начальной точки измерений в 900°C. Таким образом, измерение с Pt электродами отражает свойства основной фазы – альмандина в присутствии незначительного количества только стабильных примесных фаз кварца, гематита и алюмосиликатов – муллита и сильманита. Из рис. 6а видно, что проводимость с ростом температуры увеличивается; зависимости удовлетворительно аппроксимируются линейными функциями, причем наблюдается излом в области температур 600–625°C. Наклон прямых позволяет оценить энергии активации процесса электропроводимости E_a: для низкотемпературной (200–625°C) области $E_a^{200-625} = 0.58$ эВ, а для высокотемпературной (625–900°C) – $E_a^{625-900} = 0.81$ эВ. Ранее исследование проводимости альмандин-содержащих гранатов проводились в более узком диапазоне температур (Romano et al., 2006; Dai et al., 2013), вследствие чего зафиксированный нами излом авторами цитированных работ не наблюдался. Причина установленного нами излома на зависимости проводимости альмандина может быть связана со сменой механизма проводимости, в частности, с изменением соотношения вкладов ионной и электронной компонент. Так, при температурах 200–625°C электронный вклад может быть значим за счет высокой концентрации ионов Fe^{2+}. Согласно по работе (Пархоменко, 1984) железо играет важную роль в проводимости гранатов и изменение соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+}может существенно влиять на конечное значение сопротивления образца. Кроме того, при понижении температуры для ионного проводника воз-

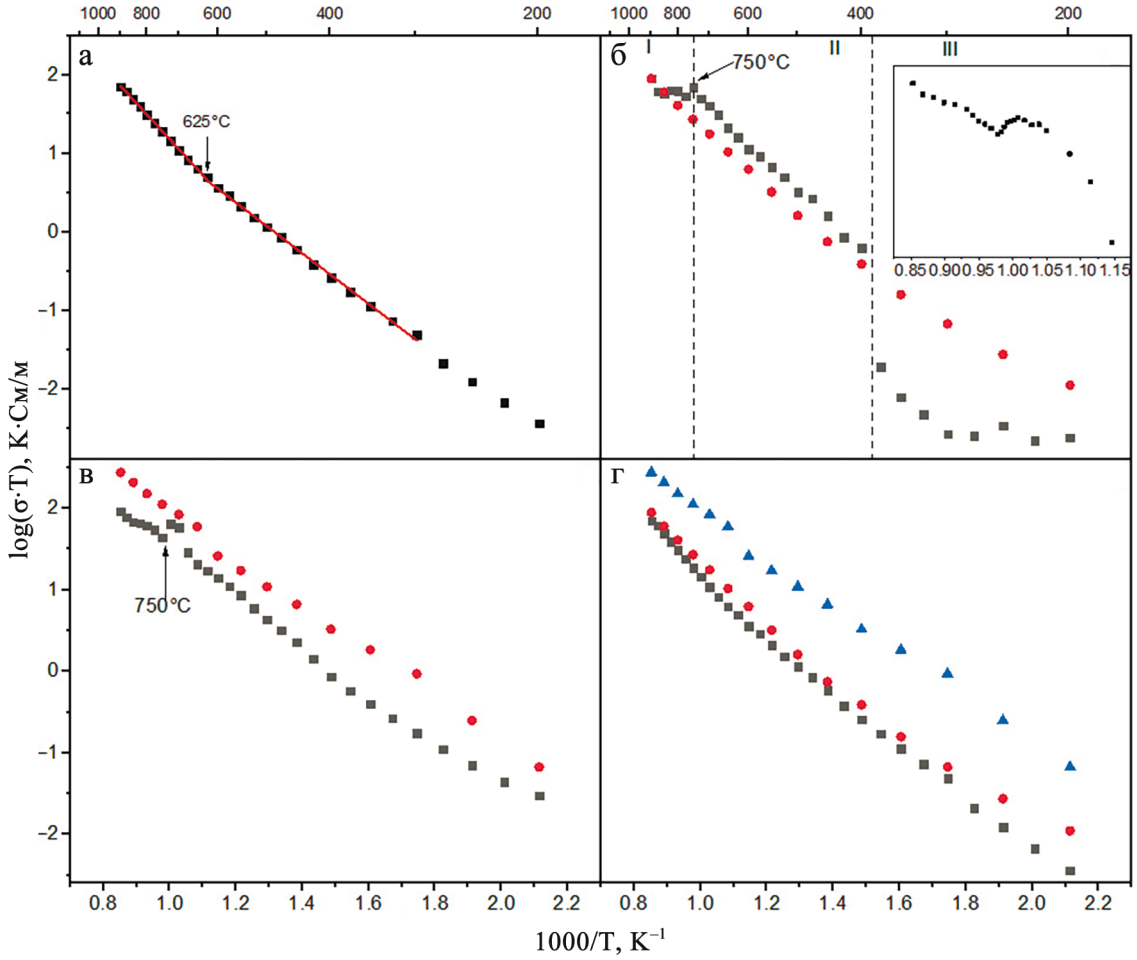

Рис. 6. Аррениусовские зависимости электропроводности образцов альмандина, снятые при различных условиях.

а – Pt электроды, режим охлаждения (красные линии – аппроксимации линейных участков для определения энергии активации проводимости); б – LSC05 электроды, режим нагрев-охлаждения, цикл 1 (черные и красные точки, соответственно; врезка – область температур 680–900°C с “шагом” 5–10°C); в – LSC05 электроды, режим нагрев-охлаждения, цикл 2 (черные и красные точки, соответственно); г – сравнение кривых охлаждения, снятых с Pt электродами (черные точки), с LSC05 электродами в 1 (красные точки) и 2 цикле (синие точки).

Fig. 6. Arrhenius plot of the electrical conductivity of almandine samples taken under different conditions.

a – with Pt electrodes in cooling mode (red lines are approximations of linear sections of dependencies in order to determine the activation energy of conductivity); б – with LSC05 electrodes in heating-cooling mode, first cycle (black and red points, respectively; inset denotes temperature range 680–900°C with a “step” of 5–10°C); в – with LSC05 electrodes in heating-cooling mode, second cycle (black and red points, respectively); comparison of cooling curves taken with Pt electrodes (black points), г – with LSC05 electrodes in first (red points) and second cycles (blue points).

можна смена механизма образования ионных дефектов с собственной на примесную, что также вызывает повышение энергии активации E_a с ростом температуры (Gellings et al., 2019; Yoshino, 2019).

На рис. 6б представлена Аррениусовская зависимость проводимости альмандина, снятая в режиме нагрев-охлаждение с LSC05 электродами. Как показано ранее методами ТГ-ДТА, при нагреве образца до температуры порядка 610°C в нем происходят необратимые процессы дегидратации и разложения нестабильных низкотемпературных фаз (в том числе водосодержащих). В обычном режиме нагрева, при котором равновесие в каждой точке, как правило, достигается в течение 30–40 мин, на полученной Аррениусовской зависимости не наблюдалось очевидных тенденций к равновесию с увеличением температуры (см. рис. 6б, область III), а при увеличении времени выдержки при некоторой температуре значение электропроводности могло сильно меняться. Учитывая, что в данной области могут происходить кинетически затрудненные процессы и на установление равнове-

сия и стабилизацию фазового состава в данной точке может потребоваться довольно длительное время, эксперимент целесообразно проводить или в динамических условиях, без установления равновесия, что часто практиковалось ранее (Бахтерев, Кузнецов, 2012), или все-таки пытаться достигнуть равновесия, используя длительные выдержки. Нами предпринята попытка достижения равновесия при температуре 400°C при выдержке образца в течении 12 ч. В результате установлено, что происходит изменение значений проводимости примерно на полтора порядка (см. рис. 6б, граница между областями II и III). При дальнейшем нагреве существенных изменений проводимости в зависимости от времени выдержки не выявлено, т. е. при длительной выдержке уже при 400°C происходит разложение всех нестабильных низкотемпературных фаз и стабилизация фазового состава. Таким образом, до температуры порядка 750°C образец характеризуется прямолинейной зависимостью с E_a = = 0.79 эВ (см. рис. 6б, область II). При 750–900°C наблюдается область плато (см. рис. 6б, область I). При достижении 900°C нами была выполнена часовая выдержка с последующей съемкой в режиме охлаждения. При этом на Аррениусовской кривой не наблюдалось каких-либо значимых изменений. Температурные зависимости, полученные как на LSC05, так и на Pt электродах в режиме охлаждения, характеризуются наличием двух линейных участков и также претерпевает излом; энергии активации $E_a^{200-450} = 0.77$ и $E_a^{450-900} = 0.50$ эВ, полученные в экспериментах на LSC05 электродах, близки к таковым на Pt электродах. Близость значений энергии активации в экспериментах с разными электродами указывает на идентичную природу фиксируемых изменений. Различие температуры смены энергии активации от 450°C при использовании LSC05 электродов до 600°C для Pt может быть интерпретировано в рамках неоднородности изученных природных образцов (различиями их химического и фазового состава) и/или различиями соотношения ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} вследствие разной термической истории образцов.

Наибольший интерес представляет анализ поведение кривой Аррениуса при нагреве в области 750°C, когда на ней появляется плато. В нескольких циклах измерения плато наблюдалось нами в каждом цикле нагрева с кобальтитовыми и платиновыми электродами, в то время как при охлаждении оно отсутствовало. На рис. 6в для примера приведен второй цикл нагрева-охлаждения. Видно, что в отличие от первого цикла, зависимость при низких температурах монотонна и линейна, что ожидаемо для отожженного образца, не содержащего легкоудаляемые при низких температурах компоненты, но в области высоких температур поведение совершенно аналогично. Ранее на основании данных по диффузному рассеянию нами было предположено, что при 750°C выделяющаяся в малых количествах фаза представляет из себя наноразмерный оксид железа. Таким образом, разложение альмандина вероятно начинается ранее заявленных в литературе температур, но зафиксировано оно может быть далеко не всеми методами. Если рассматривать проводящие характеристики самостоятельной фазы Fe_2O_3, то на температурных кривых ее электропроводности можно обнаружить плато в данном диапазоне температур (Gardner et al., 1963). Если бы двухфазная система (альмандин + Fe_2O_3) была простой однородной смесью, то при учете малой доли Fe_2O_3 зависимость была бы близка в кривым неразложившегося альмандина независимо от режима съемки – нагрева или охлаждения. Однако в выполненных нами экспериментах аномалии возникают только при нагреве, причем выше температур разложения водо- и гидроксосодержащих фаз. Тонкое покрытие из полупроводника на основе оксида железа, образующееся на зернах альмандина, может образовывать относительно большой по протяженности (за счет малой толщины) электропроводящий кластер, что в итоге может приводить к существенным изменениям Аррениусовской кривой (в нашем случае – к появлению плато на температурной зависимости). В то же время неожиданное проявление характеристик фазы Fe_2O_3 на фоне фазы альмандина может быть объяснено в рамках перколяционного подхода, согласно которому примесная фаза при образовании сплошного кластера может кардинально менять электропроводящие свойства композиционной системы, и доминировать на фоне фазы матрицы (Gavarri 1999; Nan et al., 2010). При этом для наноразмерных включений перколяционный порог составляет доли процента, что вполне согласуется с концентрацией выделяющегося Fe_2O_3. При росте температуры выше 750°C должно наблюдаться увеличение зерен выделившейся фазы, ее рекристаллизация, локализация зерен оксидов железа (относительно крупные зерна будут успешно детектироваться традиционными методами), разрушение сплошного электропроводящего кластера железо-кислородной фазы и исчезновения перколяционного эффекта. Необходимо отметить, что образец альмандина имеет минимальные значения площади удельной поверхности, вследствие этого окисление внутренних областей будет лимитировано не только небольшой скоростью диффузии ионов кислорода, но и ограниченной адсорбцией газообразного кислорода, необходимого для реакции окисления. В итоге процесс образования новых зерен железо-кислородной фазы с ростом температуры выше 750°C может оказаться менее интенсивным, чем процессы рекристаллизации уже имеющихся зерен этой фазы. Такое соотношение скоростей процесса и может привести к разрушению упомянутого электропроводящего кластера. Вследствие этого электро-

проводность при измерении в режиме охлаждения при малом времени выдержки образца при высоких температурах будет определяться прежде всего фазой альмандина, а не примесных оксидов железа, так как железооксидный электропроводящий кластер будет или еще не сформирован, или уже разрушен. Таким образом, импедансные измерения в режиме охлаждения, проведенные без длительных выдержек на высоких температурах, будут адекватно описывать свойства фазы альмандина как в случае платиновых, так и сложнооксидных электродов, что подтверждает близость полученных кривых (см. рис. 6г).

Напротив, при длительной выдержке образца в верхней точке измерений при 900°C будет происходить уже заметное разложение альмандина. Нами был выполнен эксперимент, когда перед следующим измерением в режиме охлаждения образец был выдержан при 900°C в течении 12 ч; при этом установлено, что наблюдается сдвиг Аррениусовской кривой на 0.5–1.0 порядка вверх во всем рассматриваемом температурном диапазоне и снижение энергии активации (см. рис. 6г). Данная кривая отвечает электропроводящим характеристикам композита из менее проводящей фазы альмандина и более проводящей фазы гематита, и не может быть использована для характеризации фазы граната.

Для уточнения температуры фазового изменения альмандина был выполнен эксперимент с малым (5–10°C) шагом по температуре в области 680–900°C (см. рис. 6б, врезка). Видно, что выявленная нами аномалия проявляется повторно; причем при малом температурном шаге фиксируется увеличение сопротивления в области температур 730–735°C. На зависимости наблюдается некоторый “провал”, после которого с повышением температуры электропроводность опять начинает расти.

Как итог, описанные наблюдения позволяют сделать выводы о том, что импедансная спектроскопия может быть более чувствительной к относительно малым фазовым изменениям вещества по сравнению с ТГ-ДТА и рентгенофазовым анализом. Импедансный метод изучения фазовых превращений эффективен для определения температур начала фазовых изменений в случае, когда тепловой эффект реакции незначителен или количество продукта мало. Такой подход к изучению температурных воздействий на образец был реализован в ряде работ последних лет (Сорокин, 2009; Макарова и др., 2013; Ксенофонтов и др., 2018; Новикова и др., 2018), и представляет собой доступную, несложную в приборном обеспечении альтернативу иным высокотехнологичным методикам. В то же время показано, что методика измерений импеданса природных образцов не может быть унифицирована для разных классов объектов и требует “индивидуального подхода” и оптимизации условий измерения для различных семейств минералов.

ВЫВОДЫ

Получены спектры импеданса для природного образца альмандина из Верхоловской гранатовой копи (Средний Урал, Россия) в области температур 200–900°C и частот 1–10^6 Гц с использованием электродов из платины и кобальтита лантана-стронция, проявляющего свойства смешанного ионно-электронного проводника. Типичные значения значение электропроводности σ при температурах 300 и 800°C составляют 8.51×10^{-5} и 2.87×10^{-2} См/м, соответственно. Температурные зависимости проводимости образцов изучены в нескольких циклах нагрев-охлаждение; фиксируется влияние термической лабораторной истории образца на его электропроводность. Показано, что воспроизводимые электропроводящие характеристики альмандина могут был получены как с использованием платиновых, так и электродов из кобальтита лантана-стронция при условии коротких по времени выдержек образца в области высоких температур. Для альмандина впервые на Аррениусовских зависимостях, полученных в режиме охлаждения независимо от типа электродов, наблюдался излом в области 450–600°C, связанный с изменением типа проводимости и/или изменением равновесного баланса ионов Fe^{2+}/Fe^{3+}. Энергия активации проводимости E_a для низкотемпературной (200–625°C) области составляет 0.52–0.58 эВ, а для высокотемпературной (625–900°C) – 0.77–0.8 эВ. Установлено, что при измерениях в режиме нагревания на температурной зависимости электропроводности наблюдается плато, вероятно связанное с выделением наноразмерных оксидов железа. Наличие оксидов железа после отжига при 750°C подтверждено данными анализа спектров диффузного рассеяния (методики “производной спектроскопии”), полученных для альмандина в исходном состоянии и после отжига при указанной температуре. Подобная начальная стадия фазового разложения альмандина методами ТГ-ДТА и рентгенофазового анализа достоверно не фиксируется; ранее она была обнаружена исключительно методом мессбауэровской спектроскопии. Таким образом, импедансная спектроскопия при условии предварительной оптимизации условий измерения может быть рекомендована в качестве метода фиксации начала фазовых изменений в минеральных образцах и является доступной альтернативой высокотехнологичным методикам.

Благодарности

Авторы признательны В.Г. Петрищевой за выполнение ТГ-ДТА экспериментов и их интерпретацию, Т.Я. Гуляевой и О.В. Галаховой за получение рентгеноструктурных данных и их интерпретацию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бахтерев В.В., Кузнецов А.Ж. (2012) Высокотемпературная электропроводность магнетитовых руд в связи с их генезисом и минеральным составом (на примере Гороблагодатского скарново-магнетитового месторождения). *Геология и геофизика*, **53**(2), 270-276.

Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розинова Е.Л. (1974) Термический анализ минералов. Л.: Недра, 399 с.

Ксенофонтов Д.А., Гребенев В.В., Зубкова Н.В., Пеков И.В., Кабалов Ю.К., Чуканов Н.В., Пущаровский Д.Ю., Артамонова А.А. (2018) Поведение катаплеита при нагревании и кристаллическая структура продукта его высокотемпературной трансформации – новой фазы $Na_6Zr_3[Si_9O_{27}]$ с девятичленными кольцами кремнекислородных тетраэдров. *Зап. Рос. минералог. общ-ва*, **147**(3), 94-108. https://doi.org/10.30695/zrmo/2018.1473.07

Макарова И.П., Гребенев В.В., Черная Т.С., Верин И.А., Долбина В.В., Чернышов Д.Ю., Ковальчук М.В. (2013) Исследование изменений структуры монокристаллов $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$ при повышении температуры. *Кристаллография*, **58**(3), 380-387.

Новикова Н.Е., Дудка А.П., Гроссман В.Г., Базаров Б.Г., Верин И.А., Гребенев В.В., Стефанович С.Ю., Базарова Ж.Г. (2018) Структура и фазовые переходы в монокристаллах $Tl_{4.86}Fe_{0.83}Hf_{1.17}(MoO_4)_6$ в интервале температур 85–800 К. *III Байкальский материаловедческий форум.* Мат-лы Всерос. науч. конф. с междунар. участием. Улан-Удэ: Бурятский науч. центр СО РАН, 87-88.

Ощепкова А.В., Чубаров В.М., Бычинский В.А., Канева Е.В. (2020) Физико-химическое моделирование качественного и количественного фазового состава железных руд. *Журнал Сибир. Федерал. ун-та. Химия*, **13**(1), 65-77.

Пархоменко Э.И. (1965) Электрические свойства горных пород. М.: Наука, 164 с.

Пархоменко Э.И. (1984) Электрические свойства минералов и горных пород при высоких давлениях и температурах. Дисс. … докт. физ.-мат. наук. М.: Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта, 420 с.

Салихов Д.Н., Беликова Г.И., Сергеева Е.В. (2001) Термодинамика равновесий рудных минералов марганца. *Геол. сборник*, (2), 163-167.

Сорокин Н.И. (2009) Ионная проводимость натриевых силикатов со структурой типа ловозерита. *Электрохимия*, **45**(8), 1011-1013.

Aparicio C., Filip J., Skogby H., Marusak Z., Mashlan M., Zboril R. (2012) Thermal behavior of almandine at temperatures up to 1,200°C in hydrogen. *Phys. Chem. Minerals*, **39**, 311-318. https://doi.org/10.1007/s00269-012-0488-x

Barkova K., Mashlan M., Zboril R., Martinec P., Kula P. (2001) Thermal decomposition of almandine garnet: Mössbauer study. *Czech. J. Phys.*, **51**(7), 749-754. https://doi.org/10.1023/A:1017618420189

Burns R.G. (1993) Mineralogical applications of crystal field theory (2nd Ed). Cambridge: Cambridge University Press, 551 p. https://doi.org/10.1017/CBO9780511524899

Dai L., Li H., Hu H., Jiang J., Hui K., Shan S. (2013) Electrical conductivity of $Alm_{82}Py_{15}Grs_3$ almandine-rich garnet determined by impedance spectroscopy at high temperatures and high pressures. *Tectonophysics*, **608**, 1086-1093. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.07.004

Dai L., Hu H., Jiang J., Sun W., Li H., Wang M., Vallianatos F., Saltas V. (2020) An overview of the experimental studies on the electrical conductivity of major minerals in the upper mantle and transition zone. *Materials*, **13**(2), 408. https://doi.org/10.3390/ma13020408

Fullea J. (2017) On joint modelling of electrical conductivity and other geophysical and petrological observables to infer the structure of the lithosphere and underlying upper mantle. *Surv. Geophys*, **38**, 963-1004. https://doi.org/10.1007/s10712-017-9432-4

Gardner R.F.G., Sweett F., Tanner D.W. (1963). The electrical properties of alpha ferric oxide–I. *J. Phys. Chem. Solids*, **24**(10), 1175-1181. https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90234-8

Gavarri J. (1999) Transport properties and percolation in two-phase composites. *Solid State Ion.*, **117**(1-2), 75-85. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00250-1

Glover P.W.J. (2015) Geophysical properties of the near surface Earth: Electrical properties. *Treat. Geophys. (2nd Ed)*, **11**. Amsterdam: Elsevier, 89-137. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53802-4.00189-5

Gellings P.J. (2019) Handbook of solid state electrochemistry (1st Ed). Boca Raton: CRC Press, 644 p.

Huebner J.S., Dillenburg R.G. (1995) Impedance spectra of hot, dry, silicate minerals and rock: Qualitative interpretation of spectra. *Amer. Miner.*, **80**(1), 46-64. https://doi.org/10.1016/10.2138/am-1995-1-206

Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. (1990) Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.*, **2**(3), 132-138. https://doi.org/10.1002/adma.19900020304

Izawa M.R.M., Cloutis E.A., Rhind T., Mertzman S.A., Poitras J., Applin D.M. Mann P. (2018) Spectral reflectance (0.35–2.5 μm) properties of garnets: Implications for remote sensing detection and characterization. *Icarus*, **300**, 392-410. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.09.005

Karato S., Duojun W. (2013) Electrical conductivity of minerals and rocks. *Phys. Chem. Deep Earth.* U. S.: John Wiley & Sons, 145-182.

Keppler H., McCammon C.A. (1996) Crystal field and charge transfer spectrum of (Mg, Fe)SiO_3 ma-

jorite. *Phys. Chem. Minerals*, **23**, 94-98. https://doi.org/10.1007/BF00202304

Kubelka P., Munk F. (1931) Ein Beitrag zur Optik derFarbanstriche. *Z. Tech. Phys*., **12**, 593-601.

Lassoued A., Dkhil B., Gadri A., Ammar S. (2017) Control of the shape and size of iron oxide (α-Fe_2O_3) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. *Res. Phys.*, **7**, 3007-3015. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.066

Lastovickova M. (1982) Temperature-time dependence of the electrical conductivity of garnets. *Studia Geoph. et Geod.*, **26**, 405-412. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-99662-6.50072-1

Manning P.G. (1967) The optical absorption spectra of some andradites and the identification of the $^6A_1 \rightarrow {}^4A_1{}^4E(G)$ transition in octahedrally bonded Fe^{3+}. *Can. J. Earth Sci.*, **4**(6), 1039-1047. https://doi.org/10.1139/e67-070

Mizuno S., Yao H. (2021) On the electronic transitions of α-Fe_2O_3 hematite nanoparticles with different size and morphology: Analysis by simultaneous deconvolution of UV–vis absorption and MCD spectra. *J. Magn. Magn. Mater.*, **517**, 167389. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167389

Morales A.E., Mora E.S., Pal U. (2007) Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Rev. Mex. Fis.*, **53**(5), 18-22.

Naif S., Selway K., Murphy B.S., Egbert G., Pommier A. (2021) Electrical conductivity of the lithosphere-asthenosphere system. *Phys. Earth Planet. Int.*, **313**, 106661. https://doi.org/10.1016/j.pepi.2021.106661

Nan C.-W., Shen Y., Ma J. (2010) Physical Properties of Composites Near Percolation. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **40**(1), 131-151. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104529

Roberts J.J., Tyburczy J.A. (1993) Impedance spectroscopy of single and polycrystalline olivine: Evidence for grain boundary transport. *Phys. Chem. Minerals*, **20**, 19-26. https://doi.org/10.1007/BF00202246

Romano C., Poe B.T., Kreidie N., McCammon C.A. (2006) Electrical conductivities of pyrope-almandine garnets up to 19 GPa and 1700°C. *Amer. Miner.*, **91**(8-9), 1371-1377. https://doi.org/10.2138/am.2006.1983

Sun W., Dai L., Li H., Hu H., Jiang J., Liu C. (2019) Experimental study on the electrical properties of carbonaceous slate: A special natural rock with unusually high conductivity at high temperatures and pressures. *High Temperatures-High Pressures*, **48**, 439-454. https://doi.org/10.32908/hthp.v48.749

Taran M.N., Dyar M.D., Matsyuk S.S. (2007) Optical absorption study of natural garnets of almandine-skiagite composition showing intervalence $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$ charge-transfer transition. *Amer. Miner.*, **92**(5-6), 753-760. https://doi.org/10.2138/am.2007.2163

Torrent J., Vidal B. (2002) Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides. *Encyclopedia of surface and colloid science*, **1**. NY-Basel: Marcel Dekker Inc., 1438-1446.

Townsend T.K., Sabio E.M., Browning N.D., Osterloh F.E. (2011) Photocatalytic water oxidation with suspended alpha-Fe_2O_3 particles-effects of nanoscaling. *Energy Environ. Sci.*, **4**(10), 4270-4275. https://doi.org/10.1039/C1EE02110A

Wheatstone C. (1843) XIII The Bakerian lecture. An account of several new instruments and processes for determining the constants of a voltaic circuit. *Phil. Trans. R. Soc*., **133**, 303-327. https://doi.org/10.1098/rstl.1843.0014

Yoshino T. (2019) Electrical properties of rocks. *Encyclopedia of Solid Earth Geophysics*. Cham: Springer, 1-7. https://doi.org/10.1007/978-3-030-10475-7_45-1

Zhang L. (2017) A review of recent developments in the study of regional lithospheric electrical structure of the Asian continent. *Surv. Geophys.*, **38**, 1043-1096. https://doi.org/10.1007/s10712-017-9424-4

REFERENCES

Aparicio C., Filip J., Skogby H., Marusak Z., Mashlan M., Zboril R. (2012) Thermal behavior of almandine at temperatures up to 1,200°C in hydrogen. *Phys. Chem. Minerals*, **39**, 311-318. https://doi.org/10.1007/s00269-012-0488-x

Bakhterev V.V., Kuznetsov A. (2012) Zh. high-temperature conductivity of magnetite ores in relation to their genesis and mineral composition (by the example of the Goroblagodatskoe skarn-magnetite deposit). *Geol. Geofiz.*, **53**(2), 270-276. (In Russ.)

Barkova K., Mashlan M., Zboril R., Martinec P., Kula P. (2001) Thermal decomposition of almandine garnet: Mössbauer study. *Czech. J. Phys.*, **51**(7), 749-754. https://doi.org/10.1023/A:1017618420189

Burns R.G. (1993) Mineralogical applications of crystal field theory (2nd Ed). Cambridge: Cambridge University Press, 551 p. https://doi.org/10.1017/CBO9780511524899

Dai L., Li H., Hu H., Jiang J., Hui K., Shan S. (2013) Electrical conductivity of $Alm_{82}Py_{15}Grs_3$ almandine-rich garnet determined by impedance spectroscopy at high temperatures and high pressures. *Tectonophysics*, **608**, 1086-1093. https://doi.org/10.1016/j.tecto.2013.07.004

Dai L., Hu H., Jiang J., Sun W., Li H., Wang M., Vallianatos F., Saltas V. (2020) An overview of the experimental studies on the electrical conductivity of major minerals in the upper mantle and transition zone. *Materials*, **13**(2), 408. https://doi.org/10.3390/ma13020408

Fullea J. (2017) On joint modelling of electrical conductivity and other geophysical and petrological observables to infer the structure of the lithosphere and underlying upper mantle. *Surv. Geophys.*, **38**, 963-1004. https://doi.org/10.1007/s10712-017-9432-4

Gardner R.F.G., Sweett F., Tanner D.W. (1963).

The electrical properties of alpha ferric oxide–I. *J. Phys. Chem. Solids*, **24**(10), 1175-1181. https://doi.org/10.1016/0022-3697(63)90234-8

Gavarri J. (1999) Transport properties and percolation in two-phase composites. *Solid State Ion.*, **117**(1-2), 75-85. https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00250-1

Gellings P.J. (2019) Handbook of solid state electrochemistry (1st Ed). Boca Raton: CRC Press, 644 p.

Glover P.W.J. (2015) Geophysical properties of the near surface Earth: Electrical properties. *Treat. Geophys. (2nd Ed)*, **11**. Amsterdam: Elsevier, 89-137. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53802-4.00189-5

Huebner J.S., Dillenburg R.G. (1995) Impedance spectra of hot, dry, silicate minerals and rock: Qualitative interpretation of spectra. *Amer. Miner.*, **80**(1), 46-64. https://doi.org/10.1016/10.2138/am-1995-1-206

Irvine J.T.S., Sinclair D.C., West A.R. (1990) Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy. *Adv. Mater.*, **2**(3), 132-138. https://doi.org/10.1002/adma.19900020304

Ivanova V.P., Kasatov B.K., Krasavina T.N., Rozinova E.L. (1974) Thermal analysis of minerals. Leningrad, Nedra, 399 p. (In Russ.)

Izawa M.R.M., Cloutis E.A., Rhind T., Mertzman S.A., Poitras J., Applin D.M. Mann P. (2018) Spectral reflectance (0.35–2.5 μm) properties of garnets: Implications for remote sensing detection and characterization. *Icarus*, **300**, 392-410. https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.09.005

Karato S., Duojun W. (2013) Electrical conductivity of minerals and rocks. *Phys. Chem. Deep Earth.* U. S.: John Wiley & Sons, 145-182.

Keppler H., McCammon C.A. (1996) Crystal field and charge transfer spectrum of (Mg, Fe)SiO_3 majorite. *Phys. Chem. Minerals*, **23**, 94-98. https://doi.org/10.1007/BF00202304

Ksenofontov D.A., Grebenev V.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Kabalov Yu.K., Chukanov N.V., Pushcharovsky D.Yu., Artamonova A.A. (2018) Catapleiite behavior under heating and crystal structure of the product of its high-temperature transformation – the new phase $Na_6Zr_3[Si_9O_{27}]$ with nine-membered rings of Si-O-tetrahedra. *Proc. Rus. Mineralog. Soc.*, **147**(3), 94-108. (In Russ.) https://doi.org/10.30695/zrmo/2018.1473.07

Kubelka P., Munk F. (1931) Ein Beitrag zur Optik derFarbanstriche. *Z. Tech. Phys.*, **12**, 593-601.

Lassoued A., Dkhil B., Gadri A., Ammar S. (2017) Control of the shape and size of iron oxide (α-Fe_2O_3) nanoparticles synthesized through the chemical precipitation method. *Res. Phys.*, **7**, 3007-3015. https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.07.066

Lastovickova M. (1982) Temperature-time dependence of the electrical conductivity of garnets. *Studia Geoph. et Geod.*, **26**, 405-412. https://doi.org/10.1016/B978-0-444-99662-6.50072-1

Makarova I.P., Grebenev V.V., Chernaya T.S., Verin I.A., Dolbinina V.V., Chernyshov D.Y., Koval'chuk M.V. (2013) Temperature-induced changes in the single-crystal structure of $K_9H_7(SO_4)_8 \cdot H_2O$. *Crystallogr. Rep.*, **58**(3), 393-400 (translated from *Cristallografiya*, **58**(3), 380-387).

Manning P.G. (1967) The optical absorption spectra of some andradites and the identification of the $^6A_1 \rightarrow {}^4A_1{}^4E(G)$ transition in octahedrally bonded Fe^{3+}. *Can. J. Earth Sci.*, **4**(6), 1039-1047. https://doi.org/10.1139/e67-070

Mizuno S., Yao H. (2021) On the electronic transitions of α-Fe_2O_3 hematite nanoparticles with different size and morphology: Analysis by simultaneous deconvolution of UV–vis absorption and MCD spectra. *J. Magn. Magn. Mater.*, **517**, 167389. https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.167389

Morales A.E., Mora E.S., Pal U. (2007) Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. *Rev. Mex. Fis.*, **53**(5), 18-22.

Naif S., Selway K., Murphy B.S., Egbert G., Pommier A. (2021) Electrical conductivity of the lithosphere-asthenosphere system. *Phys. Earth Planet. Int.*, **313**, 106661. https://doi.org/10.1016/j.pepi.2021.106661

Nan C.-W., Shen Y., Ma J. (2010) Physical Properties of Composites Near Percolation. *Annu. Rev. Mater. Res.*, **40**(1), 131-151. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104529

Novikova N.E., Dudka A.P., Grossman V.G., Bazarov B.G., Verin I.A., Grebenev V.V., Stefanovich S.Yu., Bazarova Zh.G. (2018) Structure and phase transitions in $Tl_{4.86}Fe_{0.83}Hf_{1.17}(MoO_4)_6$ single crystals in the temperature range 85–800 K. *III Baikal Materials Science Forum.* Materials of the All-Russian scientific conference with international participation. Ulan-Ude, Buryat Scientific Center, SB RAS, 87-88. (In Russ.)

Oshchepkova A.V., Chubarov V.M., Bychinsky V.A., Kaneva E.V. (2020) Physicochemical simulation of the qualitative and quantitative phase composition of iron ores. *J. Sib. Fed. Univ. Chem.*, **13**(1), 65-77. (In Russ.) https://doi.org/10.17516/1998-2836-0169

Parkhomenko E.I. (1965) Electrical properties of rocks. Moscow, Nauka, 164 p. (In Russ)

Parkhomenko E.I. (1984) Electrical properties of minerals and rocks at high pressures and temperatures. Diss. … Doctor of Physical and Mathematical Sciences. Moscow, Institute of Physics of the Earth named after. O.Yu. Schmidt, 420 p. (In Russ.)

Roberts J.J., Tyburczy J.A. (1993) Impedance spectroscopy of single and polycrystalline olivine: Evidence for grain boundary transport. *Phys. Chem. Minerals*, **20**, 19-26. https://doi.org/10.1007/BF00202246

Romano C., Poe B.T., Kreidie N., McCammon C.A. (2006) Electrical conductivities of pyrope-almandine garnets up to 19 GPa and 1700°C. *Amer. Miner.*, **91**(8-9), 1371-1377. https://doi.org/10.2138/am.2006.1983

Salikhov D.N., Belikova G.I., Sergeeva E.V. (2001)

Thermodynamics of equilibrium of manganese ore minerals. *Geological Collection*, (2), 163-167. (In Russ.)

Sorokin N.I. (2009) Ionic conductivity of sodium silicates with lovozerite-type structure. *Rus. J. Electrochem.*, **45**(8), 946-948 (translated from *Elektrokhimiya*, **45**(8), 1011-1013).

Sun W., Dai L., Li H., Hu H., Jiang J., Liu C. (2019) Experimental study on the electrical properties of carbonaceous slate: A special natural rock with unusually high conductivity at high temperatures and pressures. *High Temperatures-High Pressures*, **48**, 439-454. https://doi.org/10.32908/hthp.v48.749

Taran M.N., Dyar M.D., Matsyuk S.S. (2007) Optical absorption study of natural garnets of almandine-skiagite composition showing intervalence $Fe^{2+} + Fe^{3+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{2+}$ charge-transfer transition. *Amer. Miner.*, **92**(5-6), 753-760. https://doi.org/10.2138/am.2007.2163

Torrent J., Vidal B. (2002) Diffuse Reflectance Spectroscopy of Iron Oxides. *Encyclopedia of surface and colloid science*, **1**. NY-Basel: Marcel Dekker Inc., 1438-1446.

Townsend T.K., Sabio E.M., Browning N.D., Osterloh F.E. (2011) Photocatalytic water oxidation with suspended alpha-Fe_2O_3 particles-effects of nanoscaling. *Energy Environ. Sci.*, **4**(10), 4270-4275. https://doi.org/10.1039/C1EE02110A

Wheatstone C. (1843) XIII The Bakerian lecture. An account of several new instruments and processes for determining the constants of a voltaic circuit. *Phil. Trans. R. Soc.*, **133**, 303-327. https://doi.org/10.1098/rstl.1843.0014

Yoshino T. (2019) Electrical properties of rocks. *Encyclopedia of Solid Earth Geophysics*. Cham: Springer, 1-7. https://doi.org/10.1007/978-3-030-10475-7_45-1

Zhang L. (2017) A review of recent developments in the study of regional lithospheric electrical structure of the Asian continent. *Surv. Geophys.*, **38**, 1043-1096. https://doi.org/10.1007/s10712-017-9424-4

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 543.443 DOI: 10.24930/1681-9004-2025-25-2-309-319

Дифракция отраженных электронов в исследовании микродеформаций в зернах циркона из метеоритных кратеров: методические аспекты

А. А. Давлетшина, Н. С. Чебыкин, Д. А. Замятин

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

Поступила в редакцию 01.04.2025 г., принята к печати 14.04.2025 г.

Предмет исследования. Описание методических аспектов пробоподготовки и дифракции отраженных электронов в исследовании микродеформаций в зернах циркона. *Объекты исследования и методы.* При помощи сканирующей электронной микроскопии (SEM) и метода дифракции отраженных электронов (EBSD) исследованы фрагменты импактитов из ударно-преобразованной породы кратеров Вредерфорт (ЮАР) и Кара (хр. Пай-Хой, п-ов Югорский, Россия). *Результаты.* Поиск циркона с определенными микродеформациями требует детального обследования значительных площадей полированных фрагментов породы с высоким пространственным разрешением (десятки нм), что требует значительных затрат приборного времени. Для оперативного и надежного выявления микродеформаций в цирконе необходимо решение ряда методических вопросов: (1) анализ значимости влияния условий регистрации дифракционных картин (EBSP-изображений) при разном ускоряющем напряжении пучка (10, 20, 29 кВ) на соотношения сигнал/шум, пространственное разрешение и ширину полос Кикучи, (2) сравнение карт зерна циркона, полученных при 10, 20 и 29 кВ, (3) разработка алгоритма поиска минералов и диагностики деформаций в минералах, (4) апробация методики на зернах циркона из метеоритных кратеров Вредерфорт и Кара. *Выводы.* Отработана методика пробоподготовки шлифов для EBSD-метода, рассмотрены методы обработки EBSD-данных, позволяющих повысить качество индексирования дифракционных изображений Кикучи. Повышена эффективность обнаружения и анализа ударно-преобразованных зерен циркона с использованием сканирующего электронного микроскопа, оптимизированы условия регистрации электронных изображений и EBSD-карт; разработан алгоритм поиска минералов в шлифах (срезы пород). Методика апробирована на серии из 50 шлифов импактных пород Кара и Вредефорта, в результате чего обнаружено 436 зерен циркона, среди которых выявлены все известные типы микродеформаций зерен циркона.

Ключевые слова: *циркон, микродеформации, сканирующая электронная микроскопия, метод дифракции отраженных электронов*

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН, темы № 123011800012-9 и № 124020300057-6 с использованием оборудования ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН

Electron backscatter diffraction in the study of microdeformations in zircon grains from meteorite craters: methodological aspects

Alina A. Davletshina, Nikolai S. Chebykin, Dmitriy A. Zamyatin

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

Received 01.04.2025, accepted 14.04.2025

Subject of Research. Methodological aspects of sample preparation and electron backscatter diffraction (EBSD) in the study of microdeformations in zircon grains. *Objects and Methods.* Fragments of impactites from shock-metamorphosed rocks of the Vredefort (South Africa) and Kara (Pay-Khoy Ridge, Yugorsky Peninsula, Russia) impact craters were investigated using scanning electron microscopy (SEM) and electron backscatter diffraction. *Results.* The identification of zircon grains with specific microdeformations requires high-spatial-resolution (tens of nanometers) examination of

Для цитирования: Давлетшина А.А., Чебыкин Н.С., Замятин Д.А. (2025) Дифракция отраженных электронов в исследовании микродеформаций в зернах циркона из метеоритных кратеров: методические аспекты. *Литосфера*, **25**(2), 309-319. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-309-319. EDN: WGKFCX

For citation: Davletshina A.A., Chebykin N.S., Zamyatin D.A. (2025) Electron backscatter diffraction in the study of microdeformations in zircon grains from meteorite craters: methodological aspects. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 309-319. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-309-319. EDN: WGKFCX

© А.А. Давлетшина, Н.С. Чебыкин, Д.А. Замятин, 2025

large polished rock surfaces, which demands significant instrument time. To reliably detect microdeformations in zircon, the following methodological challenges were addressed: (1) analyzing the influence of Electron Backscatter Diffraction Pattern (EBSP) imaging conditions at different beam accelerating voltages (10, 20, and 29 kV) on the signal-to-noise ratio, spatial resolution, and Kikuchi band width; (2) comparing zircon grain orientation maps obtained at different voltages; (3) developing an algorithm for mineral identification and microdeformation finding; and (4) validating the methodology on zircon grains from the Vredefort and Kara impact craters. *Conclusions*. The sample preparation methodology for EBSD analysis was refined, and methods for processing EBSD data to improve Kikuchi diffraction pattern indexing were explored. The efficiency of detecting and analyzing shock-metamorphosed zircon grains using scanning electron microscopy was enhanced through optimized electron imaging and EBSD mapping conditions. An algorithm for mineral identification in thin sections (rock slices) was developed. The methodology was validated on a series of 50 thin sections from the Kara and Vredefort impactites, resulting in the identification of 436 zircon grains, including all known types of zircon microdeformations.

Keywords: *zircon, microdeformations, scanning electron microscopy, electron backscatter diffraction*

Funding information

This work was supported by the state assignments of the Institute of Geology and Geochemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences (Projects No. 123011800012-9 and No. 124020300057-6) using the equipment of the Geoanalitik Shared Research Facility

ВВЕДЕНИЕ

Импактные (ударные) процессы при образовании метеоритных кратеров носят экстремальный и динамичный характер: дробление, плавление и испарение вещества, после чего идут конденсация пара, кристаллизация расплава, частичная перекристаллизация, перемещение и отложение продуктов дробления (в контактной зоне мгновенно достигаются давление до 1500 ГПа и температура до 10 000°C) (Фельдман, 2018). Деформационные микроструктуры и внутреннее строение минералов из импактитов являются индикаторами достигнутых ударных давлений и температур. Циркон – важнейший акцессорный минерал-геохронометр, отличается высокой стойкостью к внешним давлениям вплоть до 80 ГПа, при которых происходит практически полное плавление пород мишени. Циркон относится к подгруппе островных силикатов, кристаллизуется в тетрагональной сингонии с пространственной группой I41/amd, имеет дитетрагонально-дипирамидальный вид симметрии L44L25PC (Finch, Hanchar, 2003). Структурную основу циркона составляют тетраэдрические $[SiO_4]^{4-}$ и додекаэдрические $[ZrO_8]^{12-}$ анионные группы; тетраэдры SiO_4 чередуются вдоль L4 с ионами Zr. Для зерен циркона из импактитов характерно образование плоских трещин (planar fractures = PFs), плоских полос деформаций (planar deformation bands = PDBs), “Шахматной доски” (checkerboard patterns), микродвойников (microtwins), гранулярного строения (granular zircon), пор (micro-porosity), рейдита (reidite) и простых оксидов (silica and zirconia SiO_2 и ZrO_2).

Дифракция отраженных электронов (EBSD) в реализации на сканирующем электронном микроскопе (SEM) применяется как основной метод диагностики и поиска микроструктур деформаций в импактных минералах. Метод EBSD позволяет определять в точке размером до 20 нм пространственную группу и ориентацию элементарной ячейки с погрешностью до 0.1° (Britton, Hickey, 2018). Метод EBSD крайне чувствителен к несовершенству поверхности, поскольку формирование полос Кикучи происходит в приповерхностном слое. Условием получения качественных EBSD-карт является качественная пробоподготовка. Недостаточно качественная подготовка образцов с использованием абразивов может привести к возникновению наведенных дефектов и деформаций поверхности, в том числе пластической неупругой деформации, которая может индуцировать образование полос скольжения. В связи с этим после механической шлифовки и полировки необходимо удаление поврежденного слоя методом химико-механического полирования, либо химического, электрохимического или ионного травления по отработанным методикам для циркона.

Микроскопические исследования зерен циркона носят диагностически-поисковый характер в условиях малого количества зерен, что требует тщательности и стадийности исследования для выявления редких и индикаторных особенностей зерен, поскольку каждая индикаторная находка может означать определенные условия образования. Поиск циркона с определенными микродеформациями требует детального обследования значительных площадей полированных фрагментов породы методом SEM-EBSD с высоким пространственным разрешением (десятки нм), что требует значительных затрат приборного времени и исследования в широком диапазоне масштабов от единиц сантиметров до нанометров. При первичном ESBD-картировании настройки регистрации долж-

ны быть унифицированы и позволять диагностировать все известные типы микродеформаций в цирконе разной степени кристалличности. Для оперативного и надежного выявления микродеформаций в цирконе необходимо решение ряда методических вопросов подготовки образцов, настройки прибора, отработки процедур выявления зерен с микродеформациями и регистрации ориентационных EBSD-карт.

Цель работы – оптимизация, отработка и апробация методики выявления и исследования микродеформаций в зернах циркона из пород метеоритных кратеров методом дифракции отраженных электронов с использованием SEM Tescan Mira с детектором EBSD Oxfrod Nordlys Nano.

ОБОРУДОВАНИЕ, ОБРАЗЦЫ И ПРОБОПОДГОТОВКА

Регистрация изображений в обратно рассеянных электронах (BSE), вторичных электронах (SE), прямо рассеянных электронах (FSE) и EBSD-карт выполнена на SEM Tescan MIRA LMS с катодом Шоттки, оснащенном приставками Oxford Instruments EDS X-max80 и EBSD Nordlys Nano (матрица размером 1344 × 1024 пикселей). EBSD-данные были получены в Aztec v3.1 и обрабатывались в программе Channel5. Напыление образцов выполнено на напылительной установке Quorum Q150TE. В качестве образцов исследования использовались фрагменты импактитов из ударно-преобразованной породы кратеров Вредерфорт (ЮАР) и Кара (хр. Пай-Хой, п-ов Югорский, Россия).

Первичная подготовка образцов выполнена с использованием отрезного станка и алмазных порошков с размером абразива 9, 6 и 3 мкм, финишная полировка – с использованием шлифовально-полировального станка Struers LaboPol-20, сукна для химико-механической полировки MD-Chem, коллоидной суспензии оксида кремния со щелочной средой (pH = 9.8) и размером частиц 0.04 мкм; оксидное полирование проводилось при 300 об/мин в течение 5–15 минут. Этапная подготовка с уменьшением размера абразивов позволила свести к минимуму “наведенный” пластический деформированный в результате механической обработки слой.

Сыпучие и пористые образцы зювитов дополнительно пропитывались эпоксидной смолой (рис. 1). Для обеспечения стока заряда с поверхности образцов на поверхность наносилось токопроводящее тонкое покрытие углеродом толщиной 7–10 нм. Проверка качества полировки поверхности диагностировалась на оптическом микроскопе Olympus BX51, объективы ×20, ×50 и ×100.

Медленное отклонения пучка электронов во время картирования (скорость менее 2% в час) компенсировалось программно в программе Aztec. Для снижения эффекта накопления заряда понижались ток пучка и ускоряющее напряжение до приемлемых отношений сигнал/шум: режим *depth*, ускоряющее напряжение – 10–20 кВ, ток – 1–10 нА, шаг 0.5–0.05 мкм и рабочее расстояние 18–20 мм, увеличивалось время экспозиции и проводилось усреднение нескольких кадров.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость качества EBSD-карт от параметров электронного пучка. Различные условия регистрации EBSP-изображений (дифракционных изображений) (время, ток и ускоряющее напряжение пучка электронов) определяют вариации соотношения сигнал/шум, пространственное разрешение и ширину полос Кикучи. Для анализа значимости влияния этого эффекта на качество индексации дифракционных изображений в зерне циркона с хорошим стоком заряда были получены EBSP-изображения при трех разных ускоряющих напря-

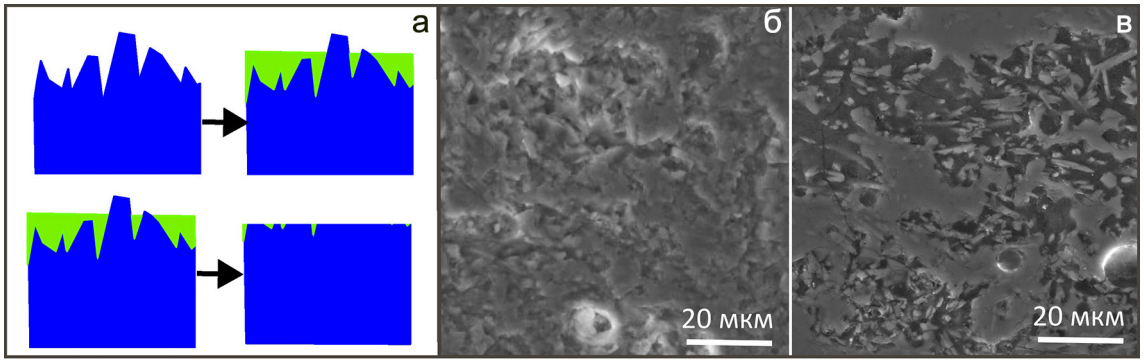

Рис. 1. Схема подготовки образцов (синий цвет – образец; зеленый цвет – эпоксидная смола) (а), SE-изображения образца до (б) и после (в) пропитки эпоксидной смолой.

Fig. 1. Sample preparation scheme (blue – sample; green – epoxy resin) (a), SE images of the sample before (б) and after (в) epoxy resin impregnation.

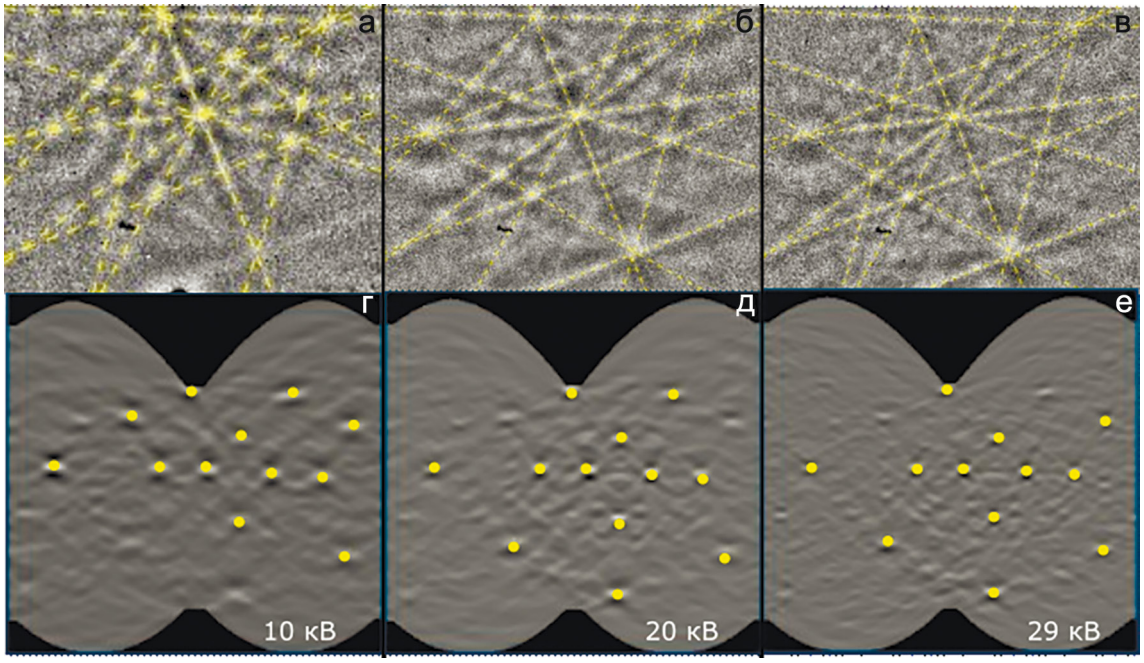

Рис. 2. Элекронно-дифракционные изображения (а–в) и соответствующие изображения в пространстве Хафа (г–е) циркона из импактитов кратера Кара при различных значениях ускоряющего напряжения СЭМ U = 10 (а, г), 20 (б, д) и 29 кВ (в, е).

Fig. 2. Electron diffraction patterns (а–в) and corresponding Hough space images (г–е) of zircon from Kara crater impactites at different SEM accelerating voltages: U = 10 (а, г), 20 (б, д), and 29 kV (в, е).

жениях (рис. 2а–в), из которых следует, что снижение напряжения и тока приводит к уширению полос Кикучи и увеличению шумовой составляющей. В пространстве Хафа (рис. 2г–е), которое используется для обнаружения полос Кикучи, несмотря на низкое соотношение сигнал-шум, алгоритмы поиска экстремумов довольно точно определили положение пиков (см. рис. 2г–е, желтые точки,), благодаря чему с достаточной точностью проведены модельные полосы Кикучи (см. рис. 2а–в, желтый пунктир).

Рассматривая EBSD-карты при разных настройках напряжения и тока пучка стоит учитывать изменения интенсивности сигнала. Сравнение карт зерна циркона, полученных при 10, 20 и 29 кВ показывает (рис. 3), что при 10 кВ ниже доля идентифицированных пикселей (44.36%, табл. 1), хуже контраст полос (58.92%, см. табл. 1) и требуется повышение настроек биннинга до 8X8 (настройки детектора, при которых по каждой стороне понижается количество точек дифракционного изображения в восемь раз, но пропорционально увеличивается их яркость) для оптимизации времени съемки (см. рис. 3а). При 20 кВ улучшается соотношение сигнал/шум, что позволяет получать картины с меньшим биннингом (4X4), а также увеличивается процент решений дифракционных картин (57.33%, см. табл. 1) за счет увеличения количества дифрагирующих электронов (см. рис. 3в). Напряжение в 29 кВ улучшает идентификацию пикселей на границе зерен в горизонтальном направлении за счет повышения латерального разрешения, но приводит к ухудшению пространственного разрешения в вертикальном направлении, горизантальное разрешение имеет лучшие значения, за счет минимального диаметра пучка, но распространяется на большие растояния в вертикальном направлении. Также высокий ток сокращает время съемки и может привести к накоплению заряда. Кроме того, наблюдается сужение полос Кикучи, как следствие улучшается совпадения эксперимента с шаблоном (см. рис. 3в). Снижение напряжения приводит к ухудшению отношения сигнал/шум, но проявление эффекта на EBSD-картах наблюдается только для участков с низкой степенью кристалличности (см. табл. 1, центральная часть зерна на рис. 3). Такой эффект объясняется более высоким пространственным разрешением и уменьшением объема генерации сигнала.

Алгоритм поиска минералов и диагностики деформаций в минералах. Методика поиска и выявления ударных микроструктур деформации в зернах циркона методом SEM-EBSD, включает нижеприведенные этапы (рис. 4).

Обзорная BSE-панорама шлифа. Панорама представляет собой изображение шлифа, по-

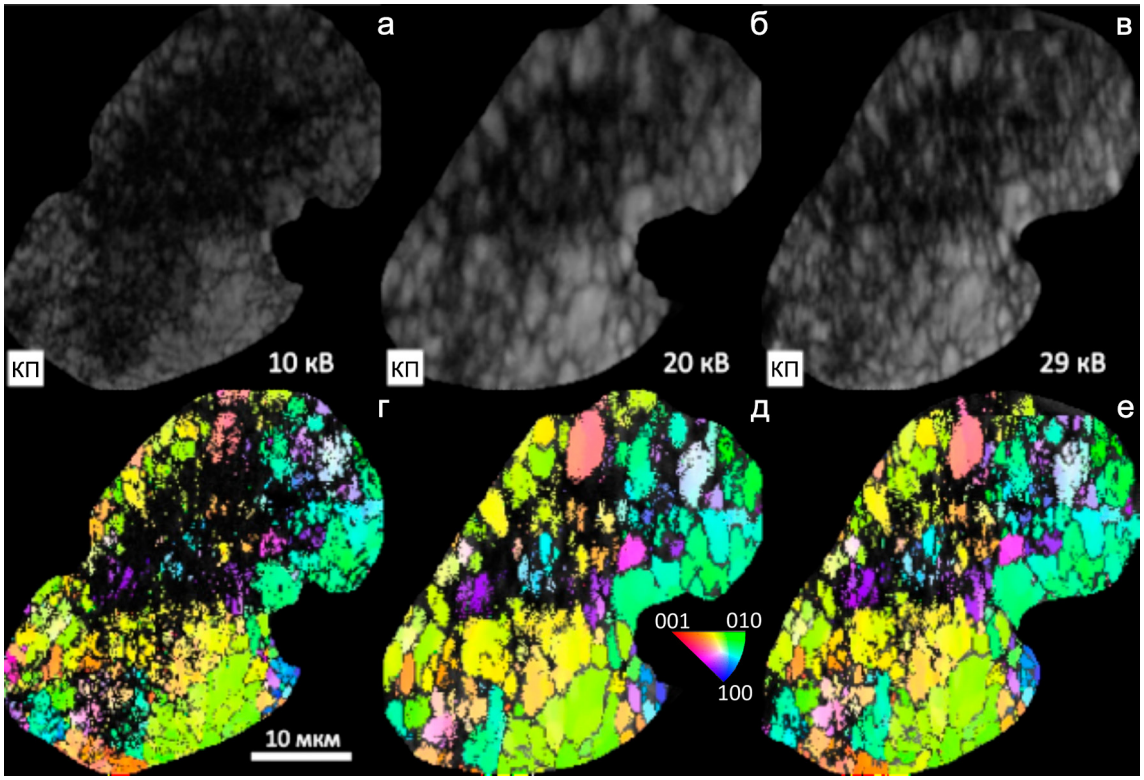

Рис. 3. EBSD-карты внутреннего участка поликристаллического зерна циркона из кратера Кара при различных значениях U = 10 (а, г), 20 (б, д) и 29 кВ (в, е) с аморфизованной центральной частью; а–в – контраст полос изображений Кикучи в оттенках серого; г–е – ориентационные карты с цветовым кодированием обратной полюсной фигуры.

Fig. 3. EBSD maps of the internal region of a polycrystalline zircon grain from Kara crater at different accelerating voltages: U = 10 (а, г), 20 (б, д), and 29 kV (в, е), with an amorphized central part; а–в – Kikuchi band contrast in grayscale; г–е – orientation maps with inverse pole figure color coding.

Таблица 1. Количественная оценка качества EBSD-карт при разных ускоряющих напряжениях U (кВ): контраста полос изображений (КП); среднего углового отклонения решения от EBSP (СУО); доли точек карты, для которых найдены решения (определены ориентации кристаллической решетки) (кол-во решений)

Table 1. Quantitative assessment of EBSD map quality at different accelerating voltages U (kV): band contrast (КП), mean angular deviation (СОУ) from EBSP, and fraction of indexed points (кол-во решений)

№	U	Средний КП	Кол-во решений, %	Среднее СУО
1	10	58.92	44.36	0.75
2	20	78.84	57.33	0.73
3	29	77.89	57.56	0.64

лученное посредством сборки (сшивки) BSE-изображений его отдельных участков, размером 1500 × 1500 мкм (см. рис. 4а–в). Оптимальные параметры регистрации приведены в табл. 2; размер пикселя при регистрации панорамы составляет 2–5 мкм, что позволяет выявлять по BSE-яркости и морфологии практически все зерна циркона размером более 15 мкм (см. рис. 4в); обнаружить циркон по яркости BSE можно, предварительно оценив соответствующую циркону яркость в диагностированных зернах по EDS-спектру или CL-изображениям – циркон отличается от других акцессорных минералов сочетанием высокой яркости BSE и CL при условии низкой степени метамиктности. Сопоставление оптических (см. рис. 4г) и электронных изображений (см. рис. 4а) позволяет установить минеральное окружения, в котором находится зерно циркон без применения EDS-детектора.

Электронные (BSE и SE) и катодные изображения (CL) зерен циркона. После выбора зерен производится детализированная съемка BSE- и

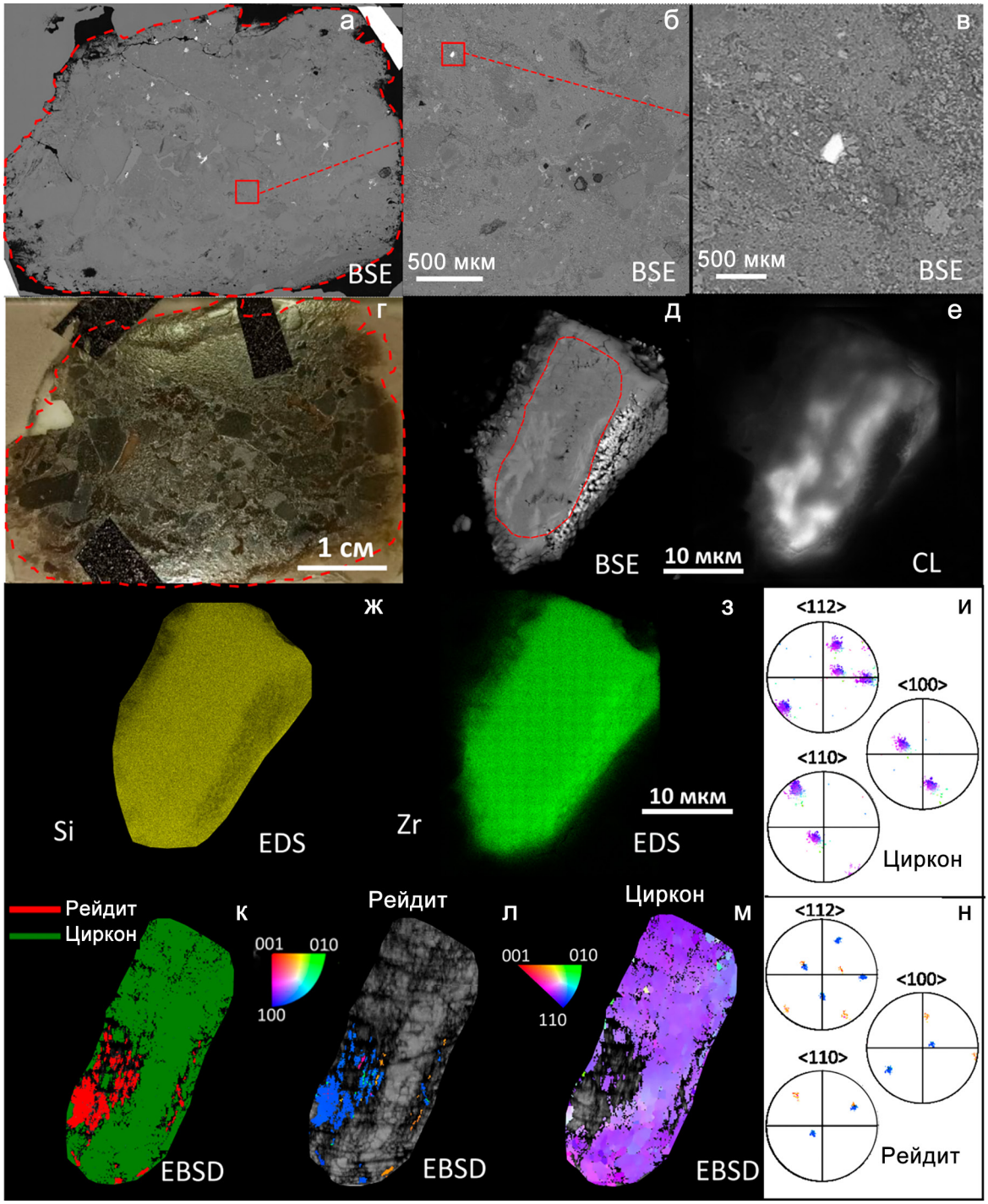

Рис. 4. EBSD-данные шлифа с цирконами из импактитов кратера Кара.

а – BSE-панорама шлифа, б – увеличенный фрагмент рис. а, отмеченный красным; в – увеличенный фрагмент рис. б с зерном циркона, отмеченный красным; г – оптическое изображение шлифа; д, е – BSE- и CL-изображения зерна циркона с рейдитом и ZrO_2; ж, з – распределение содержания Si и Zr по данным EDS-картирования циркона; к – фазовая карта по данным EBSD-картирования; л, м – ориентационные карты рейдита и циркона, и–н – соответствующие полюсные фигуры фазы рейдита и циркона.

Fig. 4. EBSD data of a thin section with zircons from Kara crater impactites.

a – BSE panorama of the thin section; б – enlarged fragment marked in red in a; в – enlarged fragment in б with a zircon grain marked in red; г – optical image of the thin section; д, е – BSE and CL images of a zircon grain with reidite and ZrO_2; ж, з – Si and Zr distribution from EDS mapping of zircon; к – phase map from EBSD mapping; л, м – orientation maps of reidite and zircon; и–н – corresponding pole figures for reidite and zircon phases.

Таблица 2. Параметры SEM, оптимизированные для регистрации EBSD-карт (ускоряющее напряжение U, ток зонда I, шаг Δ, время на 1 пиксель τ) различных микроструктур деформаций в цирконе из импактитов кратеров Кара и Вредефорт

Table 2. Optimized SEM parameters for EBSD mapping (accelerating voltage U, probe current I, step size Δ, dwell time per pixel τ) of different deformation microstructures in zircon from Kara and Vredefort crater impactites

Микроструктуры деформаций	U (кВ)/I (нА)/Δ (нм)/τ (мкс)			
	Панорама шлифа	BSE- и CL-изображения зерен	Элементное картирование	EBSD-карты
Плоские микроструктуры деформаций, контролируемые кристаллической структурой				
Микродвойники	20/0.8/2000/3.2	20/0.8/ > 7/10	20/0.8/3000-4000/3000	25/5/50-500/ПО
Плоские трещины		20/0.8/ > 7/3.2	Н.и.	25/5/50-500/ПО
Плоские полосы деформаций		20/0.8 > 7/10	Н.и.	25/5/50-500/ПО
“Шахматная доска”		20/0.8 > 7/3.2	Н.и.	20/10/500/ПО
Гранулярное и/или пористое строение				
Гранулы	20/0.8/2000/3.2	20/0.8 > 7/3.2	20/0.8/2000-3000/3000	20/10/500/ПО
Поры		20/0.8 > 7/3.2	Н.и.	20/10/500/ПО
Полиморфная модификация				
Рейдит	20/0.8/2000/3.2	20/0.8 > 7/3.2	20/0.8/2000-3000/6000	20/5/50/ПО
Продукты распада				
Простые оксиды	20/0.8/2000/3.2	20/0.8 > 7/10	20/0.8/1000-2000/6000	20/5/50/ПО

Примечание: Н.и. – исследование неинформативно для данных микроструктур деформаций; ПО – значение автоматически подбирается программным обеспечением.

Note. Н.и. – non-informative for the given deformation microstructures; ПО – software-adjusted value.

SE-изображений зерен с высоким разрешением; оптимальные параметры регистрации приведены в табл. 2. Настройка яркости и контраста оптимизируются для каждого из зерна циркона для достижения максимального проявления деталей внутреннего строения. По полученным данным производится классификация зерен по морфологии и внутреннему строению. По BSE-изображениям могут быть обнаружены планарные трещины, гранулярное строение, признаки распада (ZrO_2, SiO_2), полиморфы циркона (рейдит), разориентация циркона на большие углы; SE-изображения позволяют с большим разрешением исследовать морфологические особенности полифазного циркона. CL-изображения используются для наблюдения контраста по степени метамиктности и, как правило, проявляют ростовую зональность и участки вторичных изменений, но также по ним могут быть выявлено образование рейдита по вариации яркости (см. рис. 4е) или контуры зерна до его ударной деформации (рис. 5б).

EDS-картирование и точечные спектры. В зернах циркона могут присутствовать более яркие по BSE включения U-Th-минералов, рейдит, ZrO_2, надежно диагностировать которые можно по EDS-спектрам. В связи с этим после детальной BSE-съемки производится EDS-картирование зерен или точечные измерения в зернах с признаками присутствия дополнительных фаз (ZrO_2, рейдит). Например, карты распределения концентраций Si и Zr позволяют по соотношению элементов установить образование фазы ZrO_2, проявляющейся в виде ярких округлых образования (см. рис. 4д–з). Если фазы по химическому составу не отличаются от вмещающего зерна, но имеют отличную BSE-яркость, то предположительно присутствует высокобарическая фаза циркона (рейдит).

Ориентационные EBSD-гиперкарты. Предварительный анализ BSE-, CL-изображений и EDS-данных позволяют сделать первичные предположения микродеформаций в цирконе и выбрать зерна для EBSD-картирования. Режим регистрации EBSD-карт выбирается в соответствии с внутренним строением зерна и микродеформациями (см. табл. 2); в качестве потенциальных фаз необходимо включить циркон, рейдит и бадделеит. EBSD-карты позволяют извлечь обширные данные: карты ориентаций (см. рис. 4л, м), контраста полос Кикучи, распределения фаз (см. рис. 4к), разориентацию относительно кристаллографического направления, межзерновых границ, построить полюсные фигуры (см. рис. 4и, н) и др. С использованием EBSD-карт уточняется тип микродеформаций, выявляются особенности ориентационных данных и предполагаются соответствующие условия формирования деформаций.

Для примера на рис. 5 представлены данные исследования зерна циркона Zrn_32 шлифа Les04b

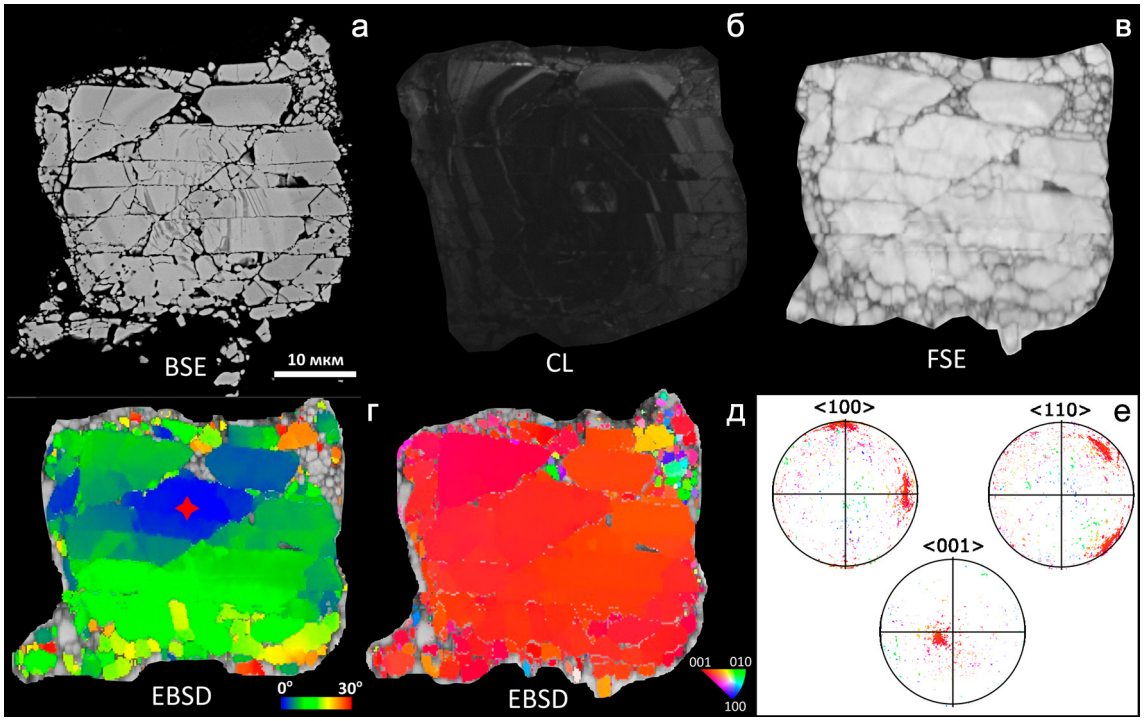

Рис. 5. Циркон Zrn_32 из шлифа Les04b импактитов кратера Вредефорт.

а – BSE-изображение; б – CL-изображение; в – FSE-изображения; г – карта отклонения ориентации во вмещающем цирконе относительно точки (красная звездочка), где от синего до красного 30°; д – карта ориентаций циркона, цветовая кодировка задана обратной полюсной фигурой; е – полюсные фигуры, показывающие ориентации осей зерна циркона <100>, <001>, <110>, цветовая кодировка соответствует рис. д.

Fig. 5. Zircon grain Zrn_32 from thin section Les04b of Vredefort crater impactites.

а – BSE image; б – CL image; в – FSE image; г – orientation deviation map relative to the reference point (red star), with blue to red representing 0–30°; д – orientation map of zircon with inverse pole figure color coding; е – pole figures showing zircon grain orientations <100>, <001>, <110>, color-coded as in д.

из кратера Вредефорт. На BSE-изображениях проявляется микроструктура с блочным строением, зерно разбито двумя наборами плоских трещин в направлениях <110> и <100>, что характерно для ударных воздействий. Первичная ростовая зональность проявляется на CL-изображении и показывает ее сдвиговое прерывание на трещинах, пониженная BSE-яркость участков в ядре указывает на произошедшие вторичные изменения в результате диффузионно-реакционных процессов с участием водного флюида, который мог проникнуть по трещинам. Разориентация блоков не систематическая и достигает значений более 30° (рис. 5г). В правом крайнем углу фиксируются более значительные разориентации до 90°; распределения точек на полюсных фигурах (рис. 5е) говорят о том, что они не носят системный характер и должны быть обусловлены значительным краевым дроблением.

Апробация методики на зернах циркона из метеоритных кратеров с проявленными ударными микродеформациями. Детально исследовано 7 образцов из кратера Вредефорт и 43 образца из кратеров Карского и Усть-Карского в виде полированных шлифов 25 × 45 мм. Изучено 50 шлифов, зарегистрировано 50 панорам, обнаружено 436 зерен циркона, детально рассмотрены BSE-изображения в 102 зернах циркона, среди которых выявлены все основные типы микродеформаций, в 39 зернах циркона зарегистрированы и обработаны EBSD-карты. Ниже приводятся примеры цирконов основных типов микродеформаций.

(1) Плоские микроструктуры деформаций в ударном цирконе (planar features), контролируются кристаллической структурой:

а) плоские трещины, представляющие собой открытые закономерно ориентированные трещины в кристаллической решетке циркона с поперечным размером от наноразмерных дислокаций до единиц мкм (см. рис. 5, рис. 6а–в); продольный размер обычно ограничен границами зерна, зон или другими дефектами; образуются при 5–25 ГПа (Leroux et al., 1999; Corfu et al., 2003; Erickson et al., 2013), обнаружено 14 зерен;

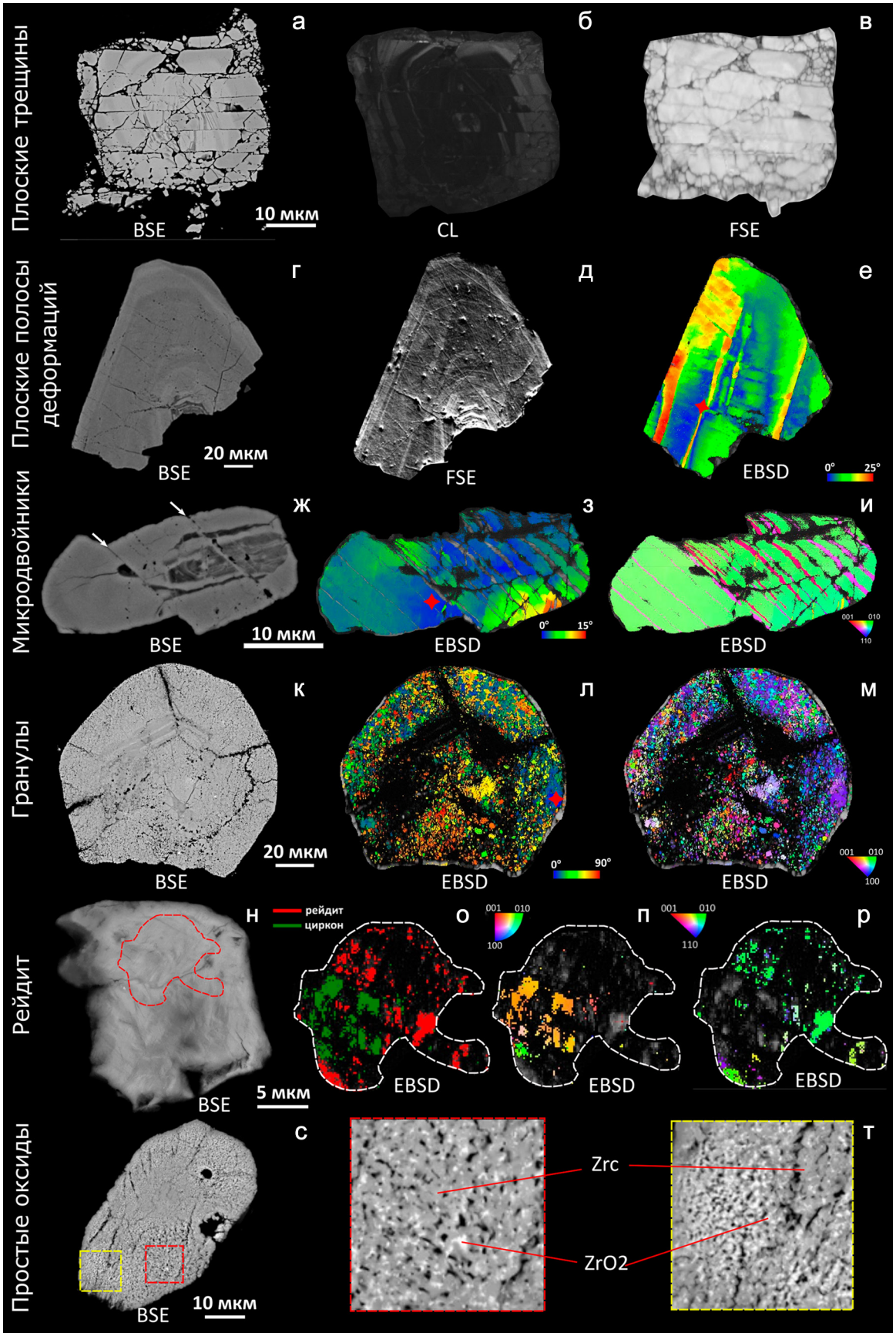

Рис. 6. Зерна циркона из импактитов кратеров Вредефорт и Кара с типами деформаций.

а–в – плоские трещины (а – BSE-изображение; б – CL-изображение; в – FSE-изображение); г–е – плоские полосы деформаций (г – BSE-изображение; д – FSE-изображение; е – карта отклонения ориентации в цирконе относительно точки (красная звездочка), где от синего до красного 25°); ж–и – микродвойники (ж – BSE-изображение; з – карта отклонения ориентации во вмещающем цирконе относительно точки (красная звездочка), где от синего до красного 15°; и – карта ориентаций циркона, цветовая кодировка задана обратной полюсной фигурой); к–м – гранулы (к – BSE-изображение; л – карта отклонения ориентации относительно точки (красная звездочка), где от синего до красного 90°; м – карта ориентаций циркона, цветовая кодировка задана обратной полюсной фигурой); н–р – рейдит с цирконом (н – BSE-изображение; о – карта фаз, где красный – рейдит, зеленый – циркон; п – карта ориентаций циркона, где цветовая кодировка задана обратной полюсной фигурой; р – карта ориентаций рейдита, где цветовая кодировка задана обратной полюсной фигурой; с, т – простые оксиды (с – BSE-изображение, т – увеличенные фрагменты BSE-изображения размером 10 × 10 мкм).

Fig. 6. Zircon grains from Vredefort and Kara crater impactites with deformation types.

а–в – planar fractures (а – BSE; б – CL; в – FSE); г–е – planar deformation bands (г – BSE; д – FSE; е – orientation deviation map relative to a reference point (red star), with blue to red representing 0–25°); ж–и – microtwins (ж – BSE; з – orientation deviation map relative to a reference point (red star), with blue to red representing 0–15°; и – orientation map with inverse pole figure color coding); к–м – granular structures (к – BSE; л – orientation deviation map relative to a reference point (red star), with blue to red representing 0–90°; м – orientation map with inverse pole figure color coding); н–р – reidite with zircon (н – BSE; о – phase map, red – reidite, green – zircon; п – zircon orientation map with inverse pole figure color coding; р – reidite orientation map with inverse pole figure color coding); с, т – simple oxides (с – BSE; т – magnified 10 × 10 μm BSE fragments).

б) плоские полосы деформаций в виде ступенчатых изменений ориентировок, образующие клинья, выявляются узкими полосами разориентаций (рис. 6г–е); образуются при 5–10 Па (Moser et al., 2011; Cavosie et al., 2015), обнаружено 1 зерно;

в) “шахматная доска” возникает, при разделении зерна двумя перпендикулярными наборами псевдопараллельных плоскостей на блоки с малоугловыми разориентациями; образуется от 0.4 ГПа (Kovaleva, Zamyatin, 2021), обнаружено 1 зерно;

г) микродвойники – закономерные плоскости, ориентированные вдоль плоскости {112} кристалла, формирующиеся путем поворота кристаллической структуры на угол 65° вокруг вектора {110} кристалла циркона (рис. 6ж–и); образуются при 20–35 ГПа (Cavosie et al., 2010; Moser et al., 2011; Erickson et al., 2013), обнаружено 1 зерно.

(2) К гранулярным и/или пористым микроструктурам относятся:

д) гранулярный циркон представлен гранулами округлых или вытянутых форм размер от десятых долей мкм до десятков мкм (рис. 6к–м); образуются от 1000°C (Bohor et al., 1993; French, 1998; Timms et al., 2012; Cavosie et al., 2018), обнаружено 26 зерен;

е) поры наблюдаются в виде множество пор или минеральных включений размером от десятых долей нм до десятков мкм (Wittmann et al., 2006; Martell et al., 2021), обнаружено 3 зерна.

(3) Полиморфные модификации $ZrSiO_4$:

ж) рейдит – высокобарическая модификация циркона в виде ламелей или гранул, с определенной ориентировкой относительно вмещающего зерна: $\{001\}_{рейдит}//\{110\}_{циркон}$, $\{110\}_{рейдит}//\{110\}_{циркон}$ и $\{001\}_{циркон}$, $\{100\}_{рейдит}//\{112\}_{циркон}$, $\{112\}_{рейдит}$ // $\{112\}_{циркон}$ и $\{100\}_{циркон}$ (рис. 6н–р), имеет размер от единиц нанометров до десятков мкм; образуются при P > 30 ГПа и от 900°C (Cavosie et al., 2015; Erickson et al., 2017a), обнаружено 9 зерен;

з) простые оксиды (SiO_2 и ZrO_2) представлены в виде гранул или минеральных включений в цирконе размером от единиц нм до десятков мкм (рис. 6с–у); образуются при T > 1673°C (Timms et al., 2017; Chinchalkar et al., 2024), обнаружено 14 зерен.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе продемонстрировано, что метод EBSD крайне требователен к качеству полировки образцов. Отработана методика пробоподготовки шлифов для EBSD-метода, рассмотрены методы обработки EBSD-данных, позволяющих повысить качество индексирования дифракционных изображений. Повышена эффективность обнаружения и анализа ударно-преобразованных зерен циркона с использованием сканирующего электронного микроскопа SEM Tescan MIRA LMS, Oxford Instruments EDS X-max80 и EBSD Nordlys Nano, оптимизированы условия регистрации BSE-, SE-, FSE-, CL-изображений и EBSD-карт; разработан алгоритм поиска минералов в шлифах, изготовленных из отобранных образцов кратеров. Методика апробирована на серии из 50 шлифов импактных пород Кара и Вредефорта, в результате чего обнаружено 436 зерен циркона, среди которых выявлены все известные типы микродеформаций зерен циркона.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
REFERENCES

Фельдман В.И. (2018) Импактитогенез. (Ред. Л.И. Глазовская). М.: КДУ; Университетская книга, 154 с. (Feldman V.I. (2018) Impactitogenesis. (Ed. L.I. Glazovskaya). Moscow, KDU; Universitetskaya Kniga, 154 p.)

Bohor B.F., Betterton W.J., Krogh T.E. (1993) Impact-shocked zircons: Discovery of shock-induced textures reflecting increasing degrees of shock metamorphism. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **119**(3), 419-424.

Cavosie A.J., Erickson T.M., Timms N.E., Reddy S.M., Ta-

lavera C., Montalvo S.D., Moser D. (2015) A terrestrial perspective on using ex situ shocked zircons to date lunar impacts. *Geology*, **43**(11), 999-1002.

Cavosie A.J., Quintero R.R., Radovan H.A., Moser D.E. (2010) A record of ancient cataclysm in modern sand: Shock microstructures in detrital minerals from the Vaal River, Vredefort Dome, South Africa. *Bulletin*, **122**(11-12), 1968-1980.

Cavosie A.J., Timms N.E., Ferrière L., Rochette P. (2018) FRIGN zircon – The only terrestrial mineral diagnostic of high-pressure and high-temperature shock deformation. *Geology*, **46**(10), 891-894.

Chinchalkar N.S., Osinski G.R., Erickson T.M., Cayron C. (2024) Zircon microstructures record high temperature and pressure conditions during impact melt evolution at the West Clearwater Lake impact structure, Canada. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **636**, 118714.

Corfu F., Hanchar J.M., Hoskin P.W., Kinny P. (2003) Atlas of zircon textures. *Rev. Miner. Geochem.*, **53**(1), 469-500.

Erickson T.M., Pearce M.A., Reddy S.M., Timms N.E., Cavosie A.J., Bourdet J., Nemchin A.A. (2017) Microstructural constraints on the mechanisms of the transformation to reidite in naturally shocked zircon. *Contrib. Miner. Petrol.*, **172**, 1-26.

Erickson C.A., Wink L.K., Ray B., Early M.C., Stiegelmeyer E., Mathieu-Frasier L., McDougle C.J. (2013) Impact of acamprosate on behavior and brain-derived neurotrophic factor: An open-label study in youth with fragile X syndrome. *Psychopharmacology*, **228**, 75-84.

Finch R.J., Hanchar J.M. (2003) Structure and chemistry of zircon and zircon-group minerals. *Rev. Miner. Geochem.*, **53**(1), 1-25.

French B.M. (1998) Traces of catastrophe: A handbook of shock-metamorphic effects in terrestrial meteorite impact structures (No. LPI-Contrib-954).

Kovaleva E., Zamyatin D.A. (2021) Revealing microstructural properties of shocked and tectonically deformed zircon from the Vredefort impact structure: Raman spectroscopy combined with SEM microanalyses.

Leroux H., Reimold W.U., Koeberl C., Hornemann U., Doukhan J.C. (1999) Experimental shock deformation in zircon: A transmission electron microscopic study. *Earth Planet. Sci. Lett.*, **169**(3-4), 291-301.

Moser D.E., Cupelli C.L., Barker I.R., Flowers R.M., Bowman J.R., Wooden J., Hart J.R. (2011) New zircon shock phenomena and their use for dating and reconstruction of large impact structures revealed by electron nanobeam (EBSD, CL, EDS) and isotopic U–Pb and (U–Th)/He analysis of the Vredefort dome. *Canad. J. Earth Sci.*, **48**(2), 117-139.

Timms N.E., Erickson T.M., Pearce M.A., Cavosie A.J., Schmieder M., Tohver E., Wittmann A. (2017) A pressure-temperature phase diagram for zircon at extreme conditions. *Earth-Sci. Rev.*, **165**, 185-202.

Timms N.E., Reddy S.M., Healy D., Nemchin A.A., Grange M.L., Pidgeon R.T., Hart R. (2012) Resolution of impact-related microstructures in lunar zircon: A shock-deformation mechanism map. *Meteor. Planet. Sci.*, **47**(1), 120-141.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

УДК 004.9:550.43 DOI: 10.24930/1681-9004-2025-25-2-320-335

Применение методов машинного обучения для классификации кварцитов по химическому составу: влияние микроэлементов и геохимическая идентификация

А. С. Мясникова, Р. Ю. Шендрик, И. А. Елисеев, О. И. Чачанагова, А. М. Федоров, А. И. Непомнящих

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А, e-mail: sasham@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 30.12.2024 г., принята к печати 04.04.2025 г.

Объект исследования. Кварциты из различных участков Восточно-Саянского кварценосного района. *Цель*. Целью данного исследования является применение методов машинного обучения для эффективной классификации образцов кварцитов по их химическому составу, включая идентификацию ключевых микроэлементов, таких как марганец, и выявление геохимических различий между образцами. *Материалы и методы*. В исследовании использовались данные химического анализа 776 образцов кварцита, которые были подвергнуты интерпретации с помощью методов машинного обучения. В качестве методов были применены стандартные техники предварительной обработки данных, такие как нормализация, а также аугментация данных с использованием SMOTE для решения проблемы дисбаланса классов. В итоге был выбран алгоритм CatBoost, который показал высокую точность классификации. *Результаты*. Результаты кросс-валидации показали, что алгоритм CatBoost достиг точности классификации до 97%. Важность признаков указывает на то, что марганец является ключевым элементом в классификации образцов, в то время как такие элементы, как алюминий и калий, оказывают вспомогательное влияние. Также успешно проведен анализ классификации по цвету кварцитов с точностью до 0.94. *Выводы*. Исследование демонстрирует эффективность применения методов машинного обучения для анализа химического состава кварцитов, предоставляя новые возможности для геохимических и археологических исследований.

Ключевые слова: *кварциты, машинное обучение, классификация горных пород, RobustScaler, статистический анализ*

Источник финансирования

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0004

Application of machine learning methods to classify quartzites by chemical composition: the influence of trace elements and geochemical identification

Alexandra S. Myasnikova, Roman Yu. Shendrik, Igor A. Eliseev, Olga I. Chachanagova, Alexander M. Fedorov, Alexander I. Nepomniyschikh

A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, 1A Favorsky st., Irkutsk 664033, Russia, e-mail: sasham@igc.irk.ru

Received 30.12.2024, accepted 04.04.2025

Research subject. Quartzites from Different Sites of the East Sayan Quartz-Bearing Region. *Aim*. The aim of this study is to apply machine learning methods to effectively classify quartzite samples by their chemical composition, including the identification of key trace elements such as manganese and the detection of geochemical differences between samples. *Materials and methods*. The study used chemical analysis data from 776 quartzite samples, which were interpreted using machine learning methods. Standard data preprocessing techniques such as normalization were applied as well as data augmentation using SMOTE to solve the class imbalance problem. As a result, the CatBoost algorithm was selected, which showed high classification accuracy. *Results*. Cross-validation results showed that the CatBoost algorithm

Для цитирования: Мясникова А.С., Шендрик Р.Ю., Елисеев И.А., Чачанагова О.И., Федоров А.М., Непомнящих А.И. (2025) Применение методов машинного обучения для классификации кварцитов по химическому составу: влияние микроэлементов и геохимическая идентификация. *Литосфера*, **25**(2), 320-335. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-320-335. EDN: XFIXKQ

For citation: Myasnikova A.S., Shendrik R.Yu., Eliseev I.A., Chachanagova O.I., Fedorov A.M., Nepomniyschikh A.I. (2025) Application of machine learning methods to classify quartzites by chemical composition: the influence of trace elements and geochemical identification. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 320-335. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-320-335. EDN: XFIXKQ

© А.С. Мясникова, Р.Ю. Шендрик, И.А. Елисеев, О.И. Чачанагова, А.М. Федоров, А.И. Непомнящих, 2025

achieved classification accuracy of up to 97%. The importance of features indicates that manganese is a key element in the classification of samples, while elements such as aluminum and potassium have a supporting effect. The analysis of the classification by color of quartzites with an accuracy of 0.94 was also successfully carried out. *Conclusions*. The study demonstrates the effectiveness of applying machine learning methods to the analysis of the chemical composition of quartzites, providing new opportunities for geochemical and archaeological research.

Keywords: *quartzites, machine learning, rock classification, RobustScaler, statistical analysis*

Funding information

The study was performed by the governmental assignment in terms of Project 0284-2021-0004

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы методы машинного обучения становятся все более востребованными в геохимических исследованиях, предлагая новые возможности для анализа многомерных данных. Особый интерес представляет задача классификации горных пород по химическому составу, которая имеет значение как для фундаментальной геологии, так и для прикладных археологических исследований. В то время как традиционные статистические методы часто оказываются недостаточно эффективными для обработки сложных геохимических данных, алгоритмы машинного обучения демонстрируют впечатляющие результаты в подобных задачах, что подтверждается работами последних (Wang, 2021; Zhu, 2023; Hnila, 2025).

Особую актуальность приобретает изучение кварцитов – метаморфических пород, широко распространенных, но сложных для диагностики из-за вариабельности их химического состава. В геологическом аспекте точная классификация кварцитов позволяет уточнить условия их формирования и выявить закономерности распределения в пределах месторождений (Аюржанаева, 2020). Для археологии же определение источников каменного сырья имеет принципиальное значение при реконструкции древних производственных цепочек, торговых путей и миграций населения (Pitblado, 2008; Pitblado, 2013). Однако, в отличие от хорошо изученных в этом отношении обсидианов и кремней, кварциты до сих пор остаются недостаточно исследованными, особенно на территории России.

Данное исследование направлено на разработку методики дифференциации кварцитов Восточно-Саянского района с использованием современных методов машинного обучения. В работе решается комплекс взаимосвязанных задач: во-первых, оценивается возможность точной классификации образцов с разных участков одного месторождения на основе их геохимических характеристик; во-вторых, проводится сравнительный анализ эффективности различных алгоритмов для решения этой задачи; в-третьих, определяются ключевые химические маркеры, наиболее значимые для различения кварцитов. Особое внимание уделяется интерпретируемости моделей с помощью современных методов explainable AI (Lundberg, 2017), что важно как для геологов, так и для археологов.

Полученные результаты имеют междисциплинарное значение. С геологической точки зрения, они позволяют уточнить особенности химического состава кварцитов изучаемого региона и разработать новые подходы к их классификации. В археологическом аспекте исследование создает основу для будущих работ по атрибуции каменных артефактов и реконструкции древних хозяйственных систем Южной Сибири. Методика, предложенная в работе, может быть адаптирована для изучения других типов горных пород и применена при решении широкого круга задач в области геохимии и археометрии.

В исследовании наряду с определением месторождения была проведена классификация кварцитов по цвету для оценки возможностей машинного обучения в решении подобных задач и выявления связи между химическим составом и окраской пород. Этот аспект работы имеет важное практическое значение, поскольку цвет является одним из ключевых диагностических признаков, используемых как в археологической практике при атрибуции артефактов, так и в промышленности при сортировке минерального сырья. Однако автоматизация цветовой классификации сталкивается с рядом методологических сложностей, включая субъективность визуального описания, нелинейный характер зависимости между содержанием элементов-хромофоров и наблюдаемым цветом, а также влияние текстурных особенностей породы на ее оптические свойства.

ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Проявления кварцевого сырья Восточно-Саянского кварценосного района пространственно приурочены к карбонатно-кремнистой толще среднерифейского возраста в обрамлении Гарганской

глыбы. Мощность толщи достигает 1000 м, протяженность – 100–120 км с перерывами, от верховьев р. Ока до р. Онот. Кварцитовая толща имеет мощность не более 300 м. Карбонатно-кремнистая толща прорывается крупными телами гранитоидов (преимущественно гранодиоритами) сумсунурского комплекса возрастом 790 млн лет.

Кварциты толщи относится к метаморфизованным хемогенно-осадочным образованиям. Кварциты представляют собой в различной степени перекристаллизованные массивные и пятнисто-полосчатые черные, темно-серые до белых, мелко- и тонкозернистые кварциты, темно-серые и серые сливные кварциты, белые, желтоватые, светло-серые и серые порфиробластические суперкварциты и их аналоги.

Пробы для исследований отбирались на Ока-Урикском и Урда-Гарганском участках (Федоров, 2021) расположенных на расстоянии 15 км друг от друга и разделенных Гарганским плутоном сумсунурского комплекса. Ока-Урикский и Урда-Гарганский узлы представляют собой группы несколько изолированных друг от друга выходов на поверхность кварцитов, разделенных межгорными долинами. Ока-Урикский и Урдагарганский узлы характеризуются однотипным набором разновидностей кварцитов, но с несколько отличными соотношениями их объемов.

Отличаются Ока-Урикский и Урдагарганский узлы структурными особенностями строения толщи и, объемами и составом прорывающих толщу мелких интрузивных тел. Этим участкам свойственны открытые асимметричные складки, плоскость складчатости которых полого погружается в северо-западном направлении. Возникновение складчатости связано с межслойными надвигами и обусловлено продольным сжатием по линии северо-запад – юго-восток и наличием близко расположенного фундамента Гарганской глыбы.

Для Ока-Урикского узла характерны редкие и мелкие (до 3 м в поперечнике) дайки северо-западного, субширотного и субмеридионального простирания и штоки, не превышающие первых десятков метров в поперечнике. Интрузивные тела представлены гранодиоритами, плагиогранитами, кварцевыми диоритовыми порфиритами и тонкозернистым габбро.

В пределах Урдагарганского узла картируется крупная складка, рассчитанный наклон шарнира которой имеет падение в юго-западном направлении под углом около 17°. В апикальной части складки отмечается серия крупных интрузий риолитов, риодацитов, дацитов, граносиенитов, диоритов, габбро-диоритов, габбро с порфирами. Кроме того, отмечаются единичные маломощные пегматитовые жилы. Морфология интрузивных тел в плане варьирует от отдельных линз разной мощности до ветвящихся удлиненных даек. Протяженность интрузивных тел от первых десятков до 200 м, мощность от первых метров до 30 м. Простирание тел преимущественно северо-восточное, в редких случаях северо-западное.

Контактовое воздействие интрузий выражается в окварцевании, мусковитизации, калишпатизции, тремолитизации, метасоматизме и скарнировании карбонатных, кремнисто-карбонатных и кремневых пород на глубину до 10 м.

Пробы кварцитов анализировались в Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS), пламенной фотометрии (ПФ) и атомного эмиссионно-спектрального анализа (АЭСА). Методика предварительной пробоподготовки подробно описана в работах (Fedorov, 2019; Непомнящих, 2023), поэтому в данной статье мы на этом останавливаться не будем. В результате исследований было проанализировано 254 пробы с Ока-Урикского участка и 522 пробы с Урда-Гарганского узла. Данные были объединены и перемешены для целей изучения возможности определения месторождения по данным химического анализа (далее – сводная таблица). Кроме того, был проведен анализ данных по отдельности для разных участков. Примесный состав исследуемых кварцитов приведен на рис. 1. Как видно из этого рисунка, примесный состав этих участков в среднем отличается, однако отнести случайно найденный образец кварцита к какому-либо участку затруднительно в связи с большим разбросом примесного состава.

В литературе есть данные об определении месторождений и генезиса кварцитов на основе их химического состава (Götze, 2012; Müller, 2012; Pitblado, 2013; Shah, 2022), однако, в образцах, взятых с Ока-Урикского и Урда-Гарганского узлов не наблюдается четкого распределения примесей, что хорошо видно на рис. 2.

На рис. 3 представлены корреляционные зависимости примесного состава кварцитов Ока-Урикского и Урда-Гарганского участков, рассчитанные с помощью коэффициента Phi_K. Phi_K – это коэффициент корреляции, который последовательно применяется к категориальным, порядковым и интервальным переменным. Он основан на уточнениях теста гипотезы Пирсона о независимости переменных и интерпретируется как наклон в повернутом двумерном нормальном распределении. Преимущества Phi_K включают согласованное применение к различным типам переменных, учет нелинейной зависимости, а также восстановление коэффициента корреляции Пирсона для двумерного нормального распределения. Это делает данный коэффициент полезным для анализа корреляционных матриц с переменными смешанного типа. Подробности о методологии и оценке статистической значимости корреляций можно найти

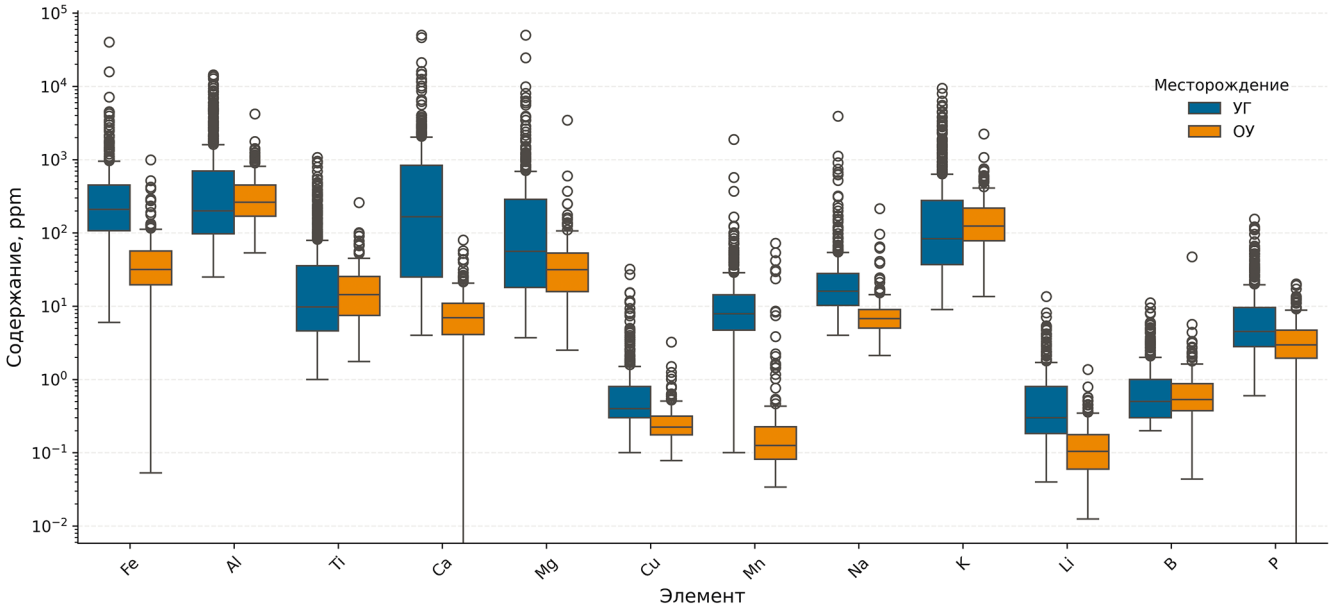

Рис. 1. Карта содержания элементов в кварцитах Ока-Урикского узла (ОУ) и Урда-Гарганского узла (УГ).

Высота цветных столбиков отражает диапазон квартилей. Черные границы представляют собой средние значения, в то время как горизонтальная черная линия внутри каждого цветного столбика обозначает медиану. “Усы” каждой боксовой диаграммы указывают на экстремальные значения, которые находятся в пределах 1.5 раз межквартильного размаха за пределами краев столбика. Белые точки соответствуют “выбросам”.

Fig. 1. Elemental content map of quartzites from the Oka-Urik cluster (ОУ) and Urda-Gargan cluster (УГ).

The height of the colored bars reflects the quartile range. The black borders represent the mean values, while the horizontal black line inside each colored bar denotes the median. The whiskers of each box plot indicate extreme values that are within 1.5 times the interquartile range outside the bar edges. White dots correspond to outliers.

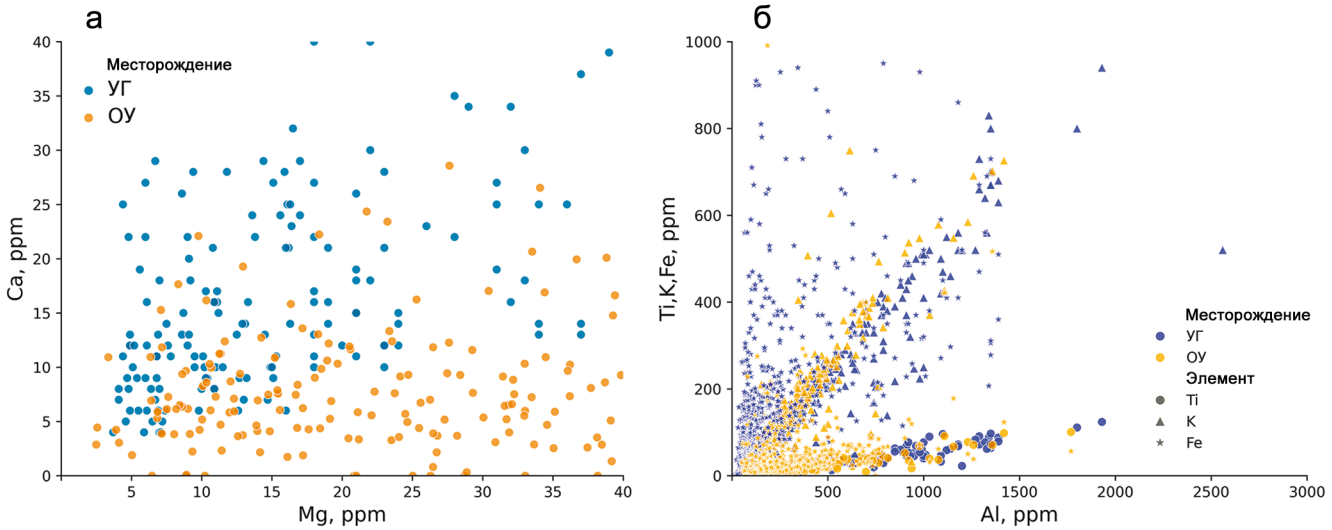

Рис. 2. Двумерные графики концентраций элементов в образцах кварцитов: концентрации кальция и магния (а); сводные концентрации титана, калия и железа в зависимости от концентрации алюминия (б).

Данные приведены для всех образцов кварцитов. УГ – кварциты Урда-Гарганского участка, ОУ – кварциты Ока-Урикского участка.

Fig. 2. Two-dimensional plots of elemental concentrations in quartzite samples: calcium and magnesium concentrations (a); combined titanium, potassium, and iron concentrations versus aluminum concentrations (б).

Data are presented for all quartzite samples. УГ – quartzites of the Urda-Gargan area, ОУ – quartzites of the Oka-Urik area.

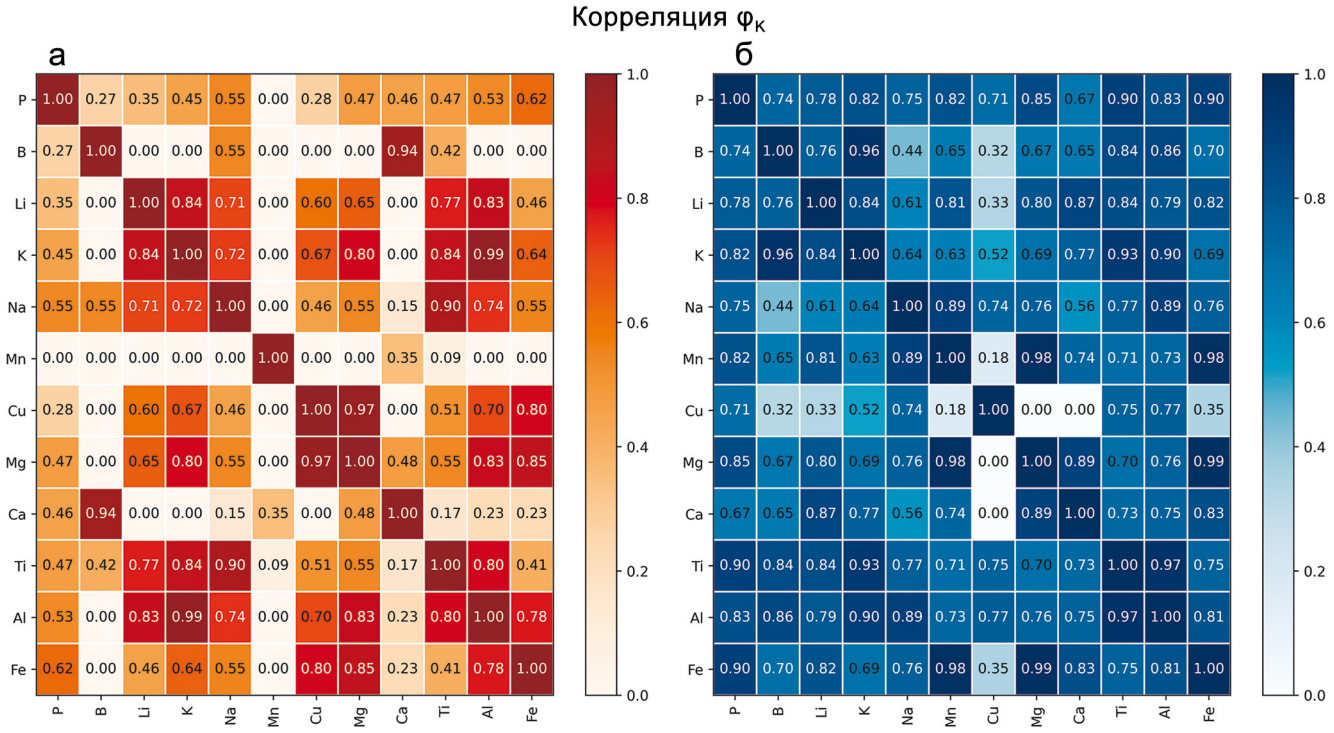

Рис. 3. Карты корреляции по Phi_K между элементами для кварцитов Ока-Урикского узла (а) и Урда-Гарганского узла (б).

Чем темнее цвет – тем сильнее корреляционная зависимость.

Fig. 3. Phi_K correlation maps between elements for quartzites of the Oka-Urik cluster (a) and the Urda-Gargan cluster (б).

The darker the color, the stronger the correlation.

в соответствующей публикации (Baak, 2020). Оценка карт позволяет сделать некоторые выводы о взаимном распределении примесей:

– для Ока-Урикского узла характерны сильные корреляционные зависимости между Al и K, а также между Ca и B;

– для Урда-Гарганского узла наблюдается сильная корреляция между такими элементами как Al и Ti, Al и K, Fe, Mn и Mg.

Необходимо отметить, что матрицы корреляции (даже учитывающие нелинейные зависимости) не дают полной картины о взаимосвязи элементов в кварцитах, так как учитывают только их попарное распределение. Далее мы покажем, что методы машинного обучения могут улавливать более тонкие зависимости распределения элементов.

В ходе исследования цветовая классификация кварцитов проводилась визуальным методом без использования стандартизированных цветовых шкал. Все образцы были разделены на цветовые группы на основе непосредственного визуального осмотра, что соответствует практике многих полевых и лабораторных исследований в геологии и археологии. Такой подход, несмотря на определенную субъективность, оправдан в рамках данного исследования по нескольким причинам.

1. Основной целью цветовой классификации была проверка принципиальной возможности связи макроскопических визуальных характеристик с химическим составом, а не создание эталонной системы цветовых стандартов.

2. Визуальная оценка остается наиболее распространенным и практически значимым методом в археологической практике при работе с каменными артефактами.

3. Все образцы оценивались одним исследователем в сходных условиях освещения, что обеспечивало относительную однородность оценок.

Однако у данного метода остались ограничения, связанная с некоторой условностью границ между цветовыми группами. Также не учитывались возможные оптические эффекты, связанные с текстурой образцов. Кроме того, тонкие цветовые нюансы могли остаться незамеченными.

Тем не менее, даже такая упрощенная классификация позволила выявить статистически значимые связи между визуальными характеристиками и химическим составом, что подтверждает практи-

ческую ценность проведенного анализа. Полученные результаты следует рассматривать как первый шаг в изучении этой проблемы, открывающий перспективы для более точных измерений с использованием спектрофотометрических методов в будущих исследованиях.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для статистического анализа геохимических различий между образцами кварцитов из разных участков были последовательно применены два метода. Тест Манна-Уитни, как непараметрический аналог t-критерия, позволил выявить значимые различия в распределениях концентраций элементов между Ока-Урикским и Урда-Гарганским участками, несмотря на наличие выбросов и отклонения от нормального распределения в данных. Критерий Дипера дополнил этот анализ, обнаружив внутреннюю неоднородность в распределениях некоторых элементов, что проявлялось в мультимодальности их концентрационных профилей. Алюминий показал статистически значимые различия между участками ($p = 0.042$), что может быть связано с различным содержанием слюд в кварцитах. Бор и титан демонстрируют тенденцию к различиям ($p = 0.090$ и $p = 0.087$ соответственно), однако эти результаты не достигают стандартного уровня значимости. Остальные элементы проявляют исключительно сильные различия ($p < 0.001$), подтверждая их роль как надежных геохимических маркеров. Полученные статистические выводы стали основой для последующего применения методов машинного обучения, подтвердив как значимые различия между участками, так и сложную внутреннюю структуру данных, требующую учета при построении классификационных моделей.

Первоначально была исследована возможность разделения образцов по химическому составу с помощью простых классических методов. К сожалению, метод главных компонент (англ. principal component analysis, PCA) в данном случае оказался неспособен отобразить принципиальные различия в химическом составе образцов с двух разных участков. Однако, похожий с PCA метод t-SNE достаточно хорошо справился с данной задачей (рис. 4), что дало шанс на то, что более мощные методы машинного обучения также справятся с определением месторождения по химическому составу. t-SNE (t-distributed Stochastic Neighbor Embedding) – это алгоритм машинного обучения для нелинейного снижения размерности, разработанный для визуализации высокоразмерных данных в двух- или трехмерном пространстве, моделируя похожие объекты как близкие точки, а непохожие – как отдаленные (Maaten, 2014). Метод t-SNE способен обнаружить нелинейные зависимости, что эффективно для выявления сложных паттернов, когда линейные методы не дают результатов. Кроме того, это метод сохраняет локальную структуру данных, что удобно для анализа кластеров и визуализации объектов, находящихся вблизи друг от друга в исходном пространстве. Этот метод особенно полезен для нахождения скрытых паттернов в данных.

Сам процесс машинного обучения состоял из нескольких этапов, так как предварительная обработка данных играет ключевую роль в оптимизации их качества. Процессы, такие как нормализация, преобразование и расширение набора данных, значительно повышают точность и эффективность последующей классификации. Это особенно важно в контексте машинного обучения, поскольку качество входных данных оказывает прямое влияние на продуктивность модели. Во-первых, была выполнена стандартизация и нормализация данных. В работе для нормализации геохимических данных был применен метод RobustScaler, обеспечивающий устойчивость к выбросам и значительным вариациям в концентрациях химических элементов. В отличие от стандартных методов нормализации, использующих среднее значение и стандартное отклонение, RobustScaler основан на медиане и межквартильном размахе (IQR), что делает его особенно подходящим для анализа данных с аномальными значениями и нестандартными распределениями. Преобразование данных выполняется по формуле, где из каждого значения вычитается медиана соответствующего признака, после чего результат делится на межквартильный размах (разность между 75-м и 25-м перцентилями). Такой подход сохраняет структуру исходных данных и обеспечивает сопоставимость различных химических элементов, концентрации которых могут отличаться на несколько порядков. Выбор RobustScaler обусловлен спецификой геохимических данных, для которых характерны широкий диапазон концентраций (от следовых количеств до процентов), наличие выбросов и непараметрические распределения. Метод демонстрирует устойчивость к аномальным значениям, не искажая общую картину распределения данных, что критически важно для последующего применения алгоритмов машинного обучения, чувствительных к масштабу признаков. В частности, RobustScaler позволяет корректно сравнивать вклад различных элементов, концентрации которых изначально измерялись в разных единицах или имели существенно отличающиеся диапазоны значений. Практическая реализация нормализации включала следующие этапы: сначала для каждого химического элемента вычислялись медиана и межквартильный размах на основе обучающей выборки, затем эти параметры использовались для преобразования всех данных. Важно отметить, что параметры нормализации определялись только на обучающей выборке, а затем применялись к тестовым данным, что исключает инфор-

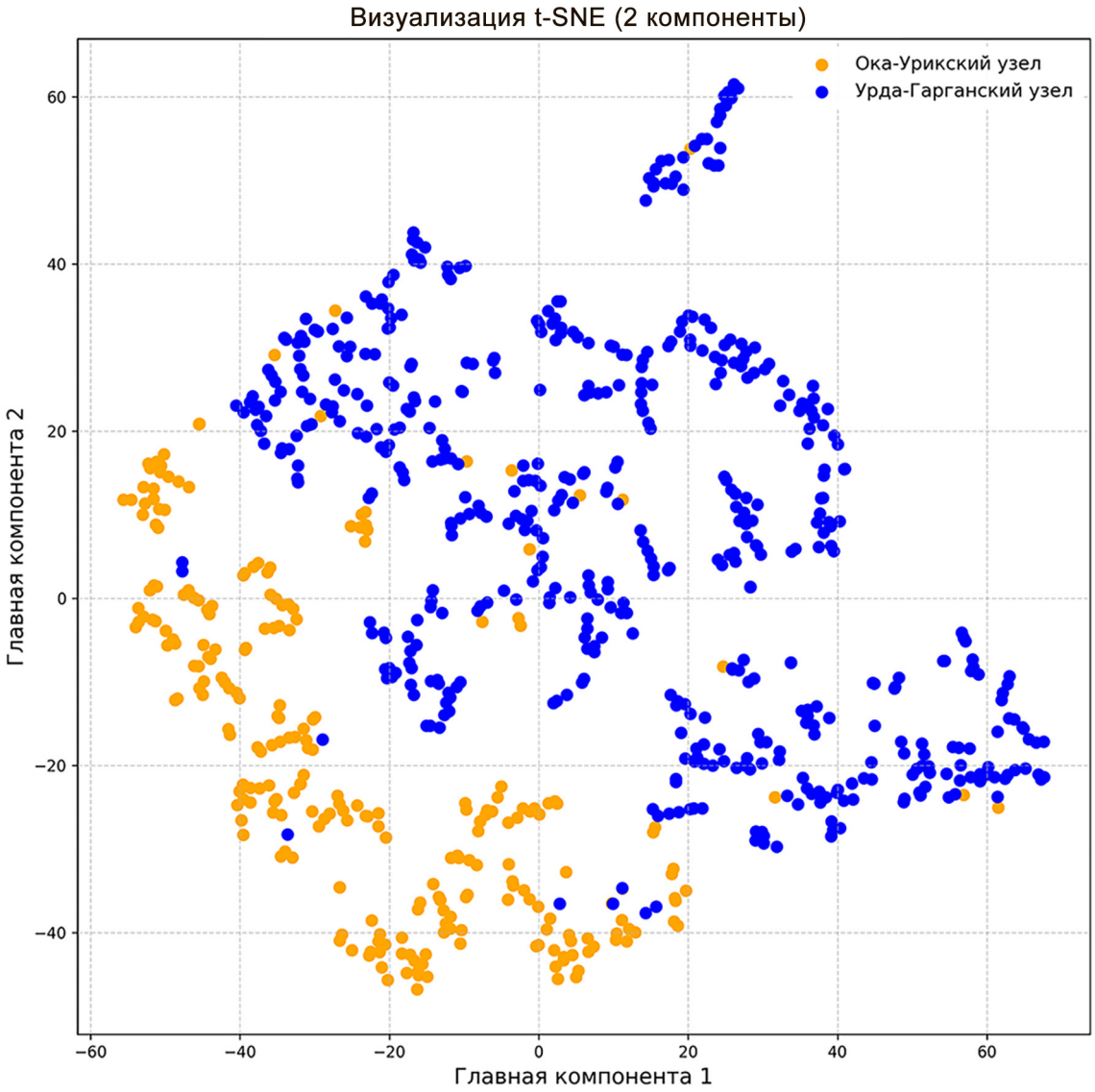

Рис 4. 2-х компонентное распределение t_SNE по сводной таблице.

Визуализация методом t-SNE выполнена с параметрами: размерность проекции – 2D, Perplexity – 10 (оптимизировано по метрике silhouette_score), random state – 12345 (для воспроизводимости).

Fig. 4. 2-component t_SNE distribution for the summary table.

Visualization using the t-SNE method was performed with the following parameters: projection dimension – 2D, Perplexity – 10 (optimized by the silhouette_score metric), random state – 12345 (for reproducibility).

мационную утечку и обеспечивает корректность валидации моделей. Визуальный анализ распределений до и после нормализации подтвердил эффективность метода: RobustScaler успешно уменьшил влияние выбросов, сохранив при этом основные особенности исходных данных. Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности использования RobustScaler для предобработки геохимических данных перед применением методов машинного обучения. Это особенно полезно для алгоритмов машинного обучения, которые чувствительны к масштабу, таким как градиентный спуск или алгоритмы на основе расстояний (например, K-ближайших соседей).

Следующим шагом стала аугментация данных для расширения проблемы дисбаланса данных. В качестве метода реализации аугментации данных был выбран алгоритм SMOTE (Chawla, 2002). На рис. 5 представлены результаты десятикратной перекрестной проверки для пяти методов и разных целевых переменных, причем данные иллюстрируют как результаты до, так и после примене-

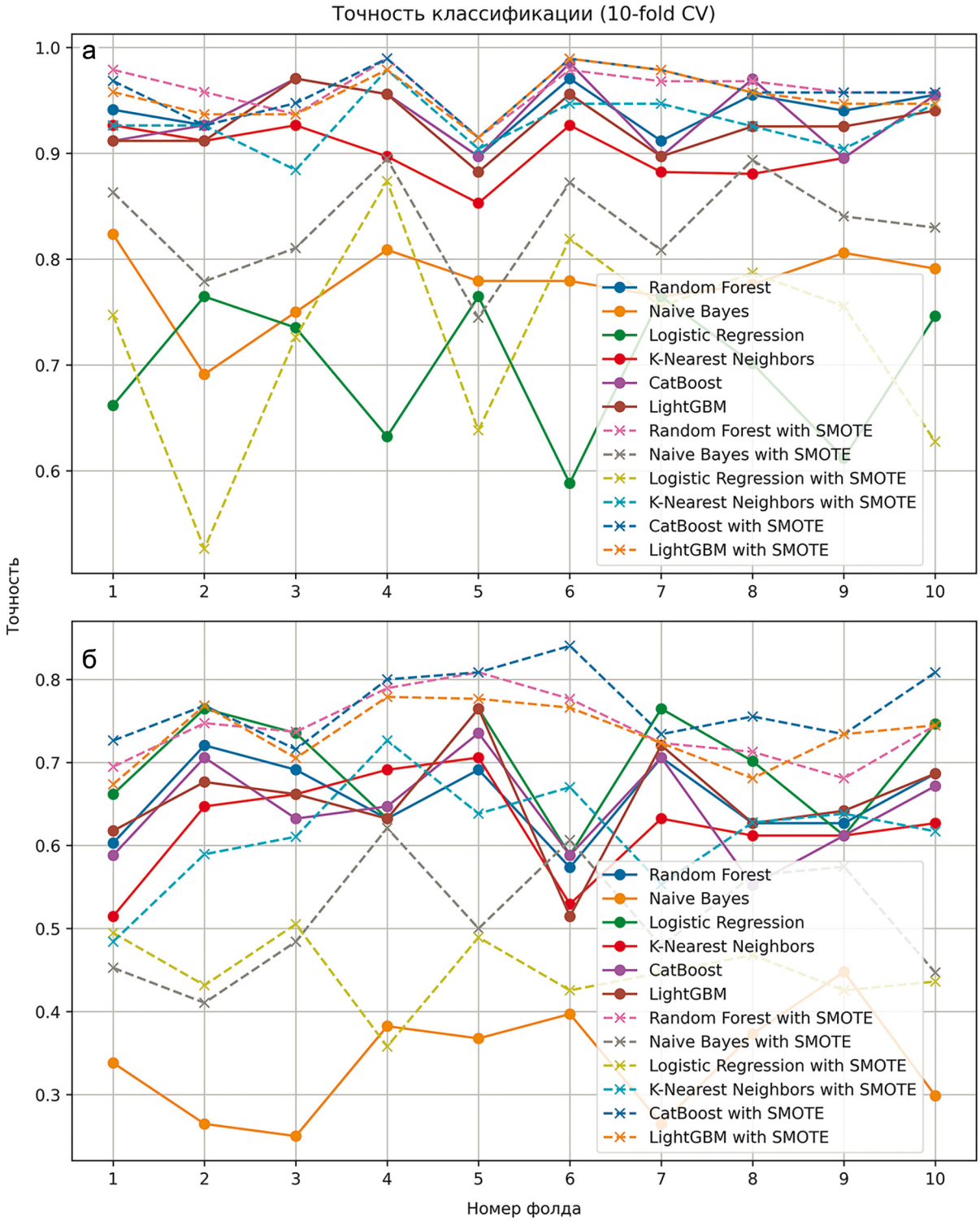

Рис. 5. Кривые кросс-валидации с n-кратным разделением для разных целевых переменных: месторождение (а) и цвет (б).

Fig. 5. Cross-validation curves with n-fold splitting for different target variables: deposit (a) and color (б).

ния SMOTE к набору данных. Использование десятикратной перекрестной проверки имеет широкое применение, так как позволяет снизить неопределенность в процессе выбора тестового набора данных. Однако применение SMOTE не привело к статистически значимому улучшению классификации

по месторождению (Δaccuracy = +2.3%). Это может объяснятся несколькими причинами: во-первых, исходный дисбаланс классов не требовал коррекции, во-вторых, решающее значение имел элемент, распределение которого уже было сбалансировано, и, в-третьих, синтетические образцы искажали корреляции между второстепенными элементами. Таким образом, для данного типа геохимических данных с умеренным дисбалансом предобработка SMOTE может быть избыточной. Однако, применение SMOTE при решении задачи классификации по цвету приводит к значительному увеличению работоспособности модели и увеличению точности классификации.

Здесь необходимо отметить, то методы, основанные на градиентном бустинге (CatBoost, LightGBM, XGBoost), демонстрируют высокую устойчивость к неоднородности данных, разбросу значений и дисбалансу классов. Тем не менее, в соответствии с общепринятой практикой, мы также включили в анализ базовую модель (например, Naive Bayes и Logistic Regression) в качестве контрольного алгоритма для валидации результатов.

Одним из важных моментов в машинном обучении является выбор классификатора. В нашем исследовании мы использовали следующие классификаторы.

1. *Random Forest* (Breiman, 2001). Ансамблевый метод, который использует множество деревьев решений для классификации. Каждое дерево обучается на случайной подвыборке данных, что помогает уменьшить риск переобучения и повышает общую точность модели.

2. *Naive Bayes* (Manning, 2008). Вероятностный классификатор, основанный на теореме Байеса, который предполагает независимость признаков. Он идеально подходит для задач, где разнообразие данных и классификация по категориям имеют важное значение, например, в спам-фильтрах.

3. *Logistic Regression* (Yu, 2011). Этот метод используется для бинарной классификации, прогнозируя вероятность принадлежности к классу. Несмотря на название, это на самом деле метод линейной модели, который применяет логистическую функцию для преобразования линейной комбинации входных признаков в вероятность.

4. *K-Nearest Neighbors (KNN)*. Метод, основанный на принципе близости, который классифицирует новые данные, основываясь на классах k ближайших соседей. Этот метод прост в реализации и эффективен для небольших наборов данных, но может быть медлительным для крупных выборок.

5. *CatBoost* (Prokhorenkova, 2017) и *LightGBM* (Ke, 2017). Градиентные бустинги, разработанные для работы с категориальными признаками без необходимости их предварительной обработки. Они идеально подходят для обработки смешанных типов данных и могут эффективно управлять большими объемами информации, обеспечивая высокую точность модели.

В качестве метрики оценки классификаторов была использована точность (accuracy), которая представляет собой долю правильно классифицированных примеров к общему числу примеров в тестовом наборе. Эта метрика позволяет получить общее представление о производительности модели, но может быть недостаточно информативна в случае сильно несбалансированных данных. Однако, так как мы используем балансировку данных, то считаем эту метрику достаточной для наших целей.

Настройка алгоритмов машинного обучения проводилась с использованием фреймворка Optuna v3.0.0 (https://optuna.org), позволяющего эффективно подбирать оптимальные комбинации гиперпараметров. В ходе исследования проводился поиск по сетке с байесовской оптимизацией, что существенно сокращает время вычислений по сравнению с полным перебором. Для каждого классификатора был определен уникальный набор настраиваемых параметров и диапазоны их значений, учитывающие специфику алгоритмов. В случае Random Forest оптимизировались количество деревьев, глубина, минимальное число образцов для разделения и другие ключевые параметры. Для логистической регрессии подбирались коэффициент регуляризации, тип нормы и метод оптимизации. Градиентный бустинг требовал настройки скорости обучения, глубины деревьев и параметров регуляризации.

Проведенная оптимизация гиперпараметров выявила несколько характерных закономерностей. Для ансамблевых методов (Random Forest, CatBoost, LightGBM) наблюдается устойчивая тенденция к использованию относительно большого количества базовых estimators (300–500), что соответствует современным рекомендациям по построению композитных моделей. При этом глубина деревьев сознательно ограничивается (5–9 уровней), что свидетельствует о направленности на предотвращение переобучения через регуляризацию.

Особый интерес представляет согласованность параметров, контролирующих сложность деревьев:

– минимальное число образцов для разделения (min_samples_split = 3 в Random Forest)

– минимальное число образцов в листе (min_samples_leaf = 1)

– ограничение максимального количества признаков (max_features = 'log2')

Эти значения указывают на баланс между сохранением достаточной выразительной мощности моделей и контролем их склонности к переобучению. В алгоритмах, основанных на градиентном бустинге (CatBoost, LGBM, XGBoost) дополнительно прослеживается единообразие в выборе скорости обучения (learning_rate 0.1–0.14), что со-

ответствует общепринятому “золотому диапазону” для данного класса методов. Для линейных моделей (Logistic Regression) и метода k-ближайших соседей параметры подобраны в соответствии с их теоретическими ограничениями. Особенно показателен крайне малый коэффициент сглаживания (var_smoothing = 2.21e-11) в наивном байесовском классификаторе, что говорит о работе с данными высокой размерности. Общей чертой всех моделей стало использование умеренных значений регуляризационных параметров (reg_alpha, reg_lambda), что подтверждает сбалансированность обучающей выборки и отсутствие необходимости в жестких ограничениях.

Основываясь на данных кросс-валидации (см. рис. 5) для дальнейшей работы был выбран алгоритм CatBoost показавший хорошую точность в обоих случаях.

Анализ важности признаков, влияющих на целевую метрику, производился, как с помощью встроенных методов, так и с помощью библиотеки SHAP (Lundberg, 2017). Анализ важности признаков позволяет углубить понимание распределения данных и повысить интерпретируемость модели классификации. В этом исследовании для анализа важности признаков был использован метод SHAP, который основывается на теории игр и вычисляет влияние отдельных признаков на целевую переменную с учетом полного набора признаков. Среднее абсолютное значение влияния признаков может служить индикатором их значимости, при этом результаты не зависят от используемой модели.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как было указано ранее, методы машинного обучения на основе градиентного спуска (CatBoost и LightGBM) показали лучшую метрику на кросс-валидации, равную 0.97. Однако такую же метрику показала и древовидная модель случайного леса (Random Forest), что говорит о том, что данные участки достаточно хорошо разделяются по химическому составу, несмотря на их достаточно близкое расположение и мы можем с точностью до 97% отнести любой исследуемый образец к той или иной группе. Если посмотреть на диаграммы важности признаков, то определяющим элементом в наших исследованиях является марганец, причем его влияние на этот процесс достаточно велико (рис. 6). Здесь необходимо отметить, что данные у нас нормированы и методы машинного обучения исследуют не абсолютные значения величин примесей, а именно их взаимное соотношение. Следовательно, существует значительная разница в распределении Mn в кварците исследуемых двух участков. Интересно, что влияние содержания остальных элементов практически одинаково. На диаграмме SHAP можно выделить такую особенность, что для B, Al и K показана обратная зависимость – их наибольшие значения указывают на принадлежность к Ока-Урикскому участку, тогда как высокие значения Mn, Li, Ca и P определяют принадлежность к Урда-Гарганскому узлу. Такое распределение скорее всего связано с минералами, которые окружают зерна кварца в кварцитах. Как было показано ранее для Ока-Урикского узла характерна высокая корреляция Al и K, что могло бы говорить о вхождении ионов алюминия в зерна кварца с ионами калия в качестве компенсаторов заряда. Однако проведенные ЭПР исследования не показывают никаких сигналов, свойственных ионам алюминия, поэтому можно говорить о том, что Al и K находятся в составе слюды, скорее всего мусковита. Для Урда-Гарганскому участка же характерна связь кальция и фосфора, что характерно для фосфоритов, а также корреляция Mn-Fe-Mg, что скорее всего говорит о наличии родонита. Отметим, что и фосфориты, и родонит могли образоваться в результате метаморфизма осадочных пород, как и кварциты исследуемых участков, однако никем не были обнаружены в кварцитах Восточного Саяна. Однако обнаружен апатит $Ca_5((PO_4)_3$ как связующее звено между кальцием и фосфором. Данный аспект требует более глубокого изучения.

Однако при внимательном рассмотрении диаграмм важности признаков на рис.6 можно увидеть разное взаимное расположение элементов по важности. Сравнительный анализ важности признаков с использованием SHAP-значений и метода feature_importances_ в CatBoost требует понимания их принципиальных различий. SHAP-значения, основанные на теории кооперативных игр, оценивают вклад каждого признака с учетом всех возможных взаимодействий между ними, предоставляя информацию как о величине, так и о направлении влияния на прогноз. В отличие от этого, feature_importances_ в CatBoost отражает частоту использования признаков при построении деревьев и степень улучшения качества разделения, не учитывая направленность воздействия. На практике согласованные результаты обоих методов для определенных признаков (например, содержания Mn) подтверждают их ключевую роль в модели. Расхождения же могут указывать на разные аспекты влияния: высокая SHAP-важность при низком показателе feature_importances_ характерна для признаков, действующих через сложные взаимодействия, тогда как обратная ситуация свидетельствует о частом использовании признака для расщеплений при его малом непосредственном вкладе в итоговый прогноз.

На рис. 5 было показано, что методы машинного обучения с неплохой точностью (до 0.94) можно также использовать для исследования цвета кварцитов. Здесь необходимо отметить, что низкая точность методов может быть связана еще и описанием

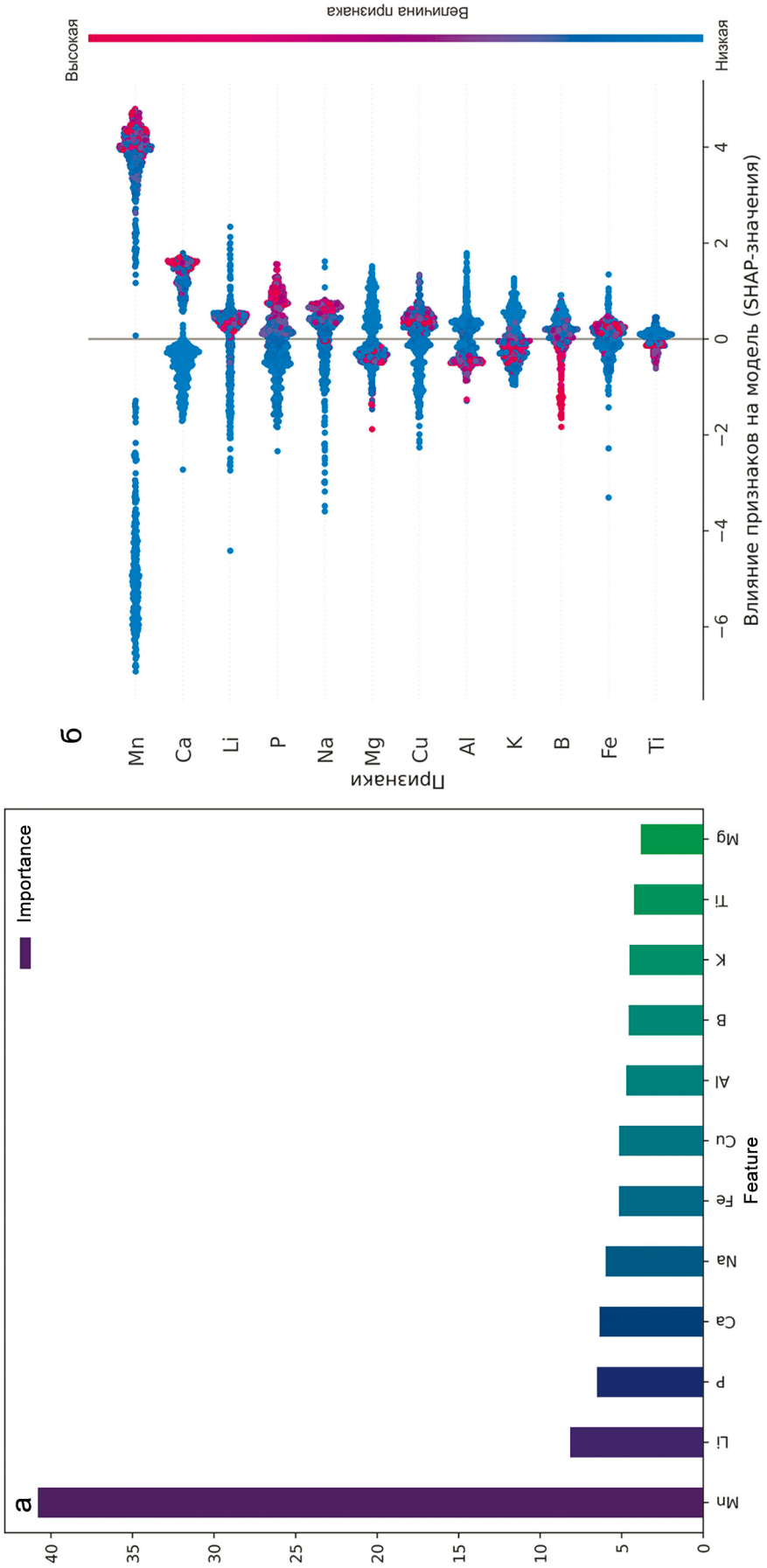

Рис. 6. Диаграммы важности признаков, рассчитанные с использованием метода feature_importances_ в CatBoost (а) и SHAP-значений (б).
Целевая переменная – месторождение. Признаки расположены в порядке убывания важности на основе их средних значений.

Fig. 6. Feature importance diagrams calculated using the feature_importances_ method in CatBoost (a) and SHAP values (б).
The target variable is deposit. Features are arranged in descending order of importance based on their average values.

цвета кварцитов (разметкой данных), так как это величина, которая зависит от многих факторов, таких как освещенность, время суток, осадки и т. д. Применение методов предобработки данных, таких как RobustScaler, хотя и обеспечило устойчивость к выбросам, могло непреднамеренно нивелировать слабые, но потенциально значимые геохимические сигналы, особенно для элементов с низкими концентрациями. Тем не менее на расширенном наборе данных были рассчитаны важности признаков с помощью метода SHAP. Результаты представлены на рис. 7. Из диаграмм видно, что на идентификацию цвета кварцитов примеси влияют по-разному. Так, идентификация белых кварцитов связана с большими значениями Li и Ca и низкими значениями Mn. Для светло-серого кварцита будет характерно повышенное содержание Na, K и Ti. Для черных и темно серых кварцитов определяющим является высокое содержание Mn и Fe, что в принципе согласуется с предположением, что темную окраску кварцитам дают соединения марганца. Отметим, что корреляционные карты для кварцитов, разделенных по цвету, практически одинаковы и не дают возможности сделать какие-либо выводы.

Еще одним примером того, что анализ важности факторов в методах машинного обучения работает лучше корреляции, является анализ концентрации кальция. На рис. 8 показаны диаграммы важности признаков для задачи регрессии по определению концентрации кальция на основе концентрации других примесей для кварцитов с разных участков. Для решения задачи регрессии также применялся метод CatBoost. Видно, что высокие содержания кальция в Ока-Урикском узле связаны с высоким содержанием натрия и фосфора, тогда как на картах корреляции (см. рис. 3) взаимосвязь между этими элементами практически отсутствует. Для Урда-Гарганского участка высокие содержания кальция связаны с высокими содержаниями Mg, Mn и Fe, что подтверждает присутствие силикатов марганца.

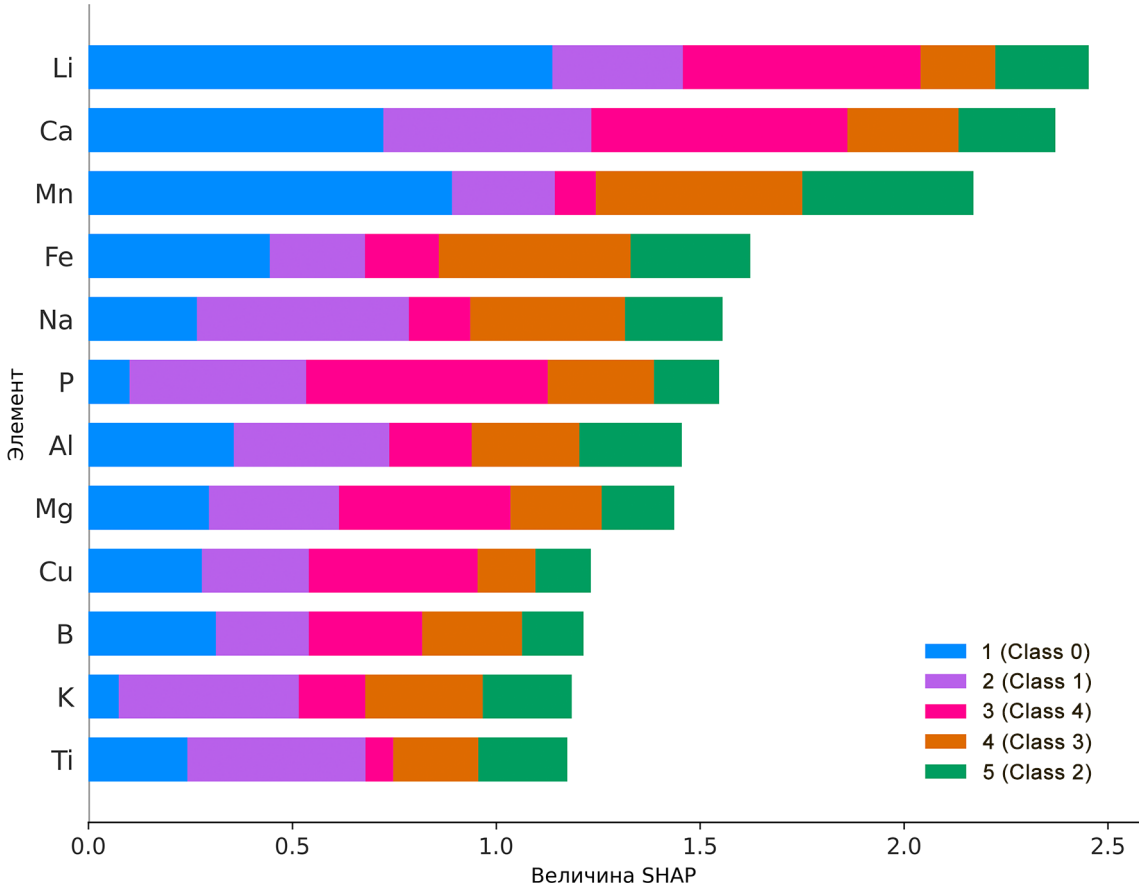

Рис. 7. SHAP диаграммы важности признаков, рассчитанные для метода CatBoost.

Целевая переменная – цвет кварцитов: 1 – белый, 2 – светло-серый, 3 – черный, 4 – темно-серый, 5 – серый.

Fig. 7. SHAP feature importance diagrams calculated for the CatBoost method.

The target variable is the color of quartzites: 1 – white, 2 – light gray, 3 – black, 4 – dark gray, 5 – gray.

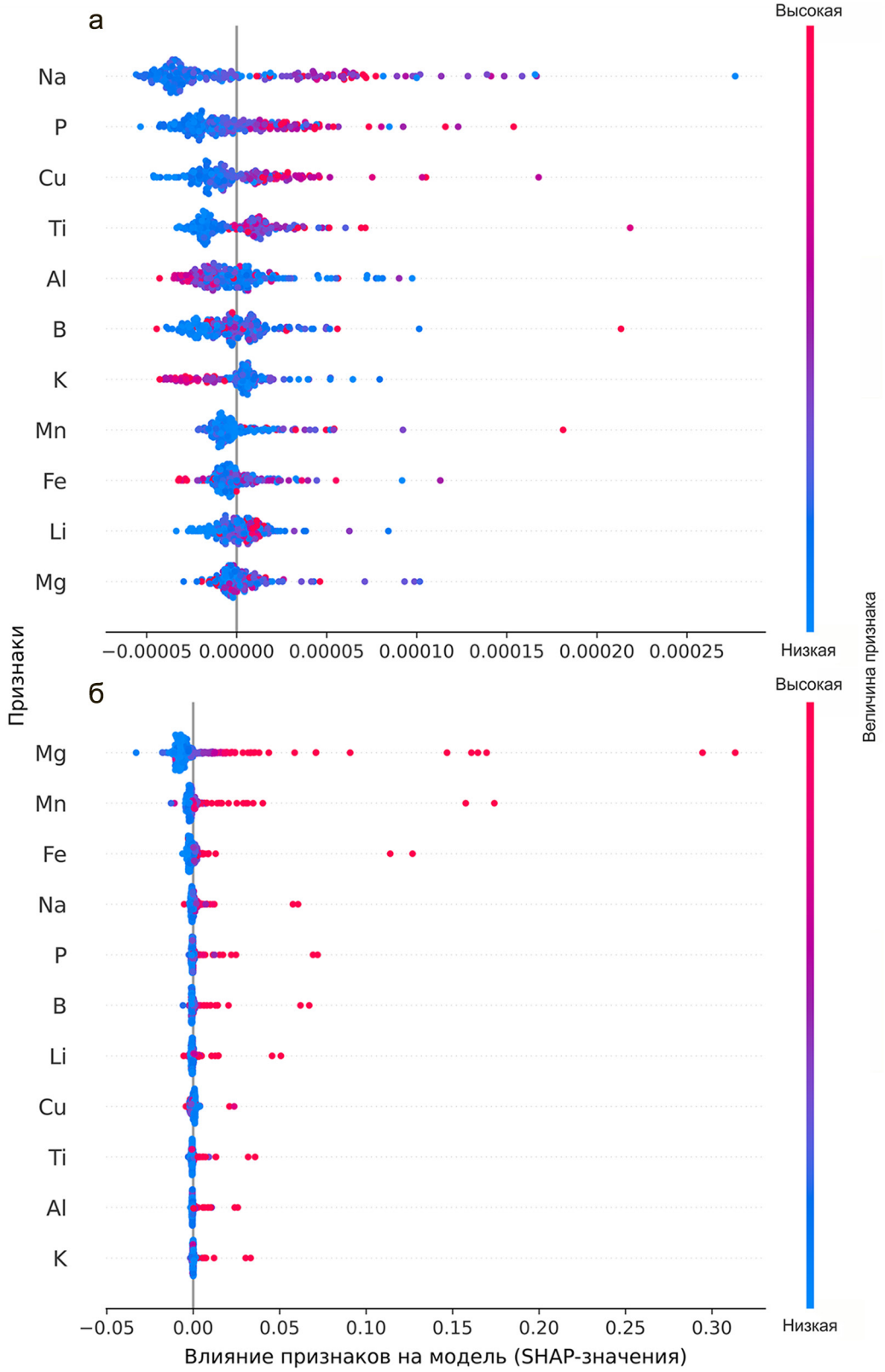

Рис. 8. SHAP диаграммы важности признаков, рассчитанные для метода CatBoost по содержанию Ca в кварцитах с Ока-Урикского (а) и Урда-Гарганского (б) участков.

Fig. 8. SHAP diagrams of feature importance calculated for the CatBoost method for the Ca content in quartzites from the Oka-Uriksky (a) and Urda-Gargansky (б) sites.

Проведенный анализ выявил, что содержание марганца служит основным диагностическим признаком для различения кварцитов Ока-Урикского и Урда-Гарганского участков. Выявленная геохимическая особенность – существенное различие в содержании марганца при сопоставимых концентрациях других элементов – представляет особый научный интерес. Известно, что марганец склонен к образованию комплексных соединений и соосаждению с другими элементами в гипергенных условиях (Юдович, 2013). В нашем случае можно предположить несколько возможных механизмов такой дифференциации: биогенную аккумуляцию (что согласуется с повышенным содержанием углерода в Урда-Гарганских кварцитах), особенности седиментогенеза или постседиментационные миграционные процессы.

Особого внимания заслуживает отсутствие значимых корреляций марганца с другими элементами. Этот феномен может объясняться как низкими абсолютными концентрациями Mn (эффект “маскировки”), так и уникальностью механизма его концентрации в изучаемых породах. Доминирующая роль марганца в дифференциации месторождений, выявленная обоими методами машинного обучения, требует уточнения его минеральных форм, которые могут варьироваться от родонита до марганецсодержащих глинистых минералов или гидротермальных образований. Полная интерпретация выявленной геохимической специфики требует дополнительных исследований с привлечением минералогических и изотопных методов, что выходит за рамки настоящей работы, но будет предметом наших дальнейших исследований.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное исследование продемонстрировало эффективность комплексного подхода, сочетающего традиционные статистические методы и современные алгоритмы машинного обучения для анализа геохимических особенностей кварцитов. Применение непараметрических статистических тестов выявило значимые различия в распределении элементов между Ока-Урикским и Урда-Гарганским участками, подтвердив целесообразность последующего использования методов машинного обучения.

Методы машинного обучения, в частности алгоритмы LightGBM, CatBoost и Random Forest, показали высокую эффективность (точность до 97%) в задаче классификации кварцитов по месторождениям. Комбинированный анализ важности признаков с использованием SHAP-значений и встроенных метрик feature_importances_ позволил не только выявить ключевые диагностические элементы (марганец), но и установить сложные взаимосвязи между различными химическими компонентами. Особый интерес представляет обнаруженная противоположная направленность влияния алюминия/калия и марганца/кальция/фосфора, что нашло объяснение в различии минерального состава кварцитов разных участков.

Интересным является и то, что применение методов машинного обучения для классификации по цвету кварцитов дало результаты с точностью до 0.94. Однако влияние различных факторов на описание цвета требует дальнейших исследований, учитывающих дополнительные параметры. Сравнительный анализ важности признаков показал, что методы машинного обучения обеспечивают более глубокое понимание взаимосвязей и зависимостей между химическими элементами по сравнению с традиционными корреляционными методами. Это позволяет уточнить и дополнить существующие представления о геохимических процессах входящих в состав извлекаемых образцов.

Разработанный методический подход, включающий применение RobustScaler для нормализации данных и t-SNE для визуализации, показал свою эффективность для работы с геохимическими данными, характеризующимися нелинейными зависимостями и наличием выбросов. Полученные результаты не только подтверждают существующие представления о минералогических особенностях изучаемых кварцитов, но и открывают новые перспективы для понимания процессов их формирования. Дальнейшие исследования должны быть направлены на минералогическую верификацию установленных элементных ассоциаций и изучение механизмов концентрации ключевых элементов, в первую очередь марганца.

Таким образом, использование современного машинного обучения открывает новые горизонты для анализа химического состава и позволяет более точно интерпретировать данные, что особенно актуально для геохимических исследований

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Аюржанаева Д.Ц., Федоров А.М., Мазукабзов А.М., Непомнящих А.И., Очирова Э.А. Посохов В.Ф. (2020) Механизмы формирования химически чистых кварцитов Бурал-Сардыкского месторождения. *Геология и геофизика*, **61**(10), 1316-1330. https://doi.org/10.15372/GiG2023128

Непомнящих А.И., Федоров А.М., Жабоедов А.П., Волкова М.Г. (2023) Высокочистые кварциты Восточного Саяна. *Геология и геофизика*, **64**(8), 1205-1215. https://doi.org/10.15372/GiG2023128

Федоров А.М., Макрыгина В.А., Мазукабзов А.М., Непомнящих А.И., Аюржанаева Д.Ц., Волкова М.Г. (2021) Ресурсы кварцевого сырья Гарганской зоны Восточносаянского кварцитоносного района. *Георесурсы*, **23**(4), 96-106. https://doi.org/10.18599/grs.2021.4.11

Юдович Я.Э., Кетрис М.П. (2013) Геохимия марганца в процессах гипергенеза: обзор. *Биосфера*, **5**(1) 21-36.

Baak M., Koopman R., Snoek H., Klous S. (2020) A new correlation coefficient between categorical, ordinal and interval variables with Pearson characteristics. Comput. Stat. Data Anal., 152, 107043. https://doi.org/10.1016/j.csda.2020.107043

Bajpai J., Singh S. (2019) On orthogonal hypergeometric groups of degree five. *Transact. Amer. Math. Soc.*, **372**(11), 7541. https://doi.org/10.1090/tran/7677

Breiman L. (2001) Random Forests. *Machine Learning*, **45**(1), 5-32. https://doi.org/10.1023/A:1010933404324

Chawla N.V., Bowyer K.W., Hall L.O., Kegelmeyer W.P. (2002) SMOTE: Synthetic minority over-sampling technique. *J. Artific. Intellig. Res.*, 321-357. https://doi.org/10.1613/jair.953

Fedorov A.M., Makrygina V.A., Nepomnyaschikh A.I., Zhaboedov A.P., Parshin A.V., Posokhov V.F., Sokolnikova Yu.V. (2019) Geochemistry and petrology of superpure quartzites from East Sayan Mountains, Russia. *Acta Geochim.* **38**(1), 22-39. https://doi.org/10.1007/s11631-018-0268-5

Götze J., Möckel R. (2012) Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics. *Spring. Geol.*, Ó Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Hnila P., Frahm E., Gilibert A. et al. (2025) "Open Sourcing" Workflow and Machine Learning Approaches for Attributing Obsidian Artifacts to Their Volcanic Origins: A Feasibility Study from the South Caucasus. *J. Archaeol. Method. Theory*, **32**(28).

Ke G., Meng Q., Finley Th., Wang T., Chen W., Ma W., Ye Q., Liu T. (2017) LightGBM: A Highly Efficient Gradient Boosting Decision Tree. Proceedings of the 31st Conference on Neural Information Processing Systems (NIPS 2017), Long Beach, 4-9 December 2017, 314s9-3157. https://dl.acm.org/doi/10.5555/3294996.3295074

Lundberg S.M., Lee S.-I. (2017) A Unified Approach to Interpreting Model Predictions. *Advances in Neural Information Processing Systems*, **30**.

Manning C.D., Raghavan P., Schütze H. (2008) Introduction to Information Retrieval. *Cambridge University Press*, 234-265.

Müller A., Wanvik J.E., Ihlen P.M. (2012) Petrological and Chemical Characterisation of High-Purity Quartz Deposits with Examples from Norway. (Eds J. Götze, R. Möckel). Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics. Springer Geology. Springer, Berlin, Heidelberg.

Pitblado B.L., Dehler C., Neff H., Nelson S.T. (2008) Pilot study experiments sourcing quartzite, Gunnison Basin, Colorado. *Geoarchaeology*, **23**(6), 742-778. https://doi.org/10.1002/gea.20240

Pitblado B.L., Cannon M.B., Neff H., Dehler C.M., Nelson S.T. (2013) LA-ICP-MS analysis of quartzite from the Upper Gunnison Basin, Colorado. *J. Archaeol. Sci.*, **40**(4), 2196-2216. https://doi.org/10.1016/j.jas.2012.11.016

Prokhorenkova L., Gusev G., Vorobev A., Dorogush A.V., Gulin A. (2017) CatBoost: Unbiased boosting with categorical features. arXiv:1706.09516v5. https://doi.org/10.48550/arXiv.1706.09516

Shah S.A., Shao Y., Zhang Y., Zhao H., Zhao L. (2022) Texture and Trace Element Geochemistry of Quartz: A Review. Minerals, **12**, 1042. https://doi.org/10.3390/min12081042

van der Maaten L.J.P. (2014) Accelerating t-SNE using Tree-Based Algorithms. J. Mach. Learn. Res., **15**(93), 3221-3245.

Wang Y., Qiu K.-F., Müller A., Hou Z.-L., Zhu Z.-H., Yu H.-C. (2021) Machine learning prediction of quartz forming-environments. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, **126**, e2021JB021925. https://doi.org/10.1029/2021JB021925

Yu H.F., Huang F.L., Lin C.J. (2011) Dual coordinate descent methods for logistic regression and maximum entropy models. *Mach. Learn.*, **85**, 41-75. https://doi.org/10.1007/s10994-010-5221-8

Zhu G.-D., Niu Y.-Y., Liao S.-B., Ruan L., Zhang X.-H. (2023) Discrimination of Quartz Genesis Based on Explainable Machine Learning. *Minerals*, **13**, 997. https://doi.org/10.3390/min13080997

REFERENCES

Ayurzhanayeva D.Ts., Fedorov A.M., Mazukabzov A.M., Nepomnyaschikh A.I., Ochirova E.A., Posokhov V.F. (2020) Mechanisms of High-Purity Quartzite Formation at the Bural-Sardyk Deposit (Russia). *Geol. Geophys.*, **61**(10), 1316-1330. https://doi.org/10.15372/GiG2023128

Baak M., Koopman R., Snoek H., Klous S. (2020) A new correlation coefficient between categorical, ordinal and interval variables with Pearson characteristics. Comput. Stat. Data Anal., 152, 107043. https://doi.org/10.1016/j.csda.2020.107043

Bajpai J., Singh S. (2019) On orthogonal hypergeometric groups of degree five. *Transact. Amer. Math. Soc.*, **372**(11), 7541. https://doi.org/10.1090/tran/7677

Breiman L. (2001) Random Forests. *Machine Learning*, **45**(1), 5-32. https://doi.org/10.1023/A:1010933404324

Chawla N.V., Bowyer K.W., Hall L.O., Kegelmeyer W.P. (2002) SMOTE: Synthetic minority over-sampling technique. *J. Artific. Intellig. Res.*, 321-357. https://doi.org/10.1613/jair.953

Fedorov A.M., Makrygina V.A., Mazukabzov A.M., Nepomnyashchikh A.I., Ayurzhanayeva D.Ts., Volkova M.G. (2021) Resources of quartz raw materials, Gargan block, East Sayan quartzite-bearing area. *Georesources*, **23**(4), 96-106. https://doi.org/10.18599/grs.2021.4.11

Fedorov A.M., Makrygina V.A., Nepomnyaschikh A.I., Zhaboedov A.P., Parshin A.V., Posokhov V.F., Sokolnikova Yu.V. (2019) Geochemistry and petrology of superpure quartzites from East Sayan Mountains, Russia. *Acta Geochim.* **38**(1), 22-39. https://doi.org/10.1007/s11631-018-0268-5

Götze J., Möckel R. (2012) Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics. *Spring. Geol.*, Ó Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

Hnila P., Frahm E., Gilibert A. et al. (2025) "Open Sourcing" Workflow and Machine Learning Approaches for Attributing Obsidian Artifacts to Their Volcanic Origins: A Feasibility Study from the South Caucasus. *J. Archaeol. Method. Theory*, **32**(28).

Ke G., Meng Q., Finley Th., Wang T., Chen W., Ma W., Ye Q., Liu T. (2017) LightGBM: A Highly Efficient Gradient Boosting Decision Tree. Proceedings of the 31st Conference on Neural Information Processing Systems (NIPS 2017), Long Beach, 4-9 December 2017, 314s9-3157. https://dl.acm.org/doi/10.5555/3294996.3295074

Lundberg S.M., Lee S.-I. (2017) A Unified Approach to Interpreting Model Predictions. *Advances in Neural Information Processing Systems*, **30**.

Manning C.D., Raghavan P., Schütze H. (2008) Introduction to Information Retrieval. *Cambridge University Press*, 234-265.

Müller A., Wanvik J.E., Ihlen P.M. (2012) Petrological and Chemical Characterisation of High-Purity Quartz Deposits with Examples from Norway. (Eds J. Götze, R. Möckel). Quartz: Deposits, Mineralogy and Analytics. Springer Geology. Springer, Berlin, Heidelberg.

Nepomnyashchikh A.I., Fedorov A.M., Zhaboev A.P., Volkova M.G. (2023) High-Purity Quartzite from East Sayan. *Geol. Geophys.*, **64**(8), 1205-1215. https://doi.org/10.15372/GiG2023128

Pitblado B.L., Cannon M.B., Neff H., Dehler C.M., Nelson S.T. (2013) LA-ICP-MS analysis of quartzite from the Upper Gunnison Basin, Colorado. *J. Archaeol. Sci.*, **40**(4), 2196-2216. https://doi.org/10.1016/j.jas.2012.11.016

Pitblado B.L., Dehler C., Neff H., Nelson S.T. (2008) Pilot study experiments sourcing quartzite, Gunnison Basin, Colorado. *Geoarchaeology*, **23**(6), 742-778. https://doi.org/10.1002/gea.20240

Prokhorenkova L., Gusev G., Vorobev A., Dorogush A.V., Gulin A. (2017) CatBoost: Unbiased boosting with categorical features. arXiv:1706.09516v5. https://doi.org/10.48550/arXiv.1706.09516

Shah S.A., Shao Y., Zhang Y., Zhao H., Zhao L. (2022) Texture and Trace Element Geochemistry of Quartz: A Review. Minerals, **12**, 1042. https://doi.org/10.3390/min12081042

van der Maaten L.J.P. (2014) Accelerating t-SNE using Tree-Based Algorithms. J. Mach. Learn. Res., **15**(93), 3221-3245.

Wang Y., Qiu K.-F., Müller A., Hou Z.-L., Zhu Z.-H., Yu H.-C. (2021) Machine learning prediction of quartz forming-environments. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, **126**, e2021JB021925. https://doi.org/10.1029/2021JB021925

Yu H.F., Huang F.L., Lin C.J. (2011) Dual coordinate descent methods for logistic regression and maximum entropy models. *Mach. Learn.*, **85**, 41-75. https://doi.org/10.1007/s10994-010-5221-8

Yudovich Ya.E., Ketris M.P. (2013) Manganese geochemistry in hypergenesis processes: A review. *Biosphere*, **5**(1), 21-36.

Zhu G.-D., Niu Y.-Y., Liao S.-B., Ruan L., Zhang X.-H. (2023) Discrimination of Quartz Genesis Based on Explainable Machine Learning. *Minerals*, **13**, 997. https://doi.org/10.3390/min13080997

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 548.31, 544.011, 544.22 DOI: 10.24930/1681-9004-2025-25-2-336-343

Формирование минералоподобных фаз в системе $Sr_9In(PO_4)_7$–$Ca_9Ln(PO_4)_7$

И. В. Никифоров[1], Е. С. Жуковская[1], А. Н. Гостева[2], С. М. Аксенов[3, 4], Д. В. Дейнеко[1, 4]

[1]*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1, e-mail: nikiforoviv@my.msu.ru*

[2]*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 26а*

[3]*Геологический институт КНЦ РАН, 184209, г. Апатиты, ул. Ферсмана, 26а*

[4]*Лаборатория арктической минералогии и материалов КНЦ РАН, 184209, г. Апатиты, Академгородок, 10а*

Поступила в редакцию 30.12.2024 г., принята к печати 04.03.2025 г.

Объект исследования. Серия минералоподобных фаз со структурой стронциовитлокита $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7$–$xCa_9Ln(PO_4)_7$ Ln = Eu^{3+}, Yb^{3+}. *Цель.* Проанализировать фазообразование и дать кристаллохимические аспекты формирования минералоподобных фаз в системе. *Методы.* Для достижения цели применялся следующий комплекс методов: рентгеновская дифракция, генерация второй оптической гармоники (ГВГ), диэлектрическая спектроскопия, фотолюминесцентная спектроскопия. *Результаты*. Высокотемпературным твердофазным методом были получены сложные фосфаты со структурой стронциовитлокита, что подтверждено рентгеновской дифракцией. Дифрактограммы синтезированных фаз соотносятся с ранее изученным $Sr_9In(PO_4)_7$. Для всех образцов сигнал ГВГ не обнаружен в пределах чувствительности лазерной установки, что указывает на наличие центра симметрии в исследуемых системах. На температурной зависимости диэлектрической проницаемости регистрируются аномалии для всех исследуемых составов, в отличии от тангенса угла диэлектрических потерь, где никаких аномалий не было зарегистрировано. Схожее поведение в диэлектрических величинах может указывать на изоструктурность рассматриваемых соединений, а также на кристаллизацию в неполярной пространственной группе. Показано, что образцы обладают стабильной фотолюминесценцией в красно-оранжевой области за счет излучения катионов Eu^{3+}, в то время как образы, содержащие Yb^{3+} обладают фотолюминесценцией в ИК области. *Выводы.* В серии $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7$–$xCa_9Ln(PO_4)_7$ вещества будут кристаллизоваться в структуре $Sr_9In(PO_4)_7$, где позиции Sr^{2+} с КЧ = 8 будут замещаться катионами Ca^{2+} и Eu^{3+}, которые не будут замещать In^{3+} в маленькой октаэдрической позиции в виду слишком большого значения D_r, в отличии от более маленького катиона Yb^{3+}. Изучены диэлектрические и фотолюминесцентные свойства $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7$–$xCa_9Ln(PO_4)_7$.

Ключевые слова: *стронциовитлокит, β-$Ca_3(PO_4)_2$, Yb^{3+}, Eu^{3+}, минералоподобные вещества, витлокит*

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках государственного задания по теме “Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности” (АААА-А21-121011590086-0)

Formation of mineral-like phases in the system $Sr_9In(PO_4)_7$–$Ca_9Ln(PO_4)_7$

Ivan V. Nikiforov[1], Evgenia S. Zhukovskaya[1], Alevtina N. Gosteva[2], Sergey M. Aksenov[3, 4], Dina V. Deyneko[1, 4]

[1]*Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, 1 Lenin Hills, Moscow 119991, Russia, e-mail: nikiforoviv@my.msu.ru*

[2]*I.V. Tananaev Institute of Chemistry – Subdivision of the Federal Research Centre, KSC RAS, 26A Fersman st., 184209, Apatity, Russia*

[3]*Geological Institute, KSC RAS, 26A Fersman st., Apatity 184209, Russia*

[4]*Laboratory of Arctic Mineralogy and Material Sciences, KSC RAS, 10A Akademgorodok, Apatity 184209, Russia*

Received 30.12.2024, accepted 04.03.2025

Для цитирования: Никифоров И.В., Жуковская Е.С., Гостева А.Н., Аксенов С.М., Дейнеко Д.В. (2025) Формирование минералоподобных фаз в системе $Sr_9In(PO_4)_7$–$Ca_9Ln(PO_4)_7$. *Литосфера*, **25**(2), 336-343. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-336-343. EDN: ZBMZGX

For citation: Nikiforov I.V., Zhukovskaya E.S., Gosteva A.N., Aksenov S.M., Deyneko D.V. (2025) Formation of mineral-like phases in the system $Sr_9In(PO_4)_7$–$Ca_9Ln(PO_4)_7$. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 336-343. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-336-343. EDN: ZBMZGX

© И.В. Никифоров, Е.С. Жуковская, А.Н. Гостева, С.М. Аксенов, Д.В. Дейнеко, 2025

Research subject. A series of mineral-like phases with strontiowhitlockite structure $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7$–$xCa_9Ln(PO_4)_7$ Ln = Eu^{3+}, Yb^{3+}. *Aim:* An analysis of phase formation patterns and crystal-chemical characteristics influencing the crystallization of mineral-like phases within the studied series. To achieve the aim, the following set of *Materials and Methods* is used: the powder X-ray diffraction (PXRD), the second harmonic generation (SHG), dielectric spectroscopy, the photoluminescence spectroscopy. *Results*. Doped phosphates with strontiowhitlockite structure were synthesized by a high temperature solid-state method. The structure was confirmed through X-ray diffraction method. The PXRD patterns of all samples were compared with strontiowhitlockite-type phosphate $Sr_9In(PO_4)_7$. There was an absence of SHG signals, conforming the non-polar structure. The λ-maximum is observed in the temperature dependence of the dielectric constant for all sensitized samples, while no anomalies were recorded on the loss tangent. The similar behaviour in dielectric curves may indicate isostructurality of studied samples, and crystallisation in non-polar space group. It was shown that samples demonstrate stable photoluminescence in red-orange region for Eu^{3+}-doped phosphates, while Yb^{3+}-doped ones shown IR-photoluminescence properties. *Conclusions.* A series $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7$–$xCa_9Ln(PO_4)_7$ was crystallised in $Sr_9In(PO_4)_7$ structure, where Sr^{2+} sites, with coordination number equals to 8, were substituted by Ca^{2+} and Eu^{3+}. Such ions cannot occupy In^{3+} site, which is presented by small octahedral, due to high ionic radius difference between ions. However smallest ion as Yb^{3+} can occupy small octahedral site. Dielectric and photoluminescence properties were studied in $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7$–$xCa_9Ln(PO_4)_7$.

Keywords: *strontiowhitlockite, β-$Ca_3(PO_4)_2$, Yb^{3+}, Eu^{3+}, mineral-like compounds, whitlockite*

Funding information

This research was funded by the state task of the Russian Federation "Substances and materials for safety, reliability and energy efficiency", state registration number AAAA-A21-121011590086-0

Acknowledgements

The X-ray study was carried out in accordance with the state task of the Russian Federation, state registration number 122011300125–2.

ВВЕДЕНИЕ

Фосфаты кальция с общей формулой $Ca_9Ln^{3+}(PO_4)_7$ (Z = 6, Ln^{3+} = трехвалентный катион) изоструктурны минералу витлокиту или его синтетическому аналогу – трикальцийфосфату β-$Ca_3(PO_4)_2$, и широко представлены в литературе (Du et al., 2011; Asmaa et al., 2017) благодаря большой изоморфной емкости. В то же время фосфаты стронция с общей формулой $Sr_9R(PO_4)_7$ изучены не так подробно, и их стоит относить к структуре стронциовитлокита $Sr_9\square Mg(PO_3OH)(PO_4)_6$ (Britvin et al., 1991). Меньшая изученность $Sr_9R(PO_4)_7$ связана со структурными ограничениями для фазообразования: для стабилизации кристаллической структуры стронциовитлокита необходимо формирование октаэдрической позиции, тогда как без ее наличия будет формироваться фаза со структурой пальмиерита (Никифоров и др., 2024). Таким образом, катион R^{3+} должен обладать небольшим ионным радиусом, например Ln^{3+} = Ga^{3+} (Ma et al., 2019), In^{3+}, Lu^{3+} (Yu et al., 2020), Sc^{3+}, Y^{3+} (Kim et al., 2020), по сравнению со стронцием.

Для серий $Ca_{3-x}Sr_x(PO_4)_2$ ($0 \le x \le 16/7$) (Belik et al., 2002) было показано, что формирование фаз, изоструктурных витлокиту, наблюдается при $x \le 12/7$, при этом пространственная группа (пр. гр.) была определена как $R3c$. В многочисленных сериях твердых растворов, в которых представители начала ряд кристаллизуются в пр. гр. $R3c$, а составы из конца ряда – $R\bar{3}c$, $Ca_{9-x}Mg_xEu(PO_4)_7$ (Deyneko et al., 2019), $Ca_{9-x}Zn_xEu(PO_4)_7$ (Deyneko et al., 2020), $Ca_{9.5-1.5x}MgEu_x(PO_4)_7$ (Deyneko et al., 2019) было показано, что определение пр. гр. является нетривиальной задачей, ввиду практически полного соответствия рентгенограмм, тогда как проявляемые свойства могут отличаться значительно.

В то же время фосфаты с общей формулой $Sr_9R^{3+}(PO_4)_7$ в зависимости от типа катиона R^{3+} могут кристаллизоваться в различных пр. гр. или, более того, структурных типах. Для ионов редкоземельных элементов кристаллическая структура стронциовитлокита образуется только для представителей конца ряда: Yb^{3+}, Lu^{3+} (Yu et al., 2020). Фосфат с номинальной формулой $Sr_9Eu(PO_4)_7$ формирует структуру пальмиерита с большим количеством примеси фазы эвлитина (Nikiforov et al., 2024). Стронциовитлокиты с катионами начала ряда РЗЭ могут быть получены только при введении в кристаллическую структуру катионов меньшего радиуса, по сравнению со Sr^{2+} (r_{VI} = 1.18 Å), таких как Zn^{2+} (r_{VI} = 0.74 Å), Mg^{2+} (r_{VI} = 0.72 Å) или Mn^{2+} (r_{VI} = 0.83 Å), то есть с общей формулой $Sr_8MLn(PO_4)_7$, что было успешно показано в серии твердых растворов $Sr_8(Zn_{1-x}Mn_x)La(PO_4)_7$ (пр. гр. $R\bar{3}m$) (Никифоров и др., 2024).

В данной работе проанализированы кристаллохимические аспекты формирования минералоподобных фаз в системах $Sr_9In(PO_4)_7$–$Ca_9Ln(PO_4)_7$ при Ln = Eu^{3+}, Yb^{3+}. Выбор катионов обусловлен тем, что Eu^{3+} может быть использован как зонд для определения локального окружения катиона в кри-

сталлической структуры, что было сделано в работе (Deyneko et al., 2019), а также находится в середине ряда РЗЭ и имеет достаточно большой ионный радиус, а катион Yb^{3+} – представитель конца ряда РЗЭ, и имеет склонность к размещению в октаэдрической позиции. Использование комплекса методов: рентгеновской дифракции, диэлектрической спектроскопии, фотолюминесцентной спектроскопии и анализ нелинейно-оптической активности синтезированных фаз – позволило изучить свойства новых минералоподобных фосфатов в структуре стронциовитлокита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Серии сложных фосфатов $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7–xCa_9Ln(PO_4)_7$ Ln = Eu^{3+}, Yb^{3+}, (x = 0.1, 0.2) получены методом высокотемпературных твердофазных реакций. Синтез проводился из стехиометрических смесей конечных составов $Sr_9In(PO_4)_7$ и $Ca_9Ln(PO_4)_7$ (Ln = Eu, Yb) при 1100°C в течении 48 часов по реакциям:

$$0.9Sr_9In(PO_4)_7 + 0.1Ca_9Eu(PO_4)_7 = Sr_{8.1}Ca_{0.9}In_{0.9}Eu_{0.1}(PO_4)_7$$

$$0.9Sr_9In(PO_4)_7 + 0.1Ca_9Yb(PO_4)_7 = Sr_{8.1}Ca_{0.9}In_{0.9}Yb_{0.1}(PO_4)_7$$

$$0.8Sr_9In(PO_4)_7 + 0.2Ca_9Eu(PO_4)_7 = Sr_{7.2}Ca_{1.8}In_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_7$$

$$0.8Sr_9In(PO_4)_7 + 0.2Ca_9Yb(PO_4)_7 = Sr_{7.2}Ca_{1.8}In_{0.8}Yb_{0.2}(PO_4)_7$$

Предварительно исходные вещества $Sr_9In(PO_4)_7$ (пр. гр. *I2/a*) и $Ca_9R(PO_4)_7$ (пр. гр. *R*3*c*) готовили методом твердофазного синтеза из стехиометрических количеств $SrCO_3$ (99.9%), $CaCO_3$ (99.9%), R_2O_3 (99.99%, R = In, Eu, Yb) и $(NH_4)_2HPO_4$ (99.9%). Синтез проводили на воздухе в алундовых тиглях при температуре 1100°C в течение 100 ч с тремя промежуточными перетираниями. Все исходные реактивы проверены методом РФА и не содержали примесных фаз.

Рентгенофазовый анализ (РФА) поликристаллических образцов проводили при комнатной температуре на порошковом дифрактометре Termo ARL X'TRA (CuKα1, λ =1.5406 Å, геометрия на отражение) и пропорциональным детектором. Съемку проводили в интервалах углов 2Θ = 10–70° шагом 0.02°. Измерения проводились при комнатной температуре. Рентгенограммы обрабатывали методом профильного анализа с помощью пакета программ WinX-powder. Фазовый анализ проводили с использованием базы данных JCPDS PDF – 4.

Измерение нелинейно-оптических свойств образцов проводили методом генерации второй оптической гармоники (ГВГ) на поликристаллических образцах и выполняли на лабораторной установке с источником излучения YAG:Nd-лазер Minilite-I (λ = 1064 нм) при комнатной температуре. Регистрация сигнала проводилась в геометрии на отражение. Нелинейно-оптическая активность образцов оценивалась по отношению к кварцевому эталону (поликристаллический α-SiO_2 с размером частиц 3–5 мкм), $I_{2\omega}/I_{2\omega}(SiO_2)$.

Спектры возбуждения и излучения фотолюминесценции были зарегистрированы при помощи флуоресцентного спектрометра Agilent Cary Eclipse с 75 кВ Xe лампой в качестве источника возбуждения (продолжительность пульса τ = 2 μс, частота пульса ν = 80 Гц; PMT Hamamatsu R298). Спектры фотолюминесценции для всех образцов измеряли в одинаковых условиях при комнатной температуре.

Для проведения исследований методом диэлектрической спектроскопии использовали керамические таблетки диаметром 4–5 мм, высотой 1–2 мм, спеченные при 1470 К. Серебряную пасту наносили на торцевые поверхности таблетки и вжигали для получения металлических электродов. Измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь проводили в интервале температур от 293 до 1373 К при частотах 10 кГц, 100 кГц и 1 МГц на диэлектрическом спектрометре Novocontrol (ФРГ). Хорошая воспроизводимость кривых в цикле нагрев-охлаждение подтверждает квазиравновесные условия измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ

На (рис. 1) приведены дифрактограммы серий синтезированных фосфатов. Количество и положение рефлексов на дифрактограммах для всех синтезированных составов близко к приведенным именно для $Sr_9In(PO_4)_7$ (пр. гр. *I2/a*, PDF – 4 04-009-5452), в отличии от $Ca_9Eu(PO_4)_7$ (пр. гр. *R*3*c*, PDF – 4 00-070-0126). Таким образом синтезированные фосфаты кристаллизуются в структурном типе стронциовитлокита с пр. гр. *I2/a*, являются изоструктурными $Sr_9In(PO_4)_7$ и формируют непрерывные твердые растворы.

Результаты расчетов *a*, *c* параметров и объема *V* элементарных ячеек представлены в табл. 1. Параметры элементарных ячеек уменьшаются по мере введения в структуру $Sr_9In(PO_4)_7$ катионов кальция и европия, имеющих меньший ионный радиус, по сравнению со стронцием. Пространственная группа для веществ, кристаллизующихся в структурном типе стронциовитлокита, была определена как неполярная *I2/a* (Belik et al., 2002). Подтверждением неполярного строения служит отсутствие сигналов ГВГ при комнатной температуре для всех фосфатов в серии $Sr_9In(PO_4)_7–Ca_9Ln(PO_4)_7$. При исследовании методом ГВГ в температурном интервале 293–1073 К сигнал не обнаружен в пределах чувствительности лазерной установки (~0.01 сигнала от эталонного препарата кварца). Такое поведение сигнала ГВГ свидетельствует о том, что кристаллическая структура синтезированных фосфатов сохраняет центр сим-

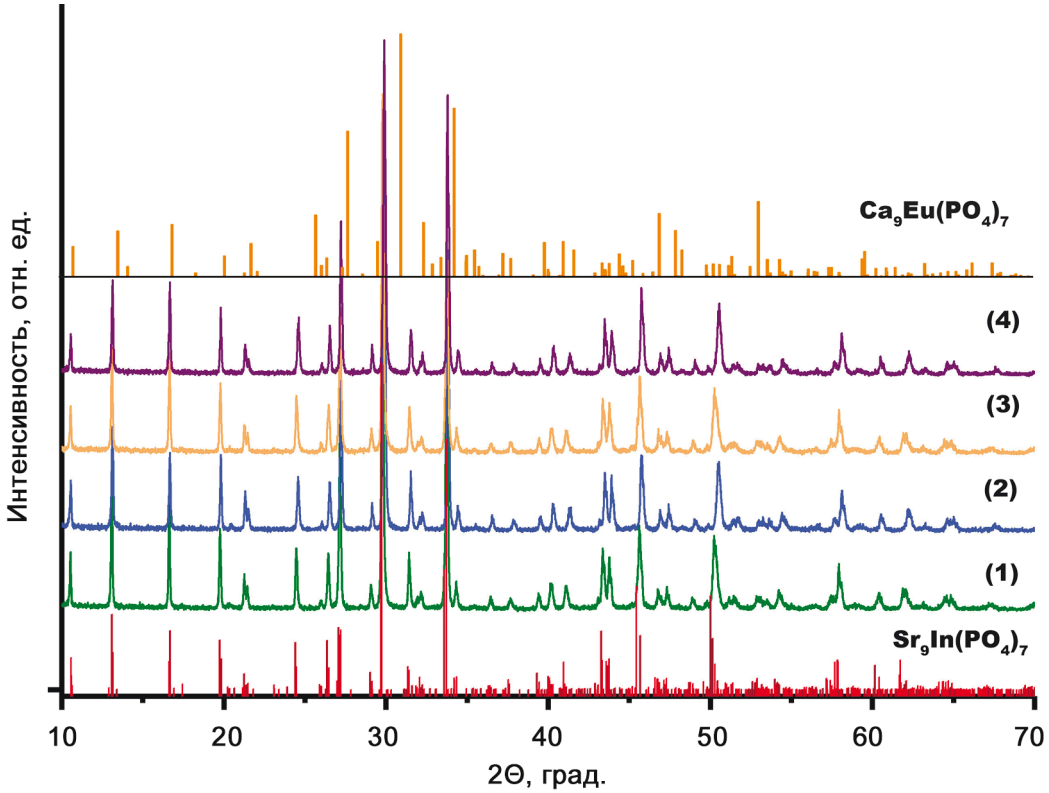

Рис. 1. Дифрактограммы для $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7$–$xCa_9Eu(PO_4)_7$, $x = 0.1$ (1), 0.2 (2) и $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7$–$xCa_9Yb(PO_4)_7$, $x = 0.1$ (3), 0.2 (4) и Бреговские рефлексы для $Sr_9In(PO_4)_7$ (PDF – 4 04-009-5452) и $Ca_9Eu(PO_4)_7$ (PDF – 4 00-070-0126).

Fig. 1. The PXRD patterns of $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7$–$xCa_9Eu(PO_4)_7$, $x = 0.1$ (1), 0.2 (2) and $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7$–$xCa_9Yb(PO_4)_7$, $x = 0.1$ (3), 0.2 (4) and Bragg reflections of $Sr_9In(PO_4)_7$ (PDF – 4 04-009-5452) and $Ca_9Eu(PO_4)_7$ (PDF – 4 00-070-0126).

Таблица 1. Параметры элементарных ячеек $Sr_9In(PO_4)_7$ и $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7$–$xCa_9Ln(PO_4)_7$, $x = 0.1$, 0.2; Ln = Eu^{3+}, Yb^{3+}

Table 1. Unit cell parameters of $Sr_9In(PO_4)_7$ and $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7$–$xCa_9Ln(PO_4)_7$, $x = 0.1$, 0.2; Ln = Eu^{3+}, Yb^{3+}

Состав	*a*, Å	*c*, Å	*V*, Å³
$Sr_9In(PO_4)_7$	10.686(1)	19.926(4)	1970.4(3)
$Sr_{1.8}Ca_{0.9}In_{0.9}Eu_{0.1}(PO_4)_7$	10.593(6)	19.702(9)	1914.6(2)
$Sr_{1.8}Ca_{0.9}In_{0.9}Yb_{0.1}(PO_4)_7$	10.595(7)	19.703(1)	1915.3(2)
$Sr_{7.2}Ca_{1.8}In_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_7$	10.583(9)	19.607(6)	1901.8(3)
$Sr_{7.2}Ca_{1.8}In_{0.8}Yb_{0.2}(PO_4)_7$	10.585(9)	19.643(4)	1906.1(9)

метрии во всем изученном температурном интервале.

Известно, что $Sr_9In(PO_4)_7$, а также синтетические аналоги, кристаллизуются в структуре витлокитоподобных соединений. Стоить отметить, что фосфаты кальция с общей формулой $Ca_9In(PO_4)_7$ также кристаллизуются в структурном типе витлокита, однако пр. гр. таких соединений полярная *R*3*c*. Ранее была отмечена некоторая структурная схожесть фосфатов $Ca_9In(PO_4)_7$ (Morozov et al., 2002) и $Sr_9In(PO_4)_7$ (Belik et al., 2002). Сама кристаллическая структура $Sr_9In(PO_4)_7$ была описана в (Belik et al., 2002) (пр. гр. *I*2/*a*) и содержит пять неэквивалентных искаженных восьмивершинников для катиона Sr^{2+}: Sr1–Sr5, и одной октаэдрической позиции, занятой In^{3+} (рис. 2).

Для объяснения фазоформирования в данной серии стоит обратиться к геометрическому анализу координационных полиэдров и вводимых ионов (табл. 2). Так, согласно правилу Гольдшмидта образование непрерывной серии твердых растворов возможно при разнице ионных радиусов (D_r) заме-

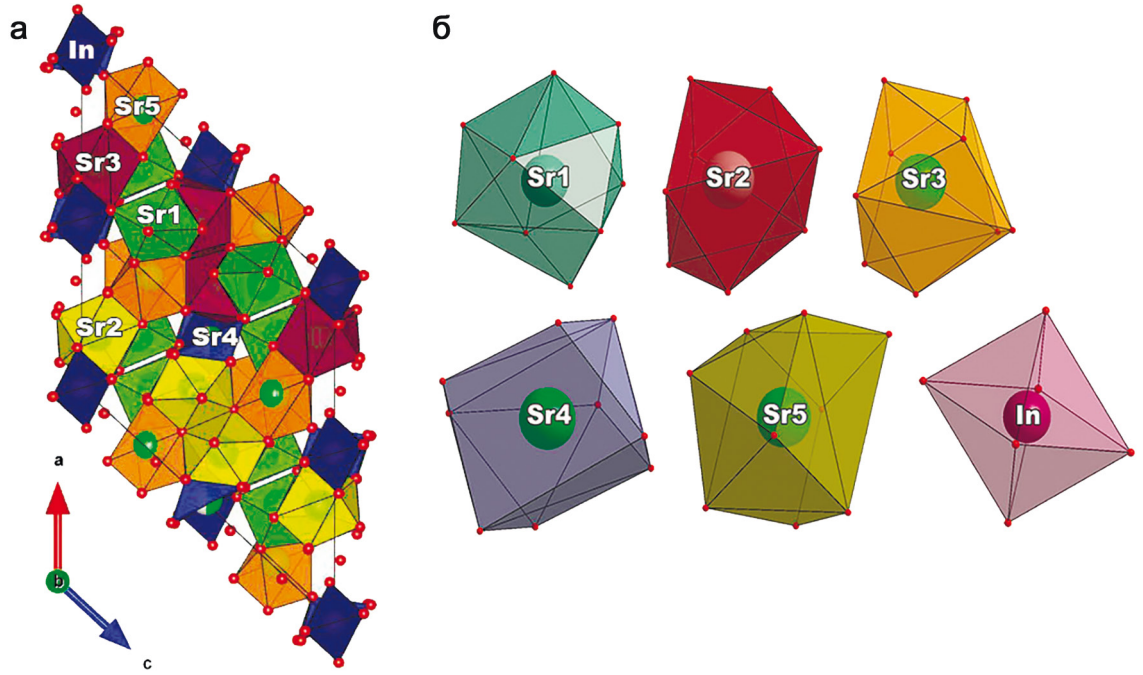

Рис. 2. (а) *ac* проекция $Sr_9In(PO_4)_7$ (пр. гр. *I*2/*a*) и (б) полиэдры Sr1–Sr5 и In в структуре $Sr_9In(PO_4)_7$.

Fig. 2. (а) *ac* projection of $Sr_9In(PO_4)_7$ (sp.gr. *I*2/*a*) and (б) the polyhedra Sr1–Sr5 and In in $Sr_9In(PO_4)_7$ structure.

Таблица 2. Значения D_r (%) для допируемого катиона в $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7–xCa_9Ln(PO_4)_7$

Table 2. The value D_r (%) for doped ions in $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7–xCa_9Ln(PO_4)_7$

Замещаемые катионы в $Sr_9In(PO_4)_7$	Радиус, Å/*КЧ*	Допируемые катионы					
		Ca^{2+}		Eu^{3+}		Yb^{3+}	
		1.12 Å/8	1.00 Å/6	1.07 Å/8	0.95 Å/6	0.98 Å/8	0.87 Å/6
Sr^{2+}	1.18/6	–	15.2	–	19.5	–	26.3
	1.26/8	11.1	–	15.1	–	22.2	–
In^{3+}	0.8/6	–	25.0	–	18.8	–	8.8
	0.92/8	21.7	–	16.3	–	5.4	–

щаемых и вводимых атомов, не превышающей 10–15%, и рассчитывается по формуле:

$$D_r = \left|\frac{r_h - r_d}{r_h}\right| \times 100,$$

где r_h и r_d – это ионные радиусы, замещаемого иона и катиона-допанта, соответственно, с одинаковым координационным числом (КЧ), D_r – значение относительной разницы ионных радиусов, выраженное в процентах.

Таким образом, согласно рассчитанным значениям D_r в серии, в структуре $Sr_9In(PO_4)_7$ позиции стронция с КЧ = 8 будут замещаться катионами кальция и европия в позициях Sr1–Sr5, более того, как отмечалось выше позиций для Sr^{2+} с окружением из шести атомов кислорода – не наблюдается. Стоит отметить, что катионы Ca^{2+} и Eu^{3+} не будут замещать In^{3+} в маленькой октаэдрической позиции в виду слишком большого значения D_r ($D_r(Ca^{2+})$ = = 25.0% и $D_r(Eu^{3+})$ = 18.8%), в отличии от меньшего по радиусу катиона Yb^{3+} (D_r = 5.43%).

Диэлектрическая спектроскопия

Исследования $Sr_9In(PO_4)_7$ методом диэлектрической спектроскопии выявили аномалию на температурной зависимости диэлектрической проницаемости ε(*T*) при T_c = 780 K (рис. 3а). Положение данной аномалии не зависит от частоты измерительного поля. В цикле нагрев-охлаждение на кривой ε(*T*) температурный гистерезис не наблюдался. Однако значение диэлектрической проницаемости ε вблизи температуры фазового перехода T_c зависит от частоты, связанной с наличием заметной ионной проводимости. Тем не менее, отсутствие максимума при той же температуре на температурной за-

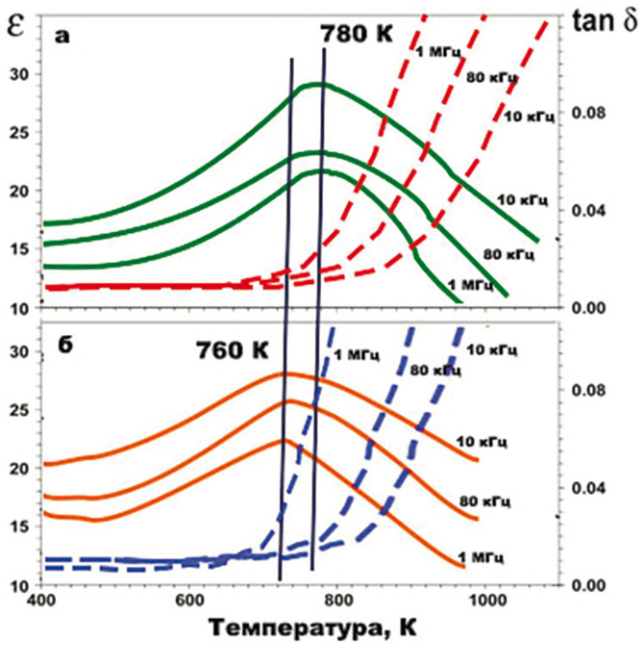

Рис. 3. Температурные зависимости константы диэлектрической проницаемости (ε, сплошная линия) и тангенса угла диэлектрических потерь (tanδ, пунктирная линия) при частотах 10 кГц, 80 кГц и 1 МГц для (а) $Sr_9In(PO_4)_7$ и (б) $Sr_{7.2}Ca_{1.8}In_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_7$.

Fig. 3. Temperature dependences of dielectric constant (ε, solid line) and loss tangent (tanδ, dot line) under 10 kHz, 80 kHz and 1 MHz for (a) $Sr_9In(PO_4)_7$ and (б) $Sr_{7.2}Ca_{1.8}In_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_7$.

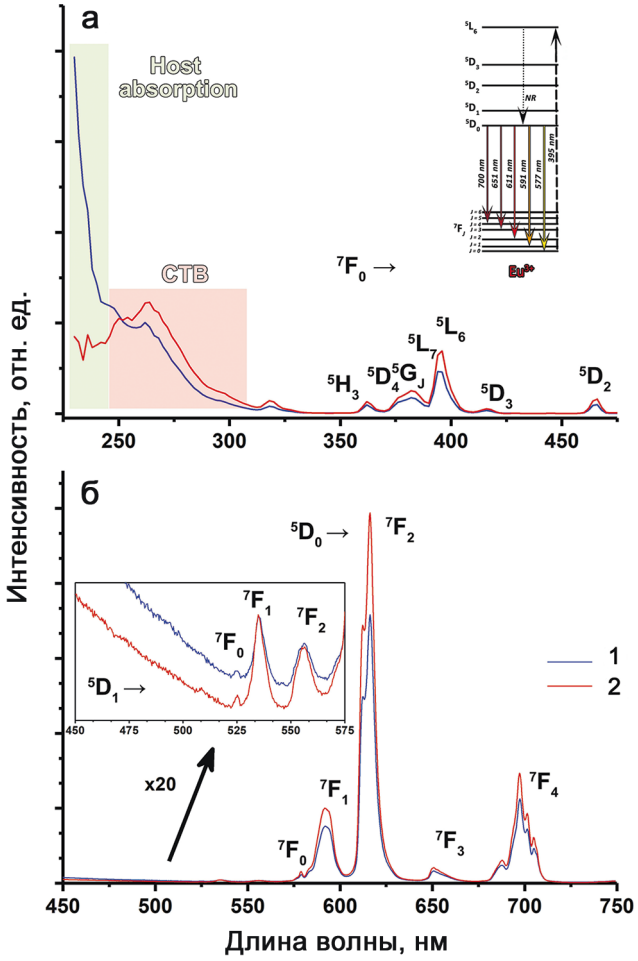

Рис. 4. Спектры ВФЛ (а) $\lambda_{изл}$ = 615 нм и ФЛ (б) $\lambda_{возб}$ = 395 нм для $Sr_{8.1}Ca_{0.9}In_{0.9}Eu_{0.1}(PO_4)_7$ (линия 1, x = 0.1) и $Sr_{7.2}Ca_{1.8}In_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_7$ (линия 2, x = 0.2).

Fig. 4. PLE spectra (a) λ_{em} = 615 nm and PL (б) λ_{ex} = = 395 nm for $Sr_{8.1}Ca_{0.9}In_{0.9}Eu_{0.1}(PO_4)_7$ (curve 1, x = = 0.1) and $Sr_{7.2}Ca_{1.8}In_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_7$ (curve 2, x = 0.2).

висимости тангенса угла диэлектрических потерь tanδ(T) является аргументом в сторону интерпретации данной аномалии как антисегнетоэлектрического фазового перехода. Для сложных фосфатов $Sr_{7.2}Ca_{1.8}In_{0.8}Eu_{0.2}(PO_4)_7$ (x = 0.2) на температурной зависимости диэлектрической проницаемости ε(T) при T_c = 760 K регистрируется аномалия, и на тангенсе угла диэлектрических потерь никаких аномалий не было зарегистрировано (рис. 3б). Схожее поведение в диэлектрических величинах может указывать на изострукутрность рассматриваемых соединений. Более низкие температуры фазовых переходов могу быть объяснены влиянием энтропийного фактора при кристаллизации фосфатов.

Фотолюминесцентные свойства

На рис. 4 приведены спектры возбуждения – ВФЛ (см. рис. 4а), и излучения фотолюминесценции – ФЛ (см. рис. 4б) для $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7$–$xCa_9Eu(PO_4)_7$ (x = 0.1, 0.2). На спектрах ВФЛ наблюдаются: широкая полоса, соотносящаяся с полосой переноса заряда (СТВ, с уровней O^{2-} на Eu^{3+}), и стандартные переходы, отвечающие переходам из основного уровня $^7F_0$ на возбужденные уровни катиона Eu^{3+}. Эти линии находятся при 319 нм ($^7F_0 \rightarrow {}^5H_3$), 360 нм ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$), 375 нм ($^7F_0 \rightarrow {}^5G_J$), 382 нм ($^7F_0 \rightarrow {}^5L_7$), 395 нм ($^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$), 415 нм ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_3$) и 464 нм ($^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$). Область с переносом заряда имеет сопоставимую интенсивность с основными переходами. Стоит отметить, что для состава с x = 0.1 ($Sr_{8.1}Ca_{0.9}In_{0.9}Eu_{0.1}(PO_4)_7$) наблюдается интенсивная полоса в области меньше 250 нм, которая может быть соотнесена с поглощением на уровнях самой матрицы витлокита (host absorption). На спектрах ФЛ наблюдаются стандартные интенсивные *f-f* переходы в красно-оранжевой области видимого спектра катиона Eu^{3+} с нижнего возбужденного уровня $^5D_0$ на уровни основного состояния. Полосы переходов наблюдаются при 579 нм ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$), 593 нм ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 615 нм

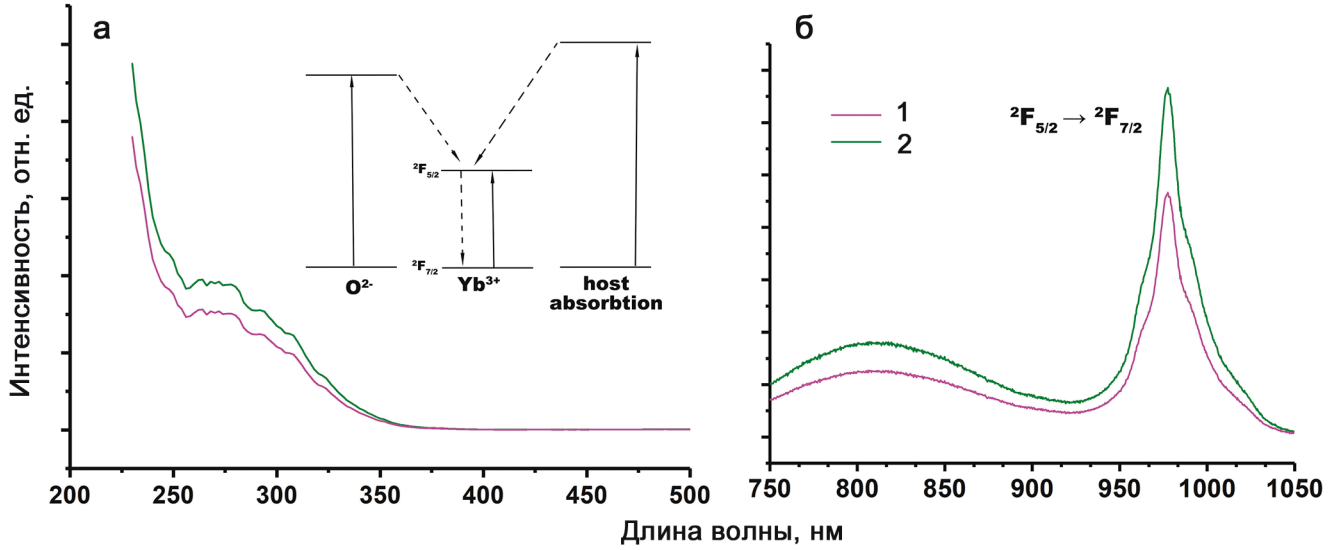

Рис. 5. Спектры ВФЛ (а) $\lambda_{изл}$ = 980 нм и ФЛ (б) $\lambda_{возб}$ = 320 нм для $Sr_{8.1}Ca_{0.9}In_{0.9}Yb_{0.1}(PO_4)_7$ (линия 1, x = 0.1) и $Sr_{7.2}Ca_{1.8}In_{0.8}Yb_{0.2}(PO_4)_7$ (линия 2, x = 0.2).

Fig. 5. PLE spectra (а) λ_{em} = 980 nm and PL (б) λ_{ex} = 320 nm for $Sr_{8.1}Ca_{0.9}In_{0.9}Yb_{0.1}(PO_4)_7$ (curve 1, x = 0.1) and $Sr_{7.2}Ca_{1.8}In_{0.8}Yb_{0.2}(PO_4)_7$ (curve 2, x = 0.2).

($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), 649 нм ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$) и 696 нм ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$). Присутствие на спектрах фотолюминесценции все этих переходов указывает на то, что Eu^{3+} имеет несимметричное окружение, а именно может занимать позиции Sr1–Sr5 в $Sr_9In(PO_4)_7$ (Zhang et al., 2020). Ранее подобные закономерности были зарегистрированы для изоструктурных ванадатов $Sr_9In(VO_4)_7$ (Kong et al., 2024). Число, положение линий и профиль спектров на спектрах, не зависит от содержания Eu^{3+}. Набольшую интенсивность имеет переход при 615 нм. Так же, зарегистрированы коротковолновые переходы в синей области с возбужденного уровня $^5D_1$ на уровни основного состояния. Такие переходы редко регистрируются для Eu^{3+} содержащих матриц, поскольку сильно подвержены концентрационному тушению (Yu et al., 2005), однако могут быть зарегистрированы при низких температурах (Du et al., 2011). Наличие данных переходов указывает на формирование искаженных кислородных окружений люминесцентных центров, как следствие на перераспределение катиона Eu^{3+} по позициям Sr1–Sr5. Стоит отметить, что профиль спектров как на ВФЛ, так и ФЛ являются схожими, что говорит о эквивалентном окружении люминесцентных центров в матрице.

Подтверждением наличия линий СТВ и host absorption является анализ спектров катиона Yb^{3+}, показанный на рис. 5. На спектре ВФЛ при $\lambda_{изл}$ = = 980 нм регистрируются только коротковолновые переходы в области 200–350 нм. Данная область может быть разложена на две составляющие: 200–250 нм, являющейся более интенсивной, и, повидимому, соотносящейся с переходами host absorption на катион Yb^{3+}; 250–350 нм, имеющая меньшую интенсивность, данная широкая полоса может быть соотнесена с полосой переноса заряда СТВ, с уровней O^{2-} на Yb^{3+}. На спектре ФЛ регистрируется один интенсивный переход для катиона Yb^{3+}, центрированный на 980 нм ($^7F_{5/2} \rightarrow {}^7F_{7/2}$), лежащий в ИК области. Широкая полоса на ФЛ 750–900 нм может быть соотнесена с излучением самой витлокитоподобной матрицы, являющейся сильно искаженной. Стоит отметить, что как для Eu^{3+}, так и для Yb^{3+}-содержащий фосфатов профиль спектров ФЛ не изменяется – меняется только интенсивность. Это может указывать на неизменность кислородного окружения катионов-активаторов. Показано, что для всех составов с x = 0.2 регистрируется наибольшая интенсивность люминесценции, то есть эффектов концентрационного тушения не наблюдается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе исследовано фазоформирование в системе $Sr_9In(PO_4)_7$–$Ca_9Ln(PO_4)_7$ при Ln = = Eu^{3+}, Yb^{3+}. Серии фосфатов были получены методом твердофазного синтеза. Синтезированные фазы кристаллизуются в структурном типе стронциовитлокита, а именно $(1–x)Sr_9In(PO_4)_7$–$xCa_9Ln(PO_4)_7$ (x = 0.1, 0.2) являются изоструктурными $Sr_9In(PO_4)_7$, что подтверждается с помощью методов рентгеновской дифракции и ГВГ. На основании разницы ионных радиусов, а также анализа спектров фотолюминесценции было выложено предположение о том, что позиции Sr^{2+} с КЧ = 8 будут замещаться катионами Ca^{2+} и Eu^{3+}, которые не будут замещать In^{3+}

в маленькой октаэдрической позиции в виду слишком большого значения D_r, в отличии от более маленького катиона Yb^{3+}. Фосфаты, содержащие Eu^{3+}, демонстрируют стабильное красно-оранжевое излучение; также были зарегистрированы переходы катиона Eu^{3+}, лежащие в коротковолновой области видимого спектра. Фосфаты, содержащие Yb^{3+}, демонстрируют ИК-фотолюминесценцию.

Благодарности

Данные для рентгенофазового анализа получены при поддержке государственного задания Российской Федерации (номер 122011300125–2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ
REFERENCES

Никифоров И.В., Титков В.В., Аксенов С.М., Лазоряк Б.И., Барышникова О.В., Дейнеко Д.В. (2024) Структурные особенности люминофоров на основе стронциовитлокита. *ЖСХ*, **65**(8), 131548-131548. https://doi.org/10.26902/jsc_id131548 (Nikiforov I.V., Titkov V.V., Aksenov S.M., Lazoryak B.I., Baryshnikova O.V., Deyneko D.V. (2024) Structural features of phosphors based on strontiowhitlockite. *J. Structural Chem.*, **65**(8), 131548-131548. https://doi.org/10.26902/jsc_id131548)

Asmaa E.K., Mohammed E., Giancarlo D.V., Armida S., Rosanna R., Manuela R., Francesco C. (2017) Synthesis, structure refinement and vibrational spectroscopy of new rare-earth tricalcium phosphates $Ca_9RE(PO_4)_7$ (RE = La, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Tm, Yb). *Ceram. Int.*, **47**15645-15653.

Belik A.A., Izumi F., Ikeda T., Okui M., Malakho A.P., Morozov V.A., Lazoryak B.I. (2002) Whitlockite-Related Phosphates $Sr_9A(PO_4)_7$ (A=Sc, Cr, Fe, Ga, and In): Structure Refinement of $Sr_9In(PO_4)_7$ with Synchrotron X-Ray Powder Diffraction Data. *J. Solid State Chem.*, **168**(1), 237-244. https://doi.org/10.1006/jssc.2002.9716

Belik A.A., Izumi F., Stefanovich S.Y., Malakho A.P., Lazoryak B.I., Leonidov I.A., Leonidova O.N., Davydov S.A. (2002) Polar and Centrosymmetric Phases in Solid Solutions $Ca_{3-x}Sr_x(PO_4)_2$ ($0 \le x \le 16/7$). *Chem. Mater.*, **14**(7), 3197-3205. https://doi.org/10.1021/cm0202431

Britvin S.N., Pakhomovskii Y.A., Bogdanova A.N., Skiba V.I. (1991) Strontiowhitlockite, $Sr_9Mg(PO_3OH)(PO_4)_6$, a new mineral species from the Kovdor Deposit, Kola Peninsula, U.S.S.R. *Can. Mineral.*, **29**(1), 87-93.

Deyneko D.V., Aksenov S.M., Nikiforov I.V., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. (2020) Symmetry Inhomogeneity of $Ca_{9-x}Zn_xEu(PO_4)_7$ Phosphor Determined by Second-Harmonic Generation and Dielectric and Photoluminescence Spectroscopy. *Cryst. Growth Des.*, **20**(10), 6461-6468. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.0c00637

Deyneko D.V., Nikiforov I.V., Spassky D.A., Dikhtyar Y.Y., Aksenov S.M., Stefanovich S.Y., Lazoryak B.I. (2019) Luminescence of Eu^{3+} as a probe for the determination of the local site symmetry in β-$Ca_3(PO_4)_2$-related structures. *CrystEngComm*, **21**(35), 5235-5242. https://doi.org/10.1039/C9CE00931K

Du F., Nakai Y., Tsuboi T., Huang Y., Seo H.J. (2011) Luminescence properties and site occupations of Eu^{3+} ions doped in double phosphates $Ca_9R(PO_4)_7$ (R = Al, Lu). *J. Mater. Chem.*, **21**(12), 4669-4678. https://doi.org/10.1039/C0JM03324C

Kim D., Seo Y.W., Park S.H., Choi B.C., Kim J.H., Jeong J.H. (2020) Theoretical design and characterization of high efficient $Sr_9Ln(PO_4)_7$: Eu^{2+} phosphors. *Mater. Res. Bull.*, **127**, 110856. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2020.110856

Kong J., Wang Y., Tong W., Li L., Xu Y., Chen N., Liu N. (2024) Highly efficient cyan-red emission in self-activated $Sr_9In(VO_4)_7$:xEu^{3+} phosphors for applications in W-LEDs and optical thermometry. *J. Alloys Compd.*, **983**, 173936. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173936

Ma X., Sun S., Ma J. (2019) A novel orange-red $Sr_9Ga(PO_4)_7$: Sm^{3+} phosphors for white light emitting diodes. *Materials Res. Express*, **6**(11), 116207. https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab47c6

Morozov V.A., Belik A.A., Stefanovich S.Y., Grebenev V.V., Lebedev O.I., Van Tendeloo G., Lazoryak B.I. (2002) High-temperature phase transition in the whitlockite-type phosphate $Ca_9In(PO_4)_7$. *J. Solid State Chem.*, **165**(2), 278-288.

Nikiforov I.V., Spassky D.A., Krutyak N.R., Shendrik R.Y., Zhukovskaya E.S., Aksenov S.M., Deyneko D.V. (2024) Co-Doping Effect of Mn^{2+} and Eu^{3+} on Luminescence in Strontiowhitlockite Phosphors. *Molecules*, **29**(1). https://doi.org/10.3390/molecules29010124

Yu M., Lin J., Wang S.B. (2005) Effects of xand R^{3+} on the luminescent properties of Eu^{3+} in nanocrystalline $YV_xP_{1-x}O_4$:Eu^{3+} and RVO_1:Eu^{3+} thin-film phosphors. *Applied Physics A*, **80**(2), 353-360. https://doi.org/10.1007/s00339-003-2230-5.

Yu Q., Wang L., Huang P., Shi Q., Tian Y., Cui C.e. (2020) Synthesis and photoluminescence properties of Eu^{2+}-activated $Sr_9In_{1-y}Lu_y(PO_4)_7$ phosphors. *J. Mater. Sci. – Mater. Electron.*, **31**(1), 196-201. https://doi.org/10.1007/s10854-018-0501-3

Zhang J., Cai G., Wang W., Ma L., Wang X., Jin Z. (2020) Tuning of Emission by Eu^{3+} Concentration in a Pyrophosphate: The Effect of Local Symmetry. *Inorg. Chem.*, **59**(4), 2241-2247. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02949

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 549.322 DOI: 10.24930/1681-9004-2025-25-2-344-354

Синтез джерфишерита $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$ методом изобарно-изотермической выдержки при *T* = 500°C и *P* = 500 атм

С. В. Потапов[1], И. С. Шарыгин[1], В. Я. Медведев[1], Л. А. Иванова[1], С. В. Ращенко[2], Ю. Д. Щербаков[3]

[1]*Институт земной коры СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128, e-mail: potapovsv@crust.irk.ru*
[2]*Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, 630090, г. Новосибирск, пр-т Академика Коптюга, 3*
[3]*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1А*

Поступила в редакцию 08.01.2025 г., принята к печати 17.04.2025 г.

Объект исследования. Проведена серия экспериментов по синтезу железистого джерфишерита методом изобарно-изотермической выдержки. В качестве сосудов высокого давления использовались стандартные автоклавы из легированной стали, объемом 200 см^3. Исходным материалом для синтеза послужила смесь FeS_2 (пирит) + Fe_2O_3 + K_2CO_3 + + KCl, перетертая в пудру; металлический алюминий и флюид (вода + этанол), использовались для создания восстановительной внешней среды. *Цель.* Установить оптимальные параметры синтеза джерфишерита и получить представительное количество джерфишерита для дальнейших исследований его устойчивости в контролируемых условиях (T, P, fO_2 и др.). *Методы.* С целью идентификации полученных фаз сначала был проведен рентгеноструктурный анализ, затем применена спектроскопия комбинационного рассеяния света; и сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным микроанализом использовалась для определения химического состава всех новообразованных фаз. *Результаты*. Был синтезирован джерфишерит состава $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$ совместно с троилитом ± сильвином. Полуколичественные соотношения новообразованных фаз указывают на присутствие джерфишерита в количествах от 30 до 80 мас. %. КРС-спектры синтетического джерфишерита соответствуют предыдущим исследованиям. *Выводы.* Благоприятные параметры для синтеза джерфишерита составляют: *T* = 500°C, *P* = 500 атм, t = 168 часов. В результате экспериментов удалось синтезировать джерфишерит (72 мас. %), совместно с троилитом (21 мас. %) и сильвином (7 мас. %), общей массой около 15 г.

Ключевые слова: *джерфишерит, синтез, эксперимент, автоклав, температура, давление*

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках государственного задания ИЗК СО РАН (№ 121050400020-9), ИГМ СО РАН (№ 122041400176-0) и ИГХ СО РАН (№ 0284-2021-0007)

Synthesis of djerfisherite $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$ by isobaric-isothermal holding method at *T* = 500°C и *P* = 500 atm

Sergey V. Potapov[1], Igor S. Sharygin[1], Vladimir Ya. Medvedev[1], Larisa A. Ivanova[1], Sergey V. Rashchenko[2], Yuri D. Shcherbakov[3]

[1]*Institute of the Earth's Crust, SB RAS, 128 Lermontova st., Irkutsk 664033, Russia, e-mail: potapovsv@crust.irk.ru*
[2]*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS, 3 Koptyug av., Novosibirsk 630090, Russia*
[3]*A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry, SB RAS, 1A Favorsky st., Irkutsk 664033, Russia*

Received 08.01.2025, accepted 17.04.2025

Research subject. A series of experiments on the synthesis of ferrous djerfisherite by the isobaric-isothermal holding method were carried out. We used standard autoclaves made of alloy steel with a volume of 200 cm^3 as high-pressure vessels. The starting material for the synthesis was a mixture of FeS_2 (pyrite) + Fe_2O_3 + K_2CO_3 + KCl, ground into powder, metallic aluminum and fluid (water + ethanol) were used to maintain reducing conditions. *Aim.* To establish the optimal parameters for the synthesis of djerfisherite and to obtain a representative amount of djerfisherite for further studies of its stability under controlled conditions (T, P, fO_2, etc.). *Methods*. In order to identify the obtained phases, we first carried out X-ray

Для цитирования: Потапов С.В., Шарыгин И.С., Медведев В.Я., Иванова Л.А., Ращенко С.В., Щербаков Ю.Д. (2025) Синтез джерфишерита $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$ методом изобарно-изотермической выдержки при *T* = 500°C и *P* = 500 атм. *Литосфера*, **25**(2), 344-354. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-344-354. EDN: WCJFEF

For citation: Potapov S.V., Sharygin I.S., Medvedev V.Ya., Ivanova L.A., Rashchenko S.V., Shcherbakov Yu.D. (2025) Synthesis of djerfisherite $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$ by isobaric-isothermal holding method at *T* = 500°C и *P* = 500 atm. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 344-354. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-344-354. EDN: WCJFEF

© С.В. Потапов, И.С. Шарыгин, В.Я. Медведев, Л.А. Иванова, С.В. Ращенко, Ю.Д. Щербаков, 2025

diffraction analysis and then Raman spectroscopy; scanning electron microscopy with energy-dispersive spectrometry were used to determine the chemical composition of all newly formed phases. *Results*. Djerfisherite of the composition $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$ was synthesized together with troilite ± sylvite. Semi-quantitative ratios of newly formed phases indicate the presence of djerfisherite in amounts from 30 to 80 wt %. The Raman spectra of synthetic djerfisherite correspond to previous studies. *Conclusions.* Favorable parameters for the synthesis of djerfisherite are: T = 500°C, P = 500 atm, t = 168 hours. As a result of experiments we synthesized djerfisherite (72 wt %), together with troilite (21 wt %) and sylvite (7 wt %), with a total mass of about 15 g.

Keywords: *djerfisherite, synthesis, experiment, autoclave, temperature, pressure*

Funding information

The work was carried out within the framework of the State assignment projects of the IEC SB RAS (No. 121050400020-9), IGM SB RAS (No. 122041400176-0) and IGC SB RAS (No. 0284-2021-0007)

ВВЕДЕНИЕ

Джерфишерит $K_6(Fe,Ni,Cu)_{25}S_{26}Cl$, кубической сингонии с пространственной группой $Pm-3m$, является редким сульфидным минералом, содержащим K и Cl, который впервые был обнаружен в метеоритах (Fuchs, 1966). В настоящий момент джерфишерит был задокументирован в различных железистых метеоритах – энстатитовых хондритах и обритах (Fuchs, 1966; El Goresy et al., 1988; Lin, El Goresy, 2002; Clay et al., 2014), а также в земных средах: в сульфидных месторождениях Cu и Ni; щелочных магматических комплексах и карбонатитах; в кимберлитах, мантийных ксенолитах и ксенокристаллах из кимберлитов; в контактных мраморах и скарнах (Шарыгин и др., 2012; Clay et al., 2014; Golovin et al., 2017; Abersteiner et al., 2019; Панина, Исакова, 2019; Sokol et al., 2021). Химический состав джерфишерита характеризуется широкими вариациями по соотношению Fe, Ni и Cu (рис. 1) с преобладанием железа. Самым железистым по составу является джерфишерит, обнаруженный в метеоритах (см. рис. 1). Наиболее разнообразным по составу является джерфишерит из мантийных ксенолитах и кимберлитах (см. рис. 1).

Несмотря на редкость джерфишерита, актуальность его исследований не вызывает сомнений ввиду того, что он может быть индикатором петрогенезиса различных пород (Clay et al., 2014). В частности, этот сульфид встречается в мантийных ксенолитах из кимберлитов и, таким образом, часто рассматривается как источник K и Cl в кратонной литосферной мантии (Clay et al., 2014). Однако в работах (Шарыгин и др., 2012; Abersteiner et al., 2019) предполагается, что образование джерфишерита в мантийных ксенолитах связанно с инфильтрацией транспортирующего кимберлитового расплава. Таким образом, решение проблемы генезиса джерфишерита в мантийных ксенолитах требует изучения его стабильности при высоких температурах (T) и давлениях (P).

Стабильность джерфишерита при различных T и P, а также фугитивности кислорода (fO_2), на сегодняшний день детально не изучена. Кроме того, нет информации о продуктах распада джерфишерита, что является актуальной задачей современной петрологии. Для того, чтобы провести исследования по определению поля стабильности джерфишерита, необходимо синтезировать исходный материал, в котором этот сульфид будет являться преобладающей фазой, в лабораторных условиях.

Существует несколько экспериментальных исследований по синтезу джерфишерита. Джерфишерит, совместно с пирротином и пентладитом, был синтезирован в сульфидно-хлоридной системе при температурах 350–650°C и давлении 1 атм (в качестве стартового материала были использованы: $KFeS_2$ + FeS + NiS + KCl (Clarke, 1979)). Джерфишерит, совместно с пирротином, миллеритом, кубанитом и расвумитом, был синтезирован при температуре 470°C и давлении около 1000 атм в герметичных золотых ампулах на УВД-5000; в составе стар-

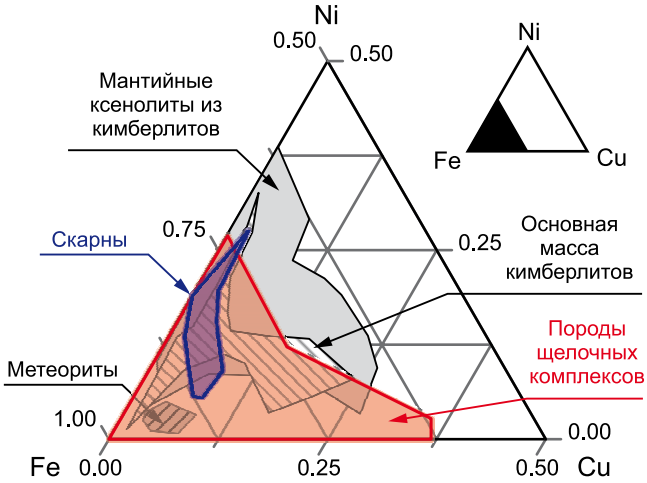

Рис. 1. Диаграмма вариации состава джерфишерита из наиболее часто встречающихся проявлений.

Fig. 1. Diagram of compositional variations of djerfisherite from the most common occurrences.

товой шихты были использованы: FeS, NiS, $CuFeS_2$, $H_2C_2O_4$, $2H_2O$, $KHCO_3$ и NH_4Cl (Горбачев, Некрасов, 1980). Синтетический джерфишерит, в ассоциации с FeS и KCl, был также получен при температуре 950°C, в результате сплавления $KFeS_2$, KCl, Fe и S в молярных отношениях 5:1:20:16, и дальнейшем остывании (Golovin et al., 2017).

Целью данной работы являлось: 1) синтез джерфишерита с применением изобарно-изотермической выдержки; 2) поиск наиболее благоприятных параметров для синтеза представительного количества джерфишерита, для серии дальнейших экспериментов по воспроизведению условий устойчивости джерфишерита при контролируемых параметрах (T, P, fO_2 и др.).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Экспериментальные условия

Для поиска оптимальных условий синтеза джерфишерита проведена серия экспериментов на установке УВД-10000 в области температур 650–800°C и давлений 500–1000 атм в реакторе с наружным нагревом (диаметр реактора – 40 мм, канал – 10 мм, рабочий объем – 25 см^3). Шихта (1, 2), приготовлена из смеси исходных компонентов: 1) FeS_2 (пирит), Fe_2O_3, KOH, K_2CO_3, KCl – для джерфишерита; 2) FeS_2, NiO, KOH, K_2CO_3, KCl – для Ni-аналога. Эти составы в тиглях из окиси алюминия или графита, помещались в платиновую ампулу, вставляемую в реактор. Расчетное количество воды и/или этанола для создания давления флюида (в некоторых экспериментах), заливалось в реактор предварительно. В большинство экспериментов добавлялся металлический алюминий (до 20 г), в отдельном тигле, для создания восстановительных условий. После герметизации системы эксперименты проводились длительностью от 6 до 45 часов. Выход на рабочий режим 60 минут. Остывание от 40 до 70 минут. В указанном интервале параметров эксперименты проводились в системе с C–O–H флюидом с различным соотношением компонентов. В УВД-10000 было проведено 10 экспериментов в температурном интервале 650–800°C разной длительности. В продуктах экспериментов в некоторых опытах методом рентгеноструктурного анализа (РСА) были идентифицированы фазы, сходные по структуре с джерфишеритом.

Результаты экспериментов на УВД-10000 были далее использованы для подбора условий синтеза джерфишерита при температуре 500°C и давлении 500 атм методом изобарно-изотермической выдержки в контролируемых условиях (автоклавная методика). В качестве сосудов высокого давления применялись стандартные автоклавы. Это позволило точно регулировать состав флюидной фазы и проводить эксперименты большей длительности и увеличить количества полученного вещества. Автоклавы объемом 200 см^3, изготовленные из легированных низкоуглеродистых сталей марки 12Х18Н9Т, представляют собой цельнометаллические сосуды с уплотнением некомпенсированной площади. Химический состав материала автоклава следующий (%): C ≤ 0.12, Si ≤ 0.8, Mn ≤ 2.0, Cr – 17.0–19.0, Ni – 8.0–9.5, Ti до 0.8, Mo ≤ 0.5, Fe около 70, S ≤ 0.2, P ≤ 0.035, Cu ≤ 0.30. Всего выполнено 8 экспериментов. Ниже приводится описание двух представительных экспериментов по синтезу джерфишерита в автоклавах.

Аналитические методы исследования

Рентгеноструктурный анализ (РСА) для экспрессной характеристики продуктов эксперимента выполнен в Центре коллективного пользования (ЦКП) “Геодинамика и геохронология” ИЗК СО РАН. Пробы были истерты в агатовой ступке со спиртом и исследованы методом порошковой дифракции на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0. Условия съемки: излучение – CuKα, Ni – фильтр, V = 30 кВ, I = 20 мА, шаг сканирования – 0.05°, диапазон сканирования – 5–55°, время набора – 50 м. Рентгенограммы идентифицированы с помощью программы поиска фаз. Полуколичественные соотношения минералов рассчитаны методом полнопрофильного анализа в программе Jana2020 (Petříček et al., 2023).

Для более детальной характеристики джерфишерита и продуктов эксперимента опыта № 3650 методом РСА был использован порошковый дифрактометр Tongda D3700 (Китай) в ИГМ СО РАН. Условия съемки: излучение – CuKα, Ni – фильтр, V = 30 кВ, I = 20 мА, шаг сканирования – 0.0095°, диапазон сканирования – 5–55°, время набора – 40 м. Полученная дифрактограмма была использована для уточнения структуры джерфишерита методом полнопрофильного анализа в программе Jana2020 (Petříček et al., 2023).

Для экспрессной идентификации полученных минеральных фаз также использовался метод конфокальной спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС-спектроскопия) в ЦКП ИЗК СО РАН. Полученный агрегат вещества монтировался в шашку из эпоксидной смолы диаметром 25 мм, полировался и исследовался с использованием КРС-спектрометра WITec alpha 300R, оборудованного Nd:YAG-лазером с длинной волны 532 нм. Фокусировка лазерного луча на образец осуществлялась через объектив “Zeiss” 100x/NA0.90, обеспечивающий пространственное разрешение менее 1 мкм. Спектральное разрешение составляло ~1.6 см$^{-1}$. Калибровка спектров проводилась с использованием известных спектральных линий ртутно-неоновой лампы. В процессе съемки дрейф спектрометра контролировался измерением пика 520.7 см$^{-1}$

кристаллического кремния. Мощность лазера составляла <1 мВт (Golovin et al., 2017). Фильтр для отсечения возбуждающего излучения ограничивал доступную спектральную область значениями >90 см$^{-1}$. Полученные КРС-спектры сравнивались с базой данных RRUFF (http://rruff.info/) и литературными источниками. Для сравнения полученных результатов с джерфишеритом, синтезированным в (Golovin et al., 2017), КРС-спектры последнего были измерены в настоящей работе при тех же условиях. Анализ спектров КРС проводился их разложением на лоренцевы контуры с помощью программы Fityk 1.3.1 (Wojdyr, 2010).

Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) проводилась в ЦКП "Изотопно-геохимических исследований" ИГХ СО РАН. Полированные шашки напылялись тонким слоем углерода. Анализ основных элементов и изображения в отраженных электронах были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN MIRA 3 LMH, оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) с системой микроанализа с безазотным детектором Ultim Max 40 (Oxford Instruments Analytical Ltd., Англия). Условия работы: режим высокого вакуума при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочим расстоянием 15 мм.

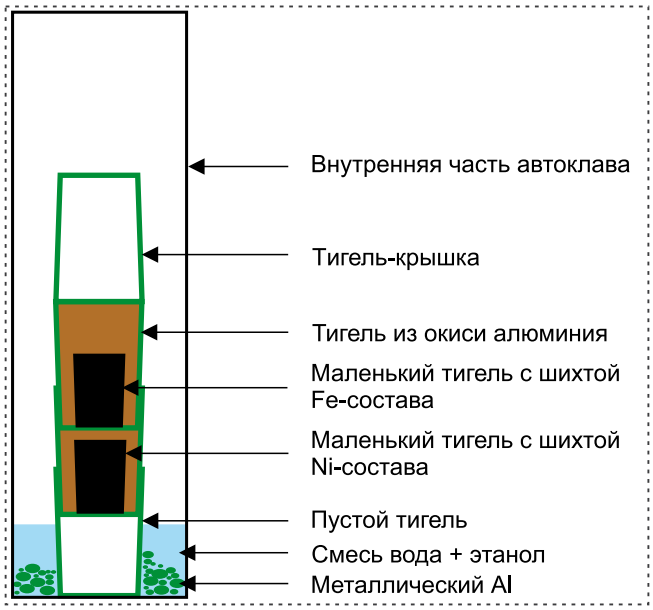

Рис. 2. Схематичное изображение эксперимента № 3646 в автоклаве.

Fig. 2. Schematic image of experiment No. 3646 in autoclave.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Эксперимент № 3646

На дно стандартного автоклава помещался пустой тигель из окиси алюминия, 20 г металлического Al и смесь воды (15 см^3) и этанола (5 см^3) для создания восстановительной атмосферы. Сверху помещались 2 тигля (рис. 2) из окиси алюминия размером 35 мм (верхний диаметр – 20 мм, нижний – 18 мм) вставленных друг в друга, в каждом из которых был установлен маленький тигель из окиси алюминия размером 18 мм (верхний диаметр – 10 мм, нижний – 8 мм) заполненный шихтой. В верхней паре – Fe содержащий состав шихты (FeS_2 = 1000 мг, Fe_2O_3 = 614.7 мг, K_2CO_3 = 141.7 мг, KCl = 47.32 мг) – 1), в нижней – Ni содержащий (FeS_2 = 1000 мг, NiO = 573.8 мг, KCl = 47.32 мг, K_2CO_3 = 141.7 мг) – 2). В качестве крышки сверху использовался еще один пустой тигель. Параметры эксперимента: *T* – 500 °C, *P* – 500 атм, длительность – 168 часов. Обобщенная схематическая модель загрузки автоклава показана на рис. 2.

В результате экспериментов было получено черное рыхлое комковатое вещество с сульфидными минералами.

Результаты РСА для эксперимента 3646 (табл. 1) указывают на присутствие троилита (66 мас. %) и джерфишерита (34 мас. %) среди новообразованных фаз в железосодержащем составе шихты. Параметры элементарной ячейки джерфишерита *a = 10.3122 (3) Å*. В Ni содержащем составе шихты аналог джерфишерита не синтезирован.

КРС-спектры джерфишерита из эксперимента 3646 по форме идентичны спектрам джерфишерита $K_6Fe_{25}S_{26}Cl$, синтезированного в работе (Golovin et al., 2017) (рис. 3а).

СЭМ-ЭДС исследования также показали, что троилит (отношение Fe/S = 1.01–1.02) является преобладающей фазой над джерфишеритом (рис. 4а). Джерфишерит формирует оторочки (рис. 4б) вокруг троилита и заполняет пространство между ним (рис. 4в). Сильвин и соединения невыясненного состава встречаются редко. В составе джерфишерита наблюдается примесь Ni и Co, до 0.24 и 0.32 мас. % соответственно, что вероятно обусловлено присутствием этих компонентов в реакционном объеме (материал автоклава и Ni-содержащей шихты). Кристаллохимическая формула джерфишерита, рассчитанная из химического состава на основе 26 атомов серы, следующая – $K_{5.76}(Fe_{24.67}Ni_{0.10}Co_{0.14})_{\Sigma 24.91}S_{26}Cl_{0.90}$.

Эксперимент № 3650

Следующая серия экспериментов в автоклавах проводилась с использованием Ti-V контейнера и Fe-шихты, загружаемой в большем объеме. На дно автоклава помещался пустой тигель из окиси алюминия с 20 г металлического Al и смесь воды (15 см^3) и этанола (5 см^3) для создания восстановительной атмосферы. На тигель сверху устанав-

Таблица 1. Результаты исследования методом РСА

Table 1. Results of the study using the X-ray diffraction method

№	*T*, °C	*P*, атм	t, ч	Часть реакционного объема	Фазы	Полуколичественные соотношения, мас. %
3646	500	500	168	Тигель с шихтой Fe-состава	Джерфишерит Троилит	34 ± 3 66 ± 3
				Тигель с шихтой Ni-состава	Не исследовались	Не исследовались
3650	500	500	168	Верхняя часть	Джерфишерит Троилит KCl	29 ± 3 67 ± 3 4 ± 3
				Средняя часть 1	Джерфишерит Троилит KCl	80 ± 3 16 ± 3 4 ± 3
				Средняя часть 2	Джерфишерит Троилит KCl	51 ± 3 38 ± 3 11 ± 5
				Нижняя часть	Джерфишерит Троилит KCl	76 ± 3 9 ± 3 15 ± 3

Примечание. № – номер эксперимента; *T*, °C – температура в градусах Цельсия; *P*, атм – давление в атмосферах; t, ч – время в часах. KCl – сильвин.

Note. № – experiment number; *T*, °C – temperature in degrees Celsius; *P*, атм – pressure in atmospheres; t, ч – time in hours. KCl – sylvite.

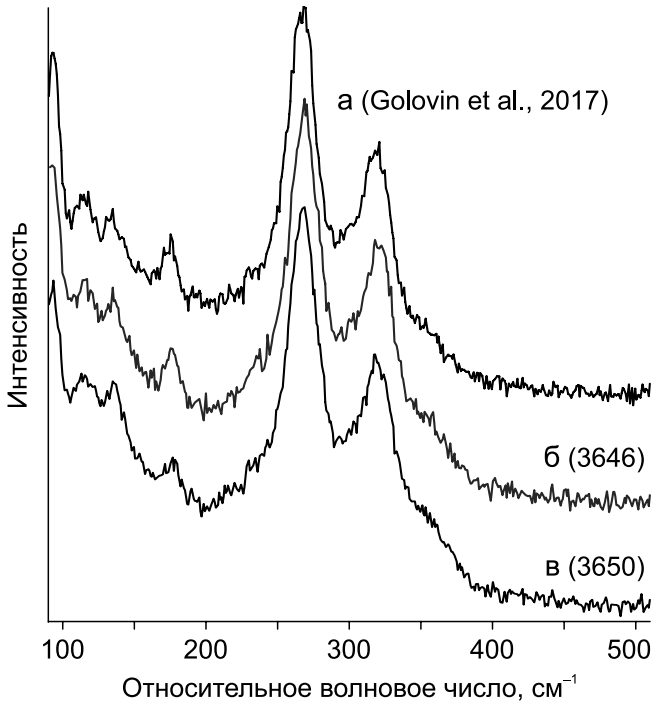

Рис. 3. КРС-спектры синтетического джерфишерита.

а – из (Golovin et al., 2017), б – из эксперимента 3646; в – из эксперимента 3650.

Fig. 3. Raman spectra of synthetic djerfisherite.

а – from (Golovin et al., 2017), б – from experiment 3646, в – from experiment 3650.

ливался негерметично закрученный контейнер (Ti-V) (ВТ2, ВТ4) (размером 100 мм, диаметр – 40 мм), пассивированный в азотной кислоте (HNO_3), с шихтой в тигле из окиси алюминия (размером 35 мм, верхний диаметр 20 мм, нижний – 18 мм (рис. 5). Шихта представляла собой перетертую в пудру смесь, состоящую из: FeS_2 + Fe_2O_3 + KCl + + K_2CO_3 (28.60 + 17.50 + 1.28 + 6.00 в граммах соответственно), соответствующих составу джерфишерита. Время выдержки эксперимента (от момента установки автоклава в печь, до его извлечения) составляло 168 часов. Время вывода автоклава на режим 6 часов. Точность поддержания температуры при изотермической выдержке составляет ±10°C. Обобщенная схематическая модель загрузки автоклава показана на рис. 5. Затем происходил разбор эксперимента и процесс исследования полученного вещества.

Полученное вещество эксперимента 3650 было визуально разделено на 4 части, и каждая часть исследовалась отдельно. Результаты исследования методом РСА эксперимента 3650 (см. табл. 1) показали, что в составе новообразованных фаз присутствуют джерфишерит, троилит и сильвин. Полуколичественные отношения минералов говорят о

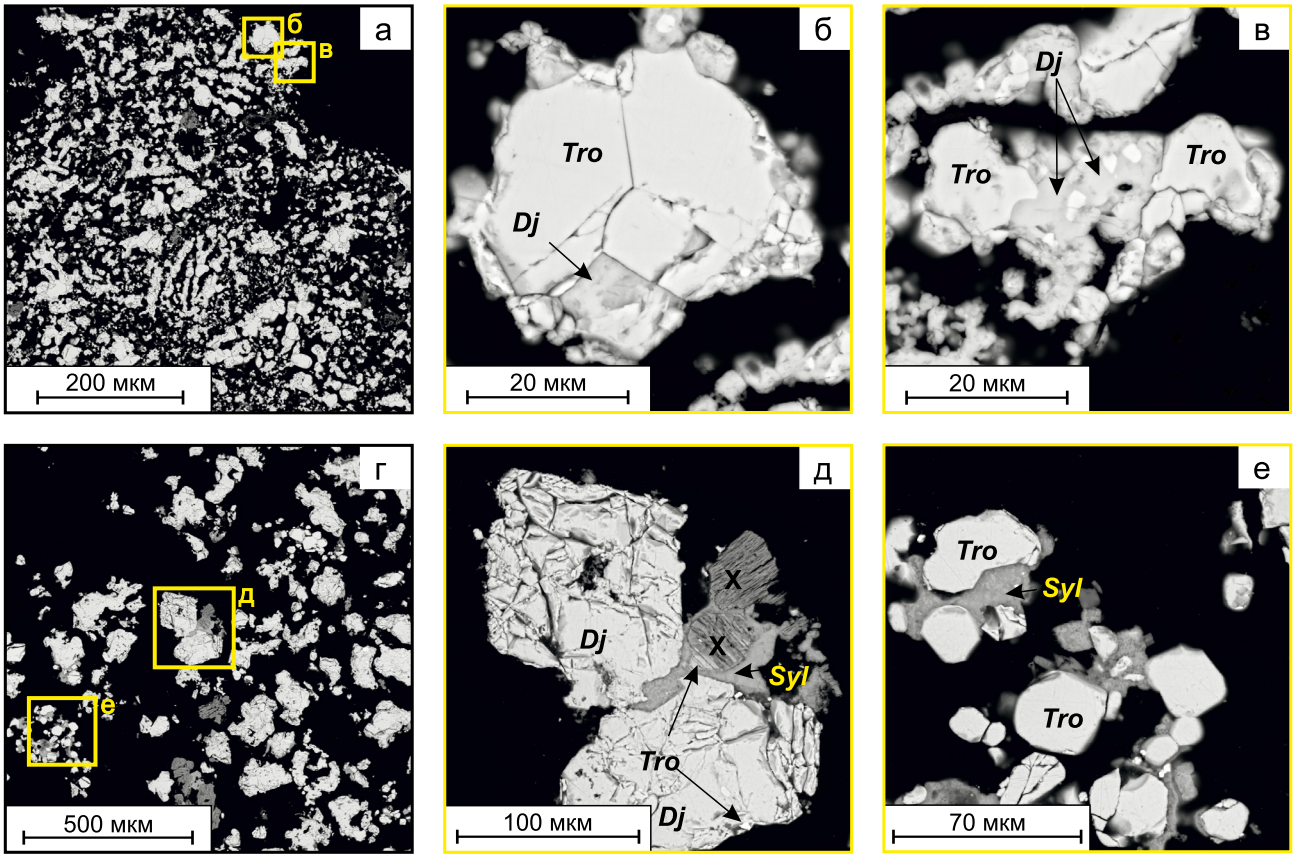

Рис. 4. Изображения в обратно-рассеянных электронах.

а–в – результаты эксперимента 3646, г–е – результаты эксперимента 3650. *Dj* – джерфишерит, *Tro* – троилит, *Syl* – сильвин, X – не определенная фаза.

Fig. 4. Images in backscattered electron.

а–в – results of experiment 3646, г–е – results of experiment 3650. *Dj* – djerfisherite, *Tro* – troilite, *Syl* – sylvite, X – unidentified phase.

присутствии джерфишерита в количестве от 30 до 80 мас. %, троилита – от 9 до 67 мас. %, сильвина – от 4 до 15 мас. %.

СЭМ-ЭДС исследования показали, что джерфишерит является преобладающей новообразованной фазой, его количество значительно превалирует по сравнению с троилитом (отношение Fe/S = 0.96–1.00) и сильвином, что подтверждается результатами РСА. Кроме того, в данном эксперименте были обнаружены соединения невыясненного состава (рис. 4д) и в редких случаях наблюдается сидерит и корунд. Джерфишерит формирует крупные скопления/обособления, которые могут достигать размера более 100 мкм (рис. 4г, д). Состав джерфишерита эксперимента 3650 почти не изменяется по всему реакционному объему и характеризуется незначительными вариациями следующих элементов: K = 9.55–9.60; Fe = 54.75–54.95; S = 33.43–33.69; Cl = 1.33–1.36. В данном случае не наблюдалось примеси Ni и Co (табл. 2). Таким образом кристаллохимическая формула джерфишерита, рассчитанная из химического состава на основе 26 атомов серы, следующая – $K_{6.06\text{-}6.11}Fe_{24.31\text{-}24.54}S_{26}Cl_{0.93\text{-}0.95}$. Как видно из табл. 2, химические составы джерфишерита, полученные в ходе данного исследования, близки джерфишериту, синтезированному в работе (Golovin et al., 2017).

РСА исследования

Структурная формула джерфишерита имеет вид $A_6BC_{24}S_{26}X$, где катионы A (K, Na), B (Fe, Ni, Cu, Co) и C (Fe, Ni, Cu, Co) занимают девятикоординированную, октаэдрическую и тетраэдрическую позицию соответственно, Cl и S занимают позицию X (Golovin et al., 2017). В основе кристаллической структуры джерфишерита лежат $[Fe_8S_{14}]$-кластеры из восьмерок тетраэдров, прилегающих к пустому октаэдру по общей грани (ребру) (Дмитриева, Илюхин, 1975; Sharygin et al., 2007). Кубическая ячейка

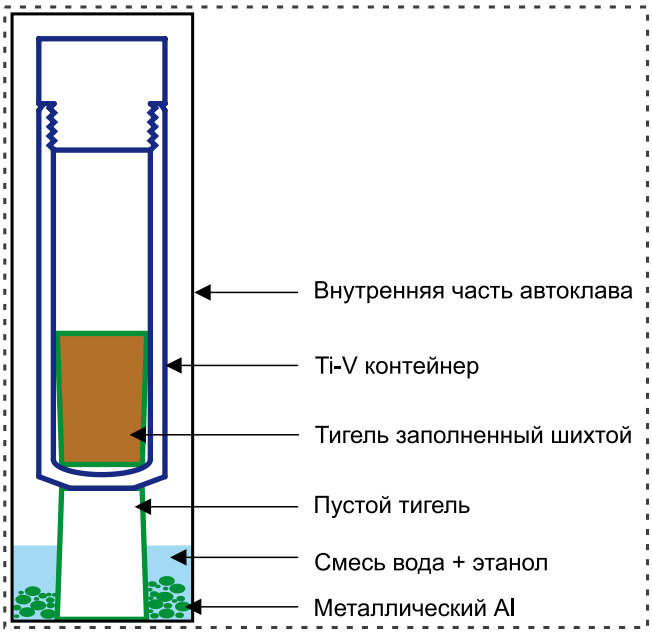

Рис. 5. Схематичное изображение эксперимента № 3650 в автоклаве.

Fig. 5. Schematic image of experiment No. 3650 in autoclave.

примитивная, с тремя (6*1/2) кластерами в центре каждой грани. Кластеры не имеют кубической симметрии, обладая точечной группой 4/*mmm*. В вершинах ячейки помещается атом Cl, окруженный по октаэдру шестью атомами K (Белов и др., 1982).

Предыдущие исследования структуры джерфишерита приводят следующие параметры элементарной ячейки: *a = 10.34(1) Å* (Fuchs, 1966); *a = 10.465(1) Å* (Дмитриева, Илюхин, 1975); *a = 10.297* и *10.285 Å* (Clarke, 1979); *a = 10.385 Å* (Zaccarini et al., 2007). Железистый крайний член состава $K_6Fe_{25}S_{26}Cl$, синтезированный в работе (Golovin et al., 2017), имеет параметры элементарной ячейки *a = 10.3168(3) Å*.

Близкие к джерфишериту по составу сульфиды серии бартонит-хлорбартонит $K_6Fe_{24}S_{26}(S,Cl)$ принадлежат другому структурному типу (тетрагональному), в котором отсутствует октаэдрическая позиция B (Golovin et al., 2017).

Вещество эксперимента 3650, было объединено в одну пробу (масса всей пробы ~15 г), перетерто в агатовой ступке и повторно, более детально, исследовано методом РСА (Tongda D3700). Полнопрофильный анализ, выполненный с помощью программы “Jana2020” (Petříček et al., 2023),

Таблица 2. Средний химический состав синтетического джерфишерита, мас. %

Table 2. Mean chemical compositions of synthetic djerfisherite, wt %

Элементы	Обр. 3646 Тигель с шихтой Fe-состава	Обр. 3650-1 Верхняя часть	Обр. 3650-2 Средняя часть 1	Обр. 3650-3 Средняя часть 2	Обр. 3650-4 Нижняя часть	Synt1 (Golovin et al., 2017)
	n = 12	n = 45	n = 24	n = 56	n = 35	n = 14
K	9.05	9.58	9.59	9.55	9.60	9.16
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<0.20
Fe	55.36	54.95	54.84	54.75	54.85	55.59
Ni	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	<0.20
Co	0.32	0.00	0.00	0.00	0.00	<0.20
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<0.20
S	33.51	33.43	33.69	33.61	33.65	33.60
Cl	1.28	1.34	1.36	1.33	1.35	1.42
Сумма	99.77	99.30	99.49	99.25	99.45	99.77
Формула рассчитана на 26S Ф.Е.						
K	5.76	6.11	6.07	6.06	6.09	5.81
Na	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe	24.67	24.54	24.31	24.34	24.37	24.69
Ni	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Co	0.14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
S	26.00	26.00	26.00	26.00	26.00	26.00
Cl	0.90	0.94	0.95	0.93	0.94	1.00
Fe*	24.90	24.54	24.31	24.34	24.37	24.69
Ni*	0.24	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe**	0.99	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

Примечание. Fe* = Fe + Ni + Cu + Co, Ni* = Ni + Cu + Co, Fe** = Fe/(Fe + Ni + Cu + Co); Ф.Е. – формульные единицы; n – кол-во измерений.

Note. Ф.Е. – formula units; n – number of measurements.

был использован для полуколичественной оценки соотношения синтезированных фаз и определения заселенности позиции B в джерфишерите. Дифракционные данные описываются тремя фазами – джерфишеритом, троилитом (политип-2H FeS) и сильвином (KCl), в количестве (мас. %) 72, 21 и 7 соответственно. Джерфишерит с пространственной группой *Pm−3m*, имеет параметры элементарной ячейки *a = 10.3345(4) Å*; заселенность октаэдрической позиции Fe составляет 50(2)%, что соответствует стехиометрии $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$. Графическое представление уточнения модели методом Ритвельда приведено на рис. 6. Кристаллохимическая формула, полученная при уточнении структуры, согласуется с формулой, рассчитанной из химического состава.

КРС исследования

Исследования джерфишерита методом КРС-спектроскопии детально выполнены в работе (Golovin et al., 2017). Согласно проведенному в этой статье моделированию динамики решетки, КРС-спектр железистого джерфишерита характеризуется присутствием пиков в области 90–160 см$^{-1}$, соответствующих деформационным колебательным модам S-Fe-S в тетраэдрах FeS_4 и октаэдрах FeS_6, и 250–370 см$^{-1}$, обусловленных валентными колебаниями Fe-S в тех же полиэдрах. Теоретические спектры имеют один пик сильной интенсивности в районе 250–270 см$^{-1}$, а также три и две малоинтенсивные спектральные линии в области 100–160 и 290–370 см$^{-1}$ соответственно, которые отнесены к колебательным модам A_{1g} (описание колебательных мод см. в работе (Golovin et al., 2017)). Кроме того, пики слабой интенсивности, отвечающие модам F_g, находятся в диапазоне от 30 до 160 см$^{-1}$.

В экспериментальных КРС-спектрах синтезированного джерфишерита состава $K_6Fe_{25}S_{26}Cl$ (Golovin et al., 2017) выделили два интенсивных пика на 270 и 323 см$^{-1}$ и четыре малоинтенсивных пика на 96, 121, 137, 179 см$^{-1}$. В настоящей работе КРС-спектры джерфишерита из (Golovin et al., 2017) были измерены на том же приборе и при тех же параметрах, что джерфишерит из экспериментов 3646 и 3650 (см. рис. 3).

Деконволюция экспериментальных КРС-спектров джерфишерита из (Golovin et al., 2017) и экспериментов 3646 и 3650 показала, что они хорошо описываются девятью колебательными модами, положение которых во всех спектрах близко (рис. 7). Помимо мод, выделенных в (Golovin et al., 2017), мода на 225–230 см$^{-1}$ описывает плечо у интенсивного пика 267–269 см$^{-1}$, и линии на 300–307 и 356–358 см$^{-1}$ плечи у интенсивного пика 319–323 см$^{-1}$ (см. рис. 7).

В целом КРС-спектры синтетического джерфишерита $K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$ (*a = 10.3345(4) Å*), полученного

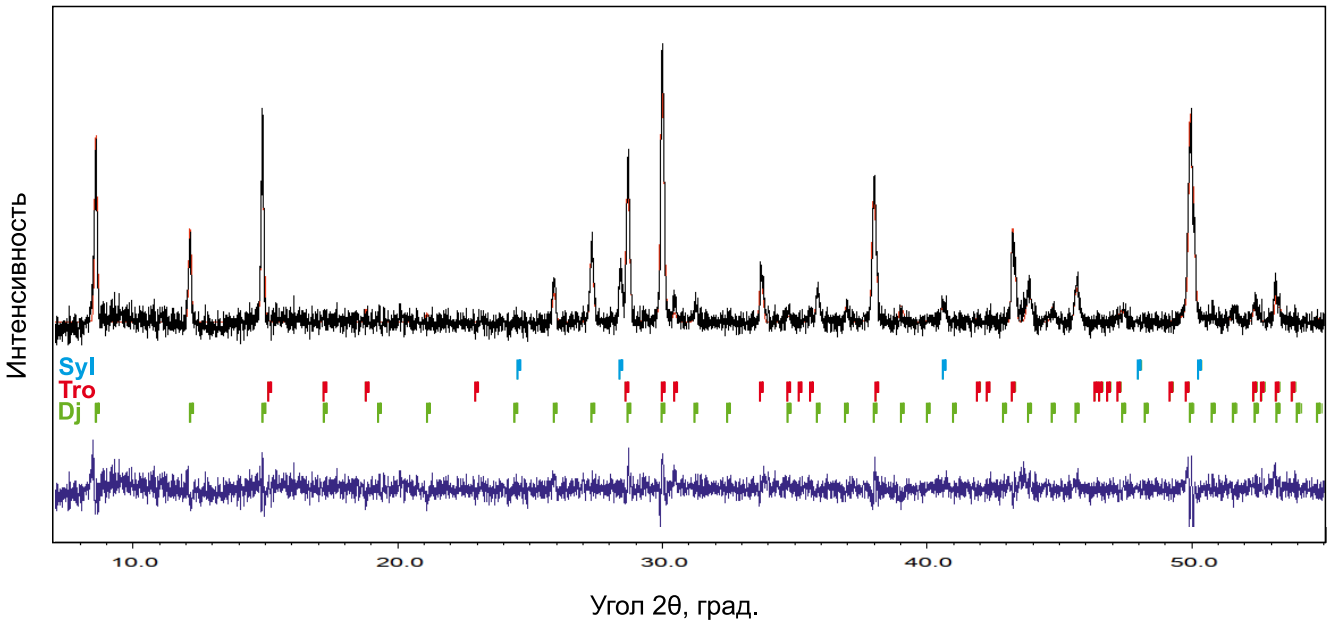

Рис. 6. Результат полнопрофильного анализ дифрактограммы образца из эксперимента № 3650.

Вертикальные зеленые, красные и синие полосы указывают положение пиков джерфишерита, троилита и сильвина соответственно.

Fig. 6. The result of a full-profile analysis of the diffraction pattern of sample experiment No. 3650.

The vertical green, red and blue bars indicate the position of the peaks of djerfisherite, troilite and sylvite respectively.

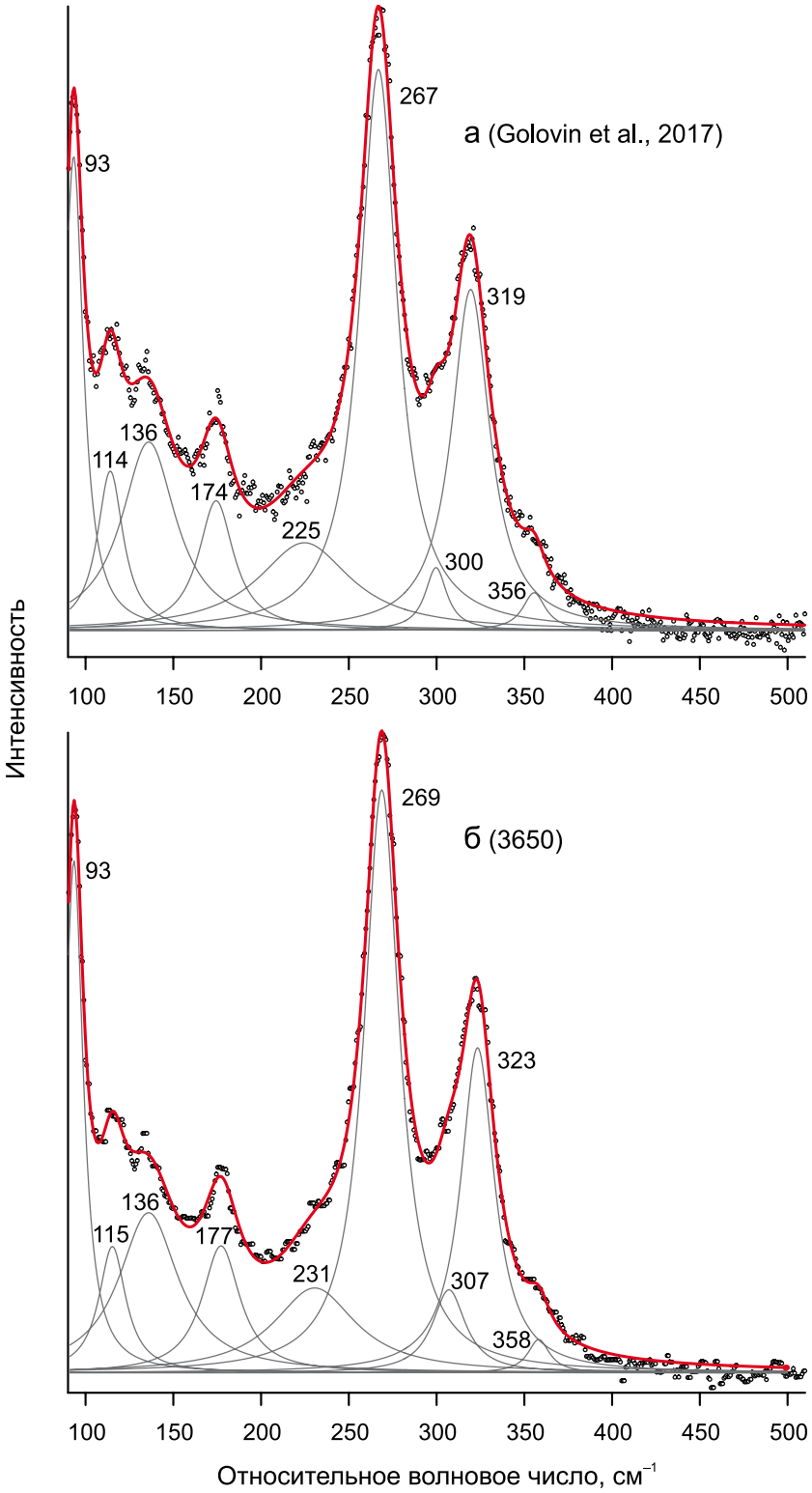

Рис. 7. Экспериментальные КРС-спектры (круги) джерфишерита, синтезированного в работе (Golovin et al., 2017) (а) и в эксперименте 3650 (б), и их деконволюция на компоненты лоренцевой формы (серые линии).

Красная линия – суммарный расчетный спектр.

Fig. 7. Experimental Raman spectra (circles) of djerfisherite synthesized in (Golovin et al., 2017) (a) and in experiment 3650 (б) and their deconvolution into Lorentzian components (grey lines).

The red line is the calculated spectrum.

в ходе данного исследования (см. рис. 7б) соответствуют положению пиков спектральных линий джерфишерита $K_6Fe_{25}S_{26}Cl$ (*a = 10.3168(3) Å*), полученного в работе (Golovin et al., 2017) (см. рис. 7а). КРС-спектры природного джерфишерита (Golovin et al., 2017; Abersteiner et al., 2019) по форме близки синтетическому железистому джерфишериту. Однако положение пиков может изменятся в виду более сложного состава природного джерфишерита, в котором варьируют содержания Fe, Ni, Cu и Co.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках экспериментальных исследований методом изобарно-изотермической выдержки нами был синтезирован джерфишерит в стандартных автоклавах из легированной стали с использованием тиглей из окиси алюминия при T = 500°C, P = 500 атм, t = 168 часов. В результате экспериментов удалось синтезировать джерфишерит ($K_6Fe_{24.5}S_{26}Cl$), совместно с троилитом и сильвином, общей массой около 15 г. Полученный джерфишерит (72 мас. %) (+ троилит (21 мас. %) + сильвин (7 мас. %)) может быть использован для дальнейших экспериментов в системе K-Cl-Fe-S при различных контролируемых параметрах. Сильвин может быть удален из образца путем его растворения в воде.

Благодарности

Авторы выражают благодарность М.Н. Рубцовой (ИЗК СО РАН) и К.А. Коху (ИГМ СО РАН) за проведение исследований методом РСА. Авторы благодарят двух анонимных рецензентов за предоставленные отзывы и замечания, которые помогли улучшить работу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Белов Н.В., Годовиков А.А., Бакакин В.В. (1982) Очерки по теоретической минералогии. М.: Наука, 206 с.

Горбачев Н.С., Некрасов И.Я. (1980) Особенности образования синтетических и природных сульфидов калия. *Докл. АН СССР*, **251(**3), 682-685.

Дмитриева М.Т., Илюхин В.В. (1975) Кристаллическая структура джерфишерита. *Докл. АН СССР*, **223**(2), 343-346.

Панина Л.И., Исакова А.Т. (2019) Джерфишерит из монтичеллитовых пород Крестовской интрузии, Полярная Сибирь. *Петрология*, **27**(2), 187-205.

Шарыгин И.С., Головин А.В., Похиленко Н.П. (2012) Джерфишерит в ксенолитах деформированных перидотитов трубки Удачная-Восточная (Якутия): проблемы происхождения и связь с кимберлитовым магматизмом. *Геология и геофизика*, **53**(3), 321-340.

Abersteiner A., Kamenetsky V.S., Goemann K., Golovin A.V., Sharygin I.S., Giuliani A., Rodemann T., Spetsius Z.V., Kamenetsky M. (2019) Djerfisherite in kimberlites and their xenoliths: Implications for kimberlite melt evolution. *Contrib. Miner. Petrol.*, **174**(8).

Clarke D.B. (1979) Synthesis of nickeloan djerfisherite and the origin of potassic sulphides at the Frank Smith mine. *The mantle sample: Inclusions in kimberlites and other volcanics.* Proc. Second Int. Kimberlite Conf. V. 2. 300-307.

Clay P.L., O'Driscoll B., Upton B.G.J., Busemann H. (2014) Characteristics of djerfisherite from fluid-rich, metasomatized alkaline intrusive environments and anhydrous enstatite chondrites and achondrites. *Amer. Miner.*, **99**, 1683-1693.

El Goresy A., Yabuki H., Ehlers K., Woolum D., Pernicka E. (1988) Qingzhen and Yamato-691: A tentative alphabet for the EH chondrites. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites*, **1**, 65-101.

Fuchs L.H. (1966) Djerfisherite, alkali cooper iron sulfide: A new mineral from enstatite chondrites. *Science*, **153**(3732), 166-167.

Golovin A.V., Goryanov S.V., Kokh S.N., Sharygin I.S., Rashchenko S.V., Kokh K.A., Sokol E.V., Devyatiyarova A.S. (2017) The application of Raman spectroscopy to djerfisherite identification. *J. Raman Spectroscopy*, **48**, 1574-1582.

Lin Y., El Goresy A. (2002) A comparative study of opaque phases in Qingzhen (EH3) and MacAlpine Hills 88136 (EL3): Representatives of EH and EL parent bodies. *Meteor. Planet. Sci.*, **37**(4), 577-599.

Petříček V., Palatinus L., Plášil J., Dušek M. (2023) Jana2020 – a New Version of the Crystallographic Computing System Jana. *Zeitschrift Für Kristallographie – Crystalline Materials*, **238**(7-8), 271-282.

Sharygin V.V., Golovin A.V., Pokhilenko N.P., Kamenetsky V.S. (2007) Djerfisherite in the Udachnaya-East pipe kimberlites (Sakha-Yakutia, Russia): Paragenesis, composition and origin. *Europ. J. Minerol.*, **19**, 51-63.

Sokol E.V., Deviatiiarova A.S., Kokh S.N., Reutsky V.N., Abersteiner A., Philippova K.A., Artemyev D.A. (2021) Sulfide Minerals as Potential Tracers of Isochemical Processes in Contact Metamorphism: Case Study of the Kochumdek Aureole, East Siberia. *Minerals*, **11**(1), 17.

Wojdyr M. (2010) Fityk: A general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Crystallogr.*, **43**, 1126-1128.

Zaccarini F., Thalhammer A.O.R., Princivalle F., Lenaz D., Stanley C.J., Garuti G. (2007) Djerfisherite in the Guli dunite complex, Polar Siberia: A primary or metasomatic phase? *Can. Mineralogist*, **45**, 1201-1211.

REFERENCES

Abersteiner A., Kamenetsky V.S., Goemann K., Golovin A.V., Sharygin I.S., Giuliani A., Rodemann T., Spetsius Z.V., Kamenetsky M. (2019) Djerfisherite in kimberlites and their xenoliths: Implications for kimberlite melt evolution. *Contrib. Miner. Petrol.*, **174**(8).

Belov N.V., Godovikov A.A., Bakakin V.V. (1982) Eassays on theoretical mineralogy. Moscow, Nauka Publ., 206 p. (In Russ.)

Clarke D.B. (1979) Synthesis of nickeloan djerfisherite and the origin of potassic sulphides at the Frank Smith mine. *The mantle sample: Inclusions in kimberlites and other volcanics.* Proc. Second Int. Kimberlite Conf. V. 2. 300-307.

Clay P.L., O'Driscoll B., Upton B.G.J., Busemann H. (2014) Characteristics of djerfisherite from fluid-rich, metaso-

matized alkaline intrusive environments and anhydrous enstatite chondrites and achondrites. *Amer. Miner.*, **99**, 1683-1693.

Dmitrieva M. T., Ilyukhin V. V. (1975) Crystal structure of djerfisherite. *Sov. Phys. Dokl,* **20**, 7, 469-470. (In Russ.)

El Goresy A., Yabuki H., Ehlers K., Woolum D., Pernicka E. (1988) Qingzhen and Yamato-691: A tentative alphabet for the EH chondrites. *Proc. NIPR Symp. Antarct. Meteorites*, **1**, 65-101.

Fuchs L.H. (1966) Djerfisherite, alkali cooper iron sulfide: A new mineral from enstatite chondrites. *Science*, **153**(3732), 166-167.

Golovin A.V., Goryanov S.V., Kokh S.N., Sharygin I.S., Rashchenko S.V., Kokh K.A., Sokol E.V., Devyatiyarova A.S. (2017) The application of Raman spectroscopy to djerfisherite identification. *J. Raman Spectroscopy*, **48**, 1574-1582.

Gorbachev N.S., Nekrasov I.Y. (1980) Genesis of synthetic and natural potassium sulfides. *Dokl. Acad. Sci. USSR*, **251**, 126-129. (In Russ.)

Lin Y., El Goresy A. (2002) A comparative study of opaque phases in Qingzhen (EH3) and MacAlpine Hills 88136 (EL3): Representatives of EH and EL parent bodies. *Meteor. Planet. Sci.*, **37**(4), 577-599.

Panina L.I., Isakova A.T. (2019) Djerfisherite in monticellite rocks of the Krestovskaya intrusion (Polar Siberia). *Petrology*, **27**, 171-185 (translated from *Petrologiya*, **27**(2), 187-205).

Petříček V., Palatinus L., Plášil J., Dušek M. (2023) Jana2020 – a New Version of the Crystallographic Computing System Jana. *Zeitschrift Für Kristallographie – Crystalline Materials*, **238**(7-8), 271-282.

Sharygin V.V., Golovin A.V., Pokhilenko N.P., Kamenetsky V.S. (2007) Djerfisherite in the Udachnaya-East pipe kimberlites (Sakha-Yakutia, Russia): Paragenesis, composition and origin. *Europ. J. Minerol.*, **19**, 51-63.

Sharygin I.S., Golovin A.V., Pokhilenko N.P. (2012) Djerfisherite in xenoliths of sheared peridotite in the Udachnaya-East pipe (Yakutia): Origin and relation to kimberlite magmatism. *Rus. Geol. Geophys.*, **53**(3), 247-261 (translated from *Geol. Geofiz.*, **53**(3), 321-340).

Sokol E.V., Deviatiiarova A.S., Kokh S.N., Reutsky V.N., Abersteiner A., Philippova K.A., Artemyev D.A. (2021) Sulfide Minerals as Potential Tracers of Isochemical Processes in Contact Metamorphism: Case Study of the Kochumdek Aureole, East Siberia. *Minerals*, **11**(1), 17.

Wojdyr M. (2010) Fityk: A general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Crystallogr.*, **43**, 1126-1128.

Zaccarini F., Thalhammer A.O.R., Princivalle F., Lenaz D., Stanley C.J., Garuti G. (2007) Djerfisherite in the Guli dunite complex, Polar Siberia: A primary or metasomatic phase? *Can. Mineralogist*, **45**, 1201-1211.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ

УДК 666.3-127; 546.41 DOI: 10.24930/1681-9004-2025-25-2-355-364

Инжектируемые костные цементы на основе магний-замещенного витлокита, содержащие натрий карбокисметиллцеллюлозу

М. А. Гольдберг[1], П. А. Крохичева[1], Д. Р. Хайрутдинова[1], А. С. Фомин[1], А. В. Леонов[2], А. С. Баикин[1], О. С. Антонова[1], А. М. Сенцова[1], Н. О. Донская[1], С. М. Баринов[1], В. С. Комлев[1]

[1]*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, 119334, г. Москва, Ленинский пр-т, 49, e-mail: mgoldberg@imet.ac.ru*

[2]*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 119991, г. Москва, Ленинские горы, 1А*

Поступила в редакцию 26.12.2024 г., принята к печати 04.04.2025 г.

Объект исследования. Кальций-магний фосфатные порошки и цементные материалы, а также цементная жидкость, содержащая натрий карбоксил метилцеллюлозу (КМЦ). *Цель*. Создание инжектируемых костных цементов на основе растворимых фаз фосфатов кальция и магния для потенциального применения в малоинвазивных хирургических вмешательствах. *Методы*. Для характеристики материалов использовали лазерный анализатор частиц Fritsch Analysis 22, дифрактометр Shimadzu XRD-6000, растровый электронный микроскоп Tescan Vega II с установкой для энергодисперсионного анализа Inca X-Act Oxford Instruments, анализатор частиц Tristar 3000, вискозиметр Brookfield DV2T, универсальные испытательные машины Instron 5581 и Instron 3382. *Результаты*. Благодаря введению КМЦ был достигнут рост вязкости и поверхностного натяжения цементной жидкости, что обеспечило улучшение характеристик инжектируемости и когезии в водной среде полученных цементных материалов. Было установлено влияние механоактивации цементных порошков, а также введения КМЦ в цементную жидкость на фазовый состав, время схватывания цементов, их микроструктуру, когезию, инжектируемость и прочностные свойства.

Ключевые слова: *костные цементы, фосфат кальция, фосфат магния, карбоксиметилцеллюлоза, инжектируемость, когезия, магний-замещенный витлокит, гидроксиапатит*

Источник финансирования

Работа выполнена в рамках государственного задания ИМЕТ РАН № 075-00319-25-00

Injected bone cements based on magnesium-substituted whitlockite, containing sodium carboxymethyl cellulose

Margarita A. Goldberg[1], Polina A. Krokhicheva[1], Dinara R. Khayrutdinova[1], Aleksander S. Fomin[1], Aleksander V. Leonov[2], Aleksander S. Baikin[1], Olga S. Antonova[1], Anita M. Sentsova[1], Nadezhda O. Donskaya[1], Sergey M. Barinov[1], Vladimir S. Komlev[1]

[1]*A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, RAS, 49 Leninsky av., Moscow 119334, Russia, e-mail: mgoldberg@imet.ac.ru*

[2]*M.V. Lomonosov Moscow State University, 1A Lenin Hills, Moscow 119991, Russia*

Received 26.12.2024, accepted 04.04.2025

Research subject. Calcium-magnesium phosphate powder and cement materials and cement fluid containing sodium carboxymethylcellulose (CMC). *Aim*. To develop injectable bone cements based on soluble phases of calcium and magnesium phosphates for possible use in minimally invasive surgery. *Methods*. Fritsch Analysis 22 laser particle analyser, Shimadzu XRD-6000 diffractometer, Tescan Vega II scanning electron microscope with an Oxford Instruments Inca X-Act energy dispersive analyser, Tristar 3000 particle analyser, Brookfield DV2T viscometer, Instron 5581 and Instron 3382

Для цитирования: Гольдберг М.А., Крохичева П.А., Хайрутдинова Д.Р., Фомин А.С., Леонов А.В., Баикин А.С., Антонова О.С., Сенцова А.М., Донская Н.О., Баринов С.М., Комлев В.С. (2025) Инжектируемые костные цементы на основе магний-замещенного витлокита, содержащие натрий карбокисметиллцеллюлозу. *Литосфера*, **25**(2), 355-364. https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-355-364. EDN: WIOQME

For citation: Goldberg M.A., Krokhicheva P.A., Khayrutdinova D.R., Fomin A.S., Leonov A.V., Baikin A.S., Antonova O.S., Sentsova A.M., Donskaya N.O., Barinov S.M., Komlev V.S. (2025) Injected bone cements based on magnesium-substituted whitlockite, containing sodium carboxymethyl cellulose. *Lithosphere (Russia)*, **25**(2), 355-364. (In Russ.) https://doi.org/10.24930/2500-302X-2025-25-2-355-364. EDN: WIOQME

© М.А. Гольдберг, П.А. Крохичева, Д.Р. Хайрутдинова, А.С. Фомин, А.В. Леонов, А.С. Баикин, О.С. Антонова, А.М. Сенцова, Н.О. Донская, С.М. Баринов, В.С. Комлев, 2025

universal testing machines were used to characterise the materials. *Results*. The introduction of CMC resulted in an increase in the viscosity and surface tension of the cement fluid, which resulted in an increase in the injectability and cohesion in aqueous media of the resulting cement materials. The effects of CMC introduction and mechanochemical activation on the phase composition, setting time, microstructure, cohesion, injectability and strength properties of the cement materials were determined.

Keywords: *bone cements, calcium phosphate, magnesium phosphate, carboxymethylcellulose, injectability, cohesion, magnesium-substituted whitlockite, hydroxyapatite*

Funding information

The work was carried out with the support of A.A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Science, Russian Academy of Sciences State assignment No. 075-00319-25-00

ВВЕДЕНИЕ

Создание инжектируемых костных цементов является актуальной задачей современного биоматериаловедения (Demir-Oğuz et al., 2023). Инжектируемые цементы способны выдавливаться через шприц, что обеспечивает их широкое применение в малоинвазивных областях хирургии, в том числе в вертебропластике, кифопластике, стоматологии и др. (Wang et al., 2020).

Одним из наиболее распространенных подходов к получению неорганических кальций фосфатных (Cahyanto et al., 2017) и магний фосфатных инжектируемых цементных материалов (Li et al., 2017), характеризующихся способностью выдавливаться через шприц, является введение полимера в состав цементной жидкости, что приводит к увеличению времени схватывания и устойчивости цементов к вымыванию, то есть к повышению когезии, а также способности к инжектируемости. Одним из перспективных биополимеров для достижения таких свойств является карбоксил метилцеллюлоза (КМЦ). КМЦ является производным целлюлозы, одного из наиболее часто встречающихся полисахаридов, и характеризуется отсутствием токсичности и биосовместимостью, что обеспечивает его широкое применение в биомедицине и фармацевтике (Rahman et al., 2021). Одной из специфических характеристик этого полисахарида является способность образовывать вязкие растворы, что делает этот компонент перспективным для создания вязкой цементной жидкости. Было показано, что водный раствор КМЦ связывал частицы кальций фосфатных цементов, что приводило к увеличению объема выдавливаемой цементной пасты (Cahyanto et al., 2017).

В настоящее время большое число работ посвящено развитию и совершенствованию способов создания кальций-магний фосфатных цементов (КМФЦ) (Wei et al., 2010; Wu et al., 2008). Значительные усилия направлены на изучение костных цементов на основе минералов фосфата магния, таких как струвит ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) или ньюбериит ($MgHPO_4 \cdot 3H_2O$) для применения в качестве материалов для восстановления костных дефектов (Krokhicheva et al., 2023). КМЦ показывала свою перспективность при введении в виде микрочастиц (Jacquart et al., 2022) и при использовании ее в составе цементной жидкости кальций фосфатных цементов (Kobayashi et al., 2009).

Целью работы является изучение влияния введения КМЦ на вязкость и поверхностное натяжение цементной жидкости на основе соли NaH_2PO_4, а также на свойства КМФЦ.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРЕМЕНТА

Синтез цементных порошков

Синтез кальций-магний фосфатных цементных порошков (КМФП) проводили методом химического осаждения из водных растворов в соответствии с описанным ранее в нашей статье (Goldberg et al., 2020). Были выбраны цементные порошки на основе фазы магний-замещенного витлокита, характеризующиеся соотношением (Ca + Mg)/P = = 1.67 и замещением кальция на магний в количестве 20 мол. %. Синтез проводили методом осаждения из водных растворов солей согласно реакции 1:

$$8Ca(NO_3)_2 + 2Mg(NO_3)_2 + 8NH_4OH + 6(NH_4)_2HPO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow Ca_8Mg_2(PO_4)_6(OH)_2 + 20NH_4NO_3 + 6H_2O, \quad (1)$$

Из полученного осадка удаляли воду путем выпаривания, после чего порошки подвергали термообработке при 300°C в течение 6 ч и прокаливали при 1300°C на воздухе в течение 2 ч. Многоступенчатая термообработка требовалась для получения заданного фазового состава порошка магний-замещенного витлокита по разработанной ранее схеме получения (Goldberg et al., 2020). Поскольку целью исследования являлось получение инжектируемых кальций-магний фосфатных цементов КМФЦ, способных проходить через шприц и сохранять сплошность филамента, необходимо добиться однородности цементной пасты, исключающей присутствие

крупных частиц (обладающих сниженной реакционной способностью в отношении цементной жидкости во время смешения, а также препятствующих движению плунжера шприца). Таким образом, одной из задач было получение цементного порошка с контролируемым гранулометрическим составом. В связи с этим, синтезированные порошки после термообработки подвергали измельчению в агатовой ступке, классификации на капроновом сите 300 мкм, а затем – механоактивации в планетарной мельнице в тефлоновых барабанах с шарами из диоксида циркония, массовое соотношение порошок/помольные тела/среда помола составляло 1/10/10. В качестве среды помола был использован этиловый спирт, время помола варьировалось в диапазоне от 0.5 до 4.0 часов при скорости 180 об/мин.

Синтез цементных материалов

КМФЦ готовили смешением исходных компонентов (цементный порошок, цементная жидкость) в стерильных условиях на предметном стекле с помощью шпателя.

В качестве цементной жидкости (А), которая характеризуется уровнем pH = 3.3, использовали 50% водный раствор на основе соли NaH_2PO_4. В жидкость А вводили дополнительно 0.75% водный раствор КМЦ (А-КМЦ). КМЦ растворяли в дистиллированной воде с помощью магнитной мешалки при температуре 60°C, введение КМЦ не влияло на уровень pH цементной жидкости.

Цементные материалы, полученные с использованием цементного порошка после механоактивации в течение 1.5 часов, и цементной жидкости А, соответствовали названию КМФЦ-1, цементы, полученные с использованием цементной жидкости А-КМЦ получили название – КМФЦ-2.

Физико-химические свойства материалов

Гранулометрический состав до и после механохимической активации цементных порошков исследовали на лазерном анализаторе частиц (Fritsch Analysis 22). Фазовый состав материалов определяли с помощью метода рентгенофазового анализа (РФА) (Shimadzu XRD-6000 с использованием излучения CuKα, в диапазоне 2θ от 10 до 70° с шагом 0.02°) по базе данных ICDD, PDF2. Количественный фазовый анализ проводился после уточнения структуры на основе метода Ритвельда с помощью программного обеспечения PHAN% (Shelekhov, Sviridova, 2000). С помощью метода растровой электронной микроскопии (РЭМ) (Tescan Vega II) с установкой для энергодисперсионного анализа (ЭДА) (Inca X-Act Oxford Instruments) с использованием программного обеспечения Inca Energy, проводились исследования морфологии и размера частиц цементных порошков и определение химического состава методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА), а также микроструктуры цементных материалов. Изображения получали при ускоряющем напряжении 20 кВ, в режиме обратно-рассеяных электронов (BSE), для предотвращения накопления заряда электронов на поверхности непроводящих цементов на образцы предварительно наносили золотое токопроводящее покрытие методом магнетронного распыления (Q150R ES QUORUM TECHNOLGIES). Исследование удельной поверхности порошковых материалов проводили методом Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ). Для исследования применялся анализатор Tristar 3000 (США).

Время схватывания цементных материалов определяли путем погружения иглы Вика с диаметром индентора 1.0 мм (400 г) в образец до тех пор, пока игла не перестанет образовывать полное круглое углубление на цементном образце в соответствии с ISO 9917 (2007). Значения pH экстрактов определяли pH-метром Testo 206-pH1 в дистиллированной воде.

Измерение вязкости растворов цементной жидкости проводили на вискозиметре Brookfield DV2T (MSA Altair) при скорости вращения 25 и 100 об/мин.

Оценка способности цементных материалов сопротивляться размыванию, то есть характеристику их когезии, определялась по методике, приведенной в статье (Lee et al., 2019). Подготовленную смешением на предметном стекле цементную пасту помещали в шприц объемом 2 мл. Цементный материал выдавливали через шприц с диаметром отверстия 0.8 мм с целью оценки сплошности филамента, после чего в емкость вводили 10 мл дистиллированной воды и производили фотофиксацию филамента через 3 мин и через 24 ч.

Механические исследования при одноосном сжатии проводили согласно ASTM D695-91 на испытательной машине (Instron 5581) со скоростью нагружения 1 мм/мин (погрешность измерения скорости 0.2%, погрешность измерения нагрузки 0.5%), окончательные статистические расчеты проводились по 5 образцам цементных материалов.

Исследование инжектируемости цементных образцов проводили методом измерения массы выдавленного материала через шприц при постоянном давлении. Данный метод был оптимизирован для проведения исследований на оборудовании ИМЕТ РАН (испытательная машина Instron 3382). Шприц с диаметром отверстия 0.8 мм с цементным материалом погружали в матрицу установки, давление прикладывалось при постоянном перемещении траверсы со скоростью 1 мм/с к пуансону шприца с максимальным пройденным расстоянием 15 мм (погрешность измерения скорости 0.2%, погрешность измерения нагрузки 0.5%).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИСЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика цементных порошков

Согласно данным РФА, цементный порошок после синтеза характеризовался присутствием основной фазы магний-замещенного витлокита и оксида магния (табл. 1). Фазообразование происходит по нижеприведенным реакциям:

$$2.586Ca(NO_3)_2 + 0.411Mg(NO_3)_2 + 2NH_4OH + 2(NH_4)H_2PO_4 = Ca_{2.586}Mg_{0.411}(PO_4)_2 + 6NH_4NO_3 + 2H_2O \quad (2)$$

$$Mg(NO_3)_2 + 2NH_4OH = MgO + 2NH_4NO_3 + 2H_2O \quad (3)$$

Далее происходила механоактивация полученного цементного порошка. Согласно данным лазерной дифракции, материалы без измельчения в планетарной мельнице характеризовались широким распределением частиц по размеру, который находился в диапазоне от менее 1 мкм до более 170 мкм (табл. 2).

При исследовании цементных порошков после механоактивации, было установлено, что при измельчении материала в планетарной мельнице в течение 0.5 часов наблюдается значительное снижение размеров частиц и сужение их области распределения. В материалах исчезают частицы размером более 50 мкм, 90% порошков не превышают по размеру величины в 30 мкм (D_{90}). По мере увеличения времени измельчения до 1.5 часов, размеры частиц постепенно снижаются, увеличивается объем фракции размером менее 1 мкм. Дальнейший рост времени помола до 2-х и 4-х часов приводит к некоторому росту размеров частиц, согласно данным лазерной дифракции порошков, что связано с их агломерацией, а также существенным намолом диоксида циркония в ходе измельчения помольных тел, что подтверждается данными РФА.

Исследование удельной поверхности подтвердило существенный рост дисперсности цементого порошка при измельчении в течение 1.5 и 4.0 часов (табл. 3).

Исследование фазового состава цементных порошков показало, что в результате механоактивации в этиловом спирте наблюдается формирование фазы гидроксиапатита (ГА) (JCPDS 000-09-0432), помимо основных фаз магний-содержащего витлокита (JCPDS 000-70-2064) и оксида магния (JCPDS 000-77-2364) (рис. 1а). Количество ГА возрастает

Таблица 1. Фазовый состав КМФП

Table 1. Compositions of CMPP

Название состава цементного порошка	(Ca + Mg)/P отношение расчетное	(Ca + Mg)/P соотношение, согласно данным энергодисперсионного анализа	Фазовый состав, мас., %		
			Витлокит $(Ca_{2,586}Mg_{0,411})(PO_4)2$	Станфилдит $Ca_3Mg_3(PO_4)_4$	MgO
КМФП	1.67	1.7	90	0	10

Таблица 2. Эффективные диаметры частиц КМФП после измельчения в ступке и механоактивации в этиловом спирте с последующей термообработкой при 700°C

Table 2. Effective diameters of CMPP particles after grinding in a mortar and mechanical activation in ethyl alcohol, followed by heat treatment at 700°C

Время механоактивации цементного порошка, час	Эффективный диаметр частиц, мкм		
	D_{10}	D_{50}	D_{90}
0	1.0	7.8	177.0
0.5	0.8	5.8	18.6
1.0	0.8	5.8	12.5
1.5	0.8	4.8	10.3
2.0	0.8	4.5	10.1
4.0	0.9	6.1	12.4

Таблица 3. Удельная площадь поверхности КМФП

Table 3. Specific surface area of CMPP

Время механоактивации цементного порошка, час	Удельная поверхность, $м^2/г$	Δ, %
0	0.9	–
1.5	1.62	44.4
4.0	2.04	20.6

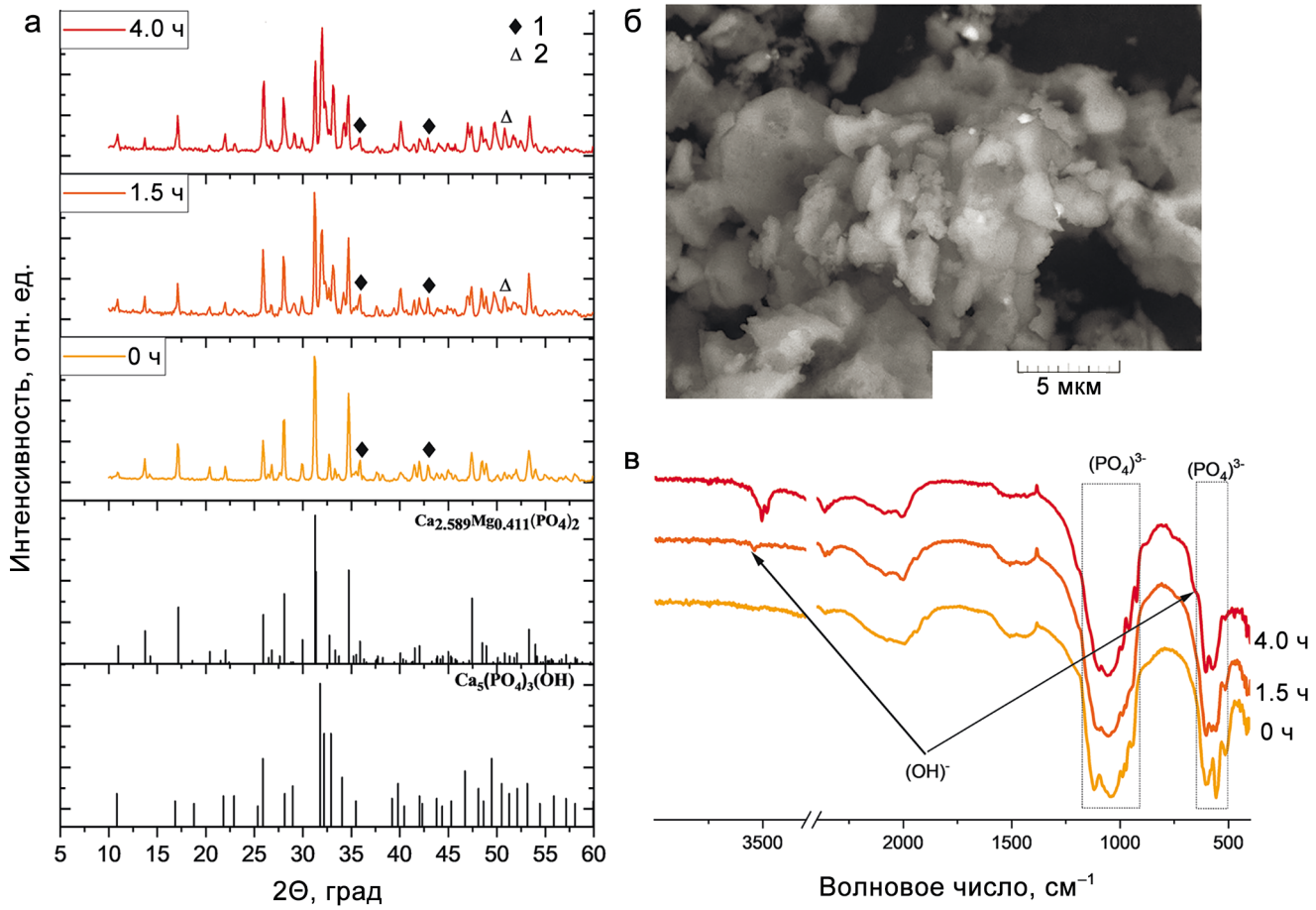

Рис. 1. Структурно-фазовые свойства КМФП после механоактивации.

а – дифрактограммы цементных порошков: 1 – оксид магния MgO, 2 – ZrO_2; б – микроструктура после механообработки в течение 1.5 часов; в – ИК-спектры цементных порошков.

Fig. 1. Structure-phase properties of CMPP after mechanical activation.

a – diffractograms of cement powders: 1 – magnesium oxide MgO, 2 – ZrO_2; б – microstructure after mechanical treatment for 1.5 hours; в – IR spectra of cement powders.

по мере роста продолжительности обработки. Это связано с высокоэнергетическим взаимодействием фазы витлокита с водой, которая присутствует в примесных количествах в этиловом спирте. Формирование ГА происходит путем гидратации витлокитоподобной фазы при возможном участии фазы оксида магния, в среде, содержащей воду, по нижеприведенной схеме:

$$(Ca_{2.586}Mg_{0.411})(PO_4)_2 + MgO + H_2O \rightarrow \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + MgH(PO_4) \quad (4)$$

Необходимо отметить, что прямое получение ГА в системе $CaO\text{-}MgO\text{-}P_2O_5$, согласно диаграмме состояния (Barth, Verbeeck, 1984), при заданном соотношении (Ca + Mg)/P = 1.67 путем осаждения из водных растворов не достижимо. Также, не наблюдалось формирования ГА при взаимодействии цементного порошка и цементной жидкости в наших предыдущих работах (Goldberg et al., 2020). В то же время присутствие ГА в материале способно улучшить его биологические свойства (Liu et al., 2019), а также может повысить механические свойства цементов, где частицы будут являться центрами кристаллизации апатитовой фазы при смешении с цементной жидкостью. Формирование ГА в КМФП при механоактивации не было продемонстрировано, по нашим сведениям, на сегодняшний день. При увеличении времени помола в структуре наблюдается присутствие фазы ZrO_2, что связано с намолом от помольных тел при достижении времени 4.0 ч механоактивации в количестве до 2 мас. %.

Исследование микроструктуры методом РЭМ полученных после измельчения в агатовой ступке цементных порошков продемонстрировало формирование крупных агломератов размером до 50–

100 мкм, образованных полифракционными частицами размером 1–2 мкм. Для порошков, подвергнутых механоактивации в течение 0.5–1.5 часов размер агломератов составлял до 10 мкм (рис. 1б). При этом, крупных частиц размером более 20 мкм в поле зрения не наблюдается. В то же время порошки, измельчаемые в течение 4.0 часов, продемонстрировали присутствие крупных пластинчатых кристаллов, сохранившихся несмотря на увеличенное время измельчения. Также можно отметить увеличение числа светлых кристаллов, отображаемых в обратноотраженных электронах (BSE детектор), которые можно отнести к частицам из диоксида циркония, образованным в результате намола мелющих тел.

Согласно Фурье ИК-спектроскопии, в порошках присутствуют $(PO_4)^{3-}$, $(OH)^-$-группы (рис. 1в). Необходимо отметить, что полосы структурных $(OH)^-$-групп, характерных для ГА (при 3570-3540 и 620-630 см$^{-1}$), начинают детектироваться в материалах уже после 0.5 часа механоактивации в этиловом спирте.

На основе полученных данных в качестве исходного цементного порошка был выбран материал, подвергнутый механоактивации в планетарной мельнице в среде этилового спирта в течение 1.5 часов.

Характеристика цементных жидкостей

Вязкость цементных жидкостей в зависимости от состава приведена в табл. 4. Показано, что добавление КМЦ значительно увеличивает вязкость жидкости (при скорости вращения 25 об/мин почти в 10 раз, при 100 об/мин – в 2 раза). Поверхностное натяжение уменьшается. Поведение А-КМЦ, приведенное на (рис. 2), характеризуется структурной вязкостью (Miehle et al., 2021).

Таблица 4. Вязкость, поверхностное натяжение и pH цементных жидкостей

Table 4. Viscosity, surface tension and pH of cements fluids

Название	Вязкость (скорость вращения 25 об/мин), мПа*с	Вязкость (скорость вращения 100 об/мин), мПа*с	Поверхностное натяжение, мН/м	pH
А	7.5 ± 0.5	20.2	81.2	3.5 ± 0.1
А-КМЦ	91.5 ± 0.5	52.6	76.4	3.9 ± 0.1

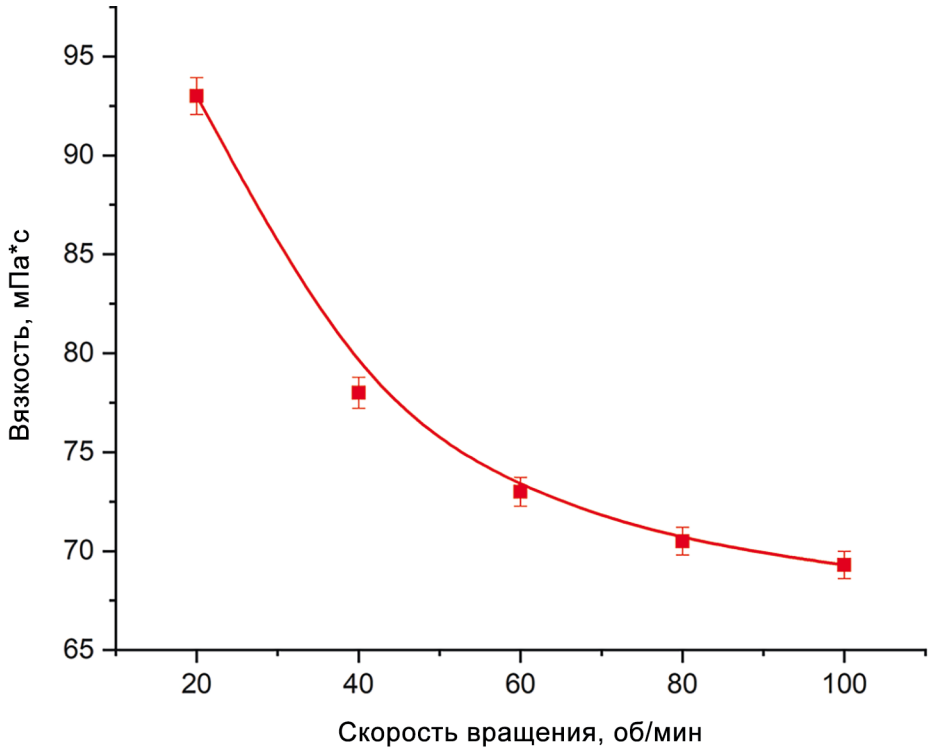

Рис. 2. Изменение вязкости А-КМЦ в зависимости от скорости вращения.

Fig. 2. Change in viscosity of A-CMC depending on the rotation speed.

Было установлено, что введение в раствор жидкости А полимера КМЦ не влияет на уровень pH цементной жидкости, однако, присутствие КМЦ приводит к незначительному воздействию на смачиваемость поверхностей стекла и тефлона, несколько уменьшая краевой угол смачивания между цементными жидкостями и обоими типами поверхностей (табл. 5).

Характеристика цементных материалов

Исследование фазового состава цементных материалов, полученных на основе КМФП и цементных жидкостей А и А-КМЦ, показало формирование аморфной фазы ньюбериит – $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$ (JCPDS 000-75-1714) ортогональной сингонии с параметрами решетки a = 10.2048(4) Å, b = = 20.6849(3) Å, c = 10.0135(7) Å (рис. 3а). При взаимодействии исходного цементного порошка с кислой цементной жидкостью происходят реакции перекристаллизации, Находящийся в избытке магний формирует следы кислого фосфат магния, который в дальнейшем при взаимодействии с цементной жидкостью может образовывать фазу ньюбериит $MgHPO_4 \cdot 3H_2O$. В цементных материалах также наблюдается присутствие исходных фаз порош-

Таблица 5. Краевой угол смачивания

Table 5. Contact wetting angle

Подложка	Состав	Краевой угол смачивания, °	
		Слева	Справа
Тефлон	А	119.6	116.6
	А-КМЦ	115.6	114.2
Стекло	А	54.4	51.8
	А-КМЦ	53.4	49.4

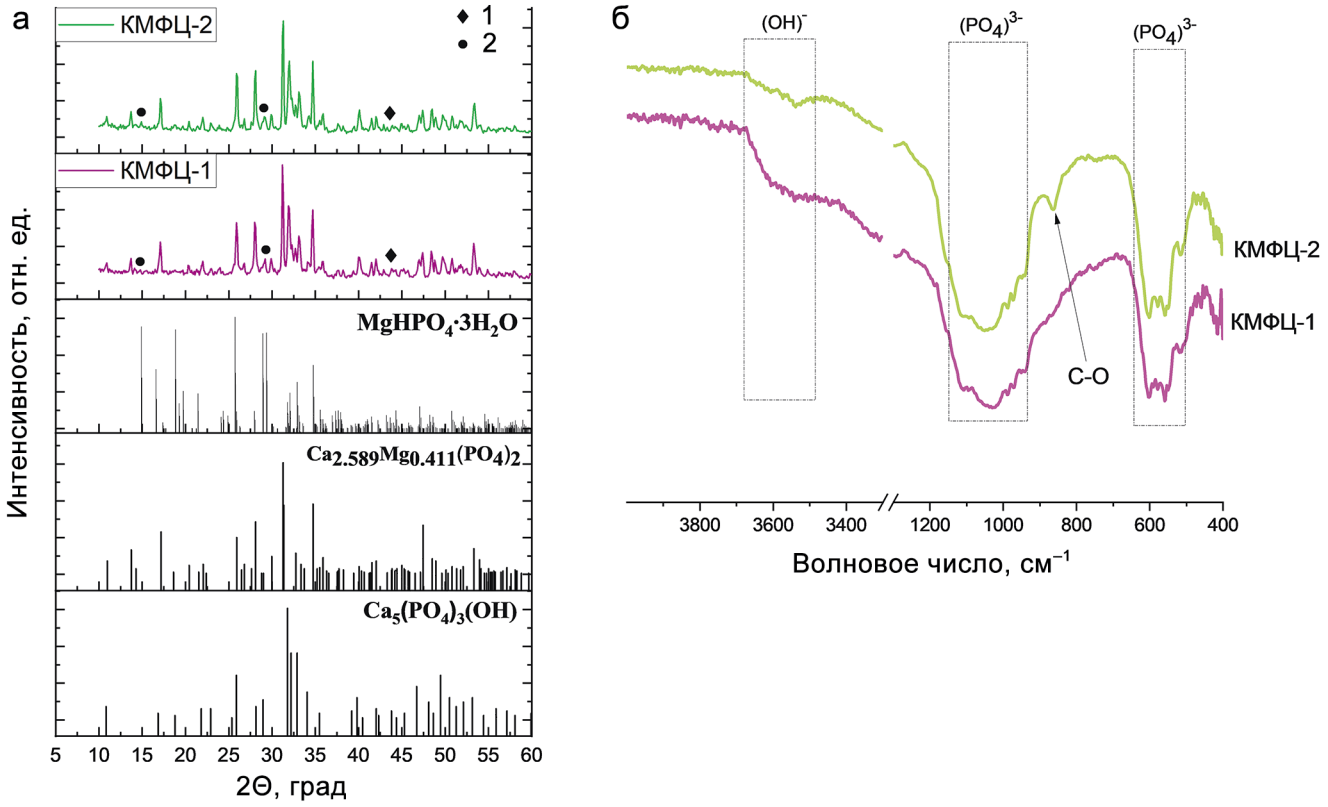

Рис. 3. Структурно-фазовое состояние КМФЦ.

а – дифрактограммы КМФЦ: 1 – MgO, 2 – ньюбериит; б – ИК-спектры цементных материалов.

Fig. 3. Phase composition of CMPC.

a – diffraction patterns of CMPC: 1 – MgO, 2 – newberyite; б – IR – spectra of cements materials.

ков – ГА, магний-замещенного витлокита и следов оксида магния. Было отмечено, что введение КМЦ практически не влияет на фазовый состав образцов, однако присутствие полимера обеспечивает более полное растворение частиц оксида магния, чьи пики становятся практически не различимы на дифрактограммах, а согласно количественному расчету, массовая доля MgO не превышает 2%.

ИК-спектры КМФЦ характеризовались наличием $(OH)^-$-групп, а также $(PO_4)^{3-}$-групп, характерных для фазы ГА (рис. 3б). У цементов КМФЦ-2, содержащих КМЦ, наблюдался пик при 894 см$^{-1}$, относящийся к колебаниям С-О. Такие колебания были продемонстрированы ранее и подтверждают наличие КМЦ в КМФЦ (Wei et al., 2016).

Время схватывания цементных материалов составляло 14.0–16.0 минут, а вытяжки цементных материалов после выдержки в дистиллированной воде характеризовались уровнем pH в диапазоне 6.0–6.3 (табл. 6), при этом введение КМЦ не ока-

Таблица 6. Свойства КМФЦ

Table 6. Properties of CMPC

Название	Время схватывания, мин	pH через 30 мин	pH через 7 дней	Соотношение порошок + + жидкость, г	Исследование инжектируемости	Механическая прочность, МПа
КМФЦ-1	15 ± 1	6.0	6.2	0.3 + 0.2	Не выдавливается	1.2 ± 0.5
КМФЦ-2	15 ± 1	6.3	6.3		Выдавливается хорошо	3.2 ± 0.5

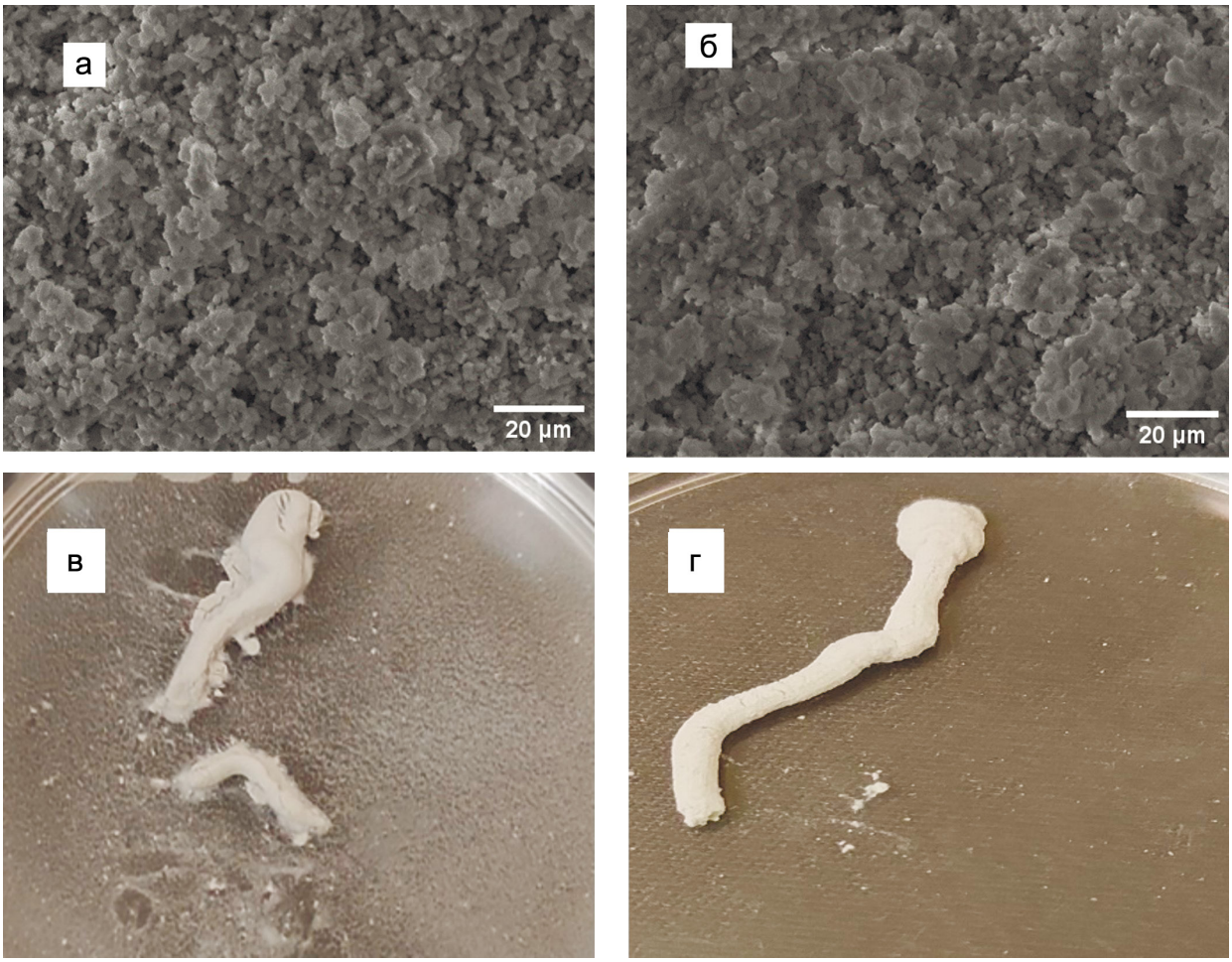

Рис. 4. Изображения цементов, где приведена микроструктура: а – КМФЦ-1, б – КМФЦ-2; фотоизображения филаментов, выдержанных в дистиллированной воде через 24 часа: в – КМФЦ-1, г – КМФЦ-2.

Fig. 4. Images of cements showing the microstructure: а – КМРС-1, б – КМРС-2; photographs of filaments kept in distilled water: в – СМРС-1, г – СМРС-2.

Рис. 5. Исследование инжектируемости цементных материалов.
а – КМФЦ-1, б – КМФЦ-2.

Fig. 5. Study of the injectability of cement materials.
а – CMPC-1, б – CMPC-2.

зывало существенного влияния на время схватывания. Введение КМЦ в цемент увеличивает прочность образцов до 3.2 МПа, что согласуется с результатами других близких работ (Jacquart et al., 2016).

Согласно данным РЭМ, цементные материалы КМФЦ-1 и КМФЦ-2 характеризуется формированием пористой микроструктуры. Частицы, формирующие цементные материалы, имеют округлую и пластинчатую морфологию, их размер лежит в диапазоне от 1 до 10 мкм. При этом различия в характере микроструктуры у КМФЦ-2 не существенны, визуально наблюдается некоторое увеличение плотности цементов (рис. 4а, б).

Исследование когезии показало, что при введении КМЦ (цементы состава КМФЦ-2) наблюдается улучшение сопротивления размытию филамента в дистиллированной воде, происходит сохранение его формы (рис. 4в, г). Введение КМЦ в цементную жидкость также способствует сохранению формы выдавленной цементной пасты при выдержке в дистиллированной воде в течение 3.0 минут, так и после 24 часов выдержки (см. табл. 6).

Было проведено исследование инжектируемости цементных материалов (рис. 5). Было показано, что цементный материал КМФЦ-1 не выдавливается при приложении нагрузки со скоростью 1 мм/сек, происходит его прессование в теле шприца, в то время как КМФЦ-2 демонстрирует способность выдавливаться через шприц, формируя сплошный филамент. В эксперименте с КМФЦ-2 установлена его способность выдавливаться через шприц, с формированием сплошного филамента. Это демонстрирует способность КМЦ за счет повышения вязкости цементной жидкости и сформированной цементной пасты обеспечивать снижение трения между частицами цементного порошка, что приводит к улучшению инжектируемости цементных материалов.

ВЫВОДЫ

Были получены инжектируемые кальций-магний фосфатные цементные материалы, чья когезия и инжектируемость возрастали за счет введения полимера КМЦ. Введение КМЦ в цементы способствует повышению прочности при сжатии почти в 3 раза. При взаимодействии кальций-магниевого витлокита и оксида магния, содержащихся в цементном порошке, с цементной жидкостью

на основе фосфата натрия происходит образование фазы ньюбериит, которая равномерно распределяется по всему объему образца во время смешения компонентов и цементирует закристаллизованные частицы между собой. Время схватывания цементов составляет около 15 мин, что отвечает требованиям цементов, используемых в медицине (Wang et al., 2022). Такие материалы перспективны для применения в реконструктивно-восстановительной хирургии (вертебропластике), а также в стоматологии.

REFERENCES

Barth J.A., Verbeeck R.M.H. (1984) The CaO-MgO-P,O, System Das Ca0-Mg0-P206-8ystem boi 1000°C fur P z O ~ <33,3 Mo1-X. *Z. anorg. allg. Chem.*, **515**.

Cahyanto A., Imaniyyah A.G., Zakaria M.N., Hasratiningsih Z. (2017) Mechanical Strength Properties of Injectable Carbonate Apatite Cement with Various Concentration of Sodium Carboxymethyl Cellulose. *Key Engin. Mater.*, **758**, 56-60. https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/KEM.758.56

Demir-Oğuz Ö., Boccaccini A.R., Loca D. (2023) Injectable bone cements: What benefits the combination of calcium phosphates and bioactive glasses could bring? *Bioactive Mater.*, **19**, 217-236. https://doi.org/10.1016/J.BIOACTMAT.2022.04.007

Goldberg M.A., Krohicheva P.A., Fomin A.S., Khairutdinova D.R., Antonova O.S., Baikin A.S., Smirnov V.V., Fomina A.A., Leonov A.V., Mikheev I.V., Sergeeva N.S., Akhmedova S.A., Barinov S.M., Komlev V.S. (2020a) Insitu magnesium calcium phosphate cements formation: From one pot powders precursors synthesis to in vitro investigations. *Bioactive Mater.*, **5**(3), 644-658. https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2020.03.011

Jacquart S., Girod-Fullana S., Brouillet F., Pigasse C., Siadous R., Fatnassi M., Grimoud J., Rey C., Roques C., Combes C. (2022) Injectable bone cement containing carboxymethyl cellulose microparticles as a silver delivery system able to reduce implant-associated infection risk. *Acta Biomater.*, **145**, 342-357. https://doi.org/10.1016/J.ACTBIO.2022.04.015

Jacquart S., Poquillon D., Dechambre G., Cazalbou S., Rey C., Combes C. (2016) Mechanical properties of self-setting composites: Influence of the carboxymethylcellulose content and hydration state. *J. Mater. Sci.*, **51**(9), 4296-4305. https://doi.org/10.1007/s10853-016-9739-4

Kobayashi H., Fujishiro T., Belkoff S.M., Kobayashi N., Turner A.S., Seim H.B., Zitelli J., Hawkins M., Bauer T.W. (2009) Long-term evaluation of a calcium phosphate bone cement with carboxymethyl cellulose in a vertebral defect model. *J. Biomed. Mater. Res. Part A*, **88A**(4), 880-888. https://doi.org/10.1002/jbm.a.31933

Krokhicheva P.A., Goldberg M.A., Fomin A.S., Khayrutdinova D.R., Antonova O.S., Baikin A.S., Konovalov A.A., Leonov A.V., Mikheev I.V., Merzlyak E.M., Kirsanova V.A., Sviridova I.K., Sergeeva N.S., Barinov S.M., Komlev V.S. (2023) Enhanced bone repair by silver-doped magnesium calcium phosphate bone cements. *Ceramics Int*. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.052

Lee H.J., Kim B., Padalhin A R., Lee B.T. (2019) Incorporation of chitosan-alginate complex into injectable calcium phosphate cement system as a bone graft material. *Mater. Sci. Engin. C*, **94**, 385-392. https://doi.org/10.1016/j.msec.2018.09.039

Li C., Hao W., Wu C., Li W., Tao J., Ai F., Xin H., Wang X. (2020) Injectable and bioactive bone cement with moderate setting time and temperature using borosilicate bio-glass-incorporated magnesium phosphate. *Biomed. Mater.*, **15**(4), 045015. https://doi.org/10.1088/1748-605X/AB633F

Liu W.C., Wang H.Y., Chen L.C., Huang S.W., Wu C., Chung R.J. (2019) Hydroxyapatite/tricalcium silicate composites cement derived from novel two-step sol-gel process with good biocompatibility and applications as bone cement and potential coating materials. *Ceramics Int.*, **45**(5), 5668-5679. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.12.032

Miehle E., Bader-Mittermaier S., Schweiggert-Weisz U., Hauner H., Eisner P. (2021) Effect of physicochemical properties of carboxymethyl cellulose on diffusion of glucose. *Nutrients*, **13**(5). https://doi.org/10.3390/nu13051398

Rahman M.S., Hasan M.S., Nitai A.S., Nam S., Karmakar A.K., Ahsan M.S., Shiddiky M.J.A., Ahmed M.B. (2021) Recent developments of carboxymethyl cellulose. *Polymers*, **13**(8), 1345. https://doi.org/10.3390/POLYM13081345/S1

Shelekhov E.V, Sviridova T.A. (2000) PROGRAMS FOR X-RAY ANALYSIS OF POLYCRYSTALS. *Temlicheskaya Obrabotka Metallov*, **42**(8).

Wang Q., Dong, J. F., Fang, X., & Chen, Y. (2022). Application and modification of bone cement in vertebroplasty: A literature review. *Joint Diseases and Related Surgery*, **33**(2), 467-478. https://doi.org/10.52312/jdrs.2022.628

Wang, X.H., Jia S.J., Hao D.J., Wang N.N. (2020) Advances in the modification of injectable calcium-phosphate-based bone cements for clinical application. *Chin. Med. J.*, **133**(21), 2610-2612. https://doi.org/10.1097/CM9.0000000000001092

Wei J., Jia J., Wu F., Wei S., Zhou H., Zhang H., Shin J.W., Liu C. (2010) Hierarchically microporous/macroporous scaffold of magnesium-calcium phosphate for bone tissue regeneration. *Biomaterials*, **31**(6), 1260-1269. https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2009.11.005

Wei L., Chen C., Hou Z., Wei H. (2016) Poly (acrylic acid sodium) grafted carboxymethyl cellulose as a high performance polymer binder for silicon anode in lithium ion batteries. *Sci. Rep.*, **6**. https://doi.org/10.1038/srep19583

Wu F., Su J., Wei J., Guo H., Liu C. (2008) Injectable bioactive calcium-magnesium phosphate cement for bone regeneration. *Biomed. Mater.*, **3**(4). https://doi.org/10.1088/1748-6041/3/4/044105

ЛИТОСФЕРА Том 25 № 2

Март–Апрель 2025

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 Эл № ФС77-87191 от 27 апреля 2024 г.
в Федеральной службе по надзору в сфере связи, информационных технологий
и массовых коммуникаций

Оригинал-макет Н.С. Глушковой
Макет обложки А.Ю. Савельевой

РИО ИГГ УрО РАН № 131 Дата выхода в свет 28.04.2025 Усл. печ. л. 23,00 Уч.-изд. л. 23,00

Институт геологии и геохимии УрО РАН Екатеринбург, 620110, ул. Академика Вонсовского, 15

LITHOSPHERE (Russia) Vol. 25 No. 2

March–April 2025

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 El No. FS77-87191 from April 27, 2024
Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology
and Mass Media

Original-layout N.S. Glushkova
Cover layout A.Yu. Savelieva

IPD IGG UB RAS № 131 Signed in print 28.04.2025 Cond. print. sh. 23,00 Found.-publ. sh. 23,00

Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS 15 Academician Vonsovsky st., Ekaterinburg 620110