

Министерство образования и науки Российской Федерации
САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Отделение наук о Земле РАН
РОССИЙСКОЕ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБЩЕСТВО



ГОДИЧНОЕ СОБРАНИЕ РМО

**«Минералого-геохимические исследования для решения
проблем петро- и рудогенеза, выявления новых видов
минерального сырья и их рационального
использования»**

И

ФЕДОРОВСКАЯ СЕССИЯ 2023

Санкт-Петербург. 10-12 октября 2023 г.
МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Dealtek 14
ЛЕТ
ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И НАУКИ



Санкт-Петербург
2023

УДК 553.04

ББК 26.34

М 34

Материалы Годичного собрания РМО «Минералого-геохимические исследования для решения проблем петро- и рудогенеза, выявления новых видов минерального сырья и их рационального использования» и Федоровской сессии 2023. — СПб.: ЛЕМА, 2023. — 367 с.: ил.

ISBN 978-5-00105-848-9

В сборник включены материалы Годичного собрания Российского минералогического общества и Федоровской сессии-2023, посвященные обсуждению последних достижений, основных проблем и перспектив фундаментальной и прикладной минералогии, кристаллографии, геохимии.

Тематические направления Годичного собрания: (1) Общие вопросы минералогии. Минеральные ассоциации и процессы минералообразования. Минералы – индикаторы петро- и рудогенеза; (2) Минералогические критерии прогнозирования и оценки месторождений стратегического минерального сырья; (3) Технологическая и экологическая минералогия; (4) Органическая минералогия и биоминералогия; (5) Природный камень в искусстве и архитектуре. Археоминералогия. Минералогия камнесамоцветного сырья и геммология.

Тематические направления Федоровской сессии: (6) Минералогическая кристаллография и кристаллохимия. Новые минералы; (7) История науки. Минералогические музеи и коллекции. Опыт преподавания минералогии.

Тезисы публикуются в авторской редакции при минимальной редакторской правке.

Ответственные редакторы: Ю.Л. Гульбин
С.А. Акбарпуран Хайяти
Компьютерный макет: Д.А. Петров
Рецензенты: чл.-корр. РАН Ю.Б. Марин
д.г.-м.н. М.А. Иванов
д.г.-м.н. А.В. Козлов

Настоящее издание осуществлено при финансовой поддержке:

Компании «ООО Деалтек»;

Компании «ООО ПВП «СНК»»;

ISBN 978-5-00105-848-9

© Авторы и Российское минералогическое общество, 2023

© Authors and the Russian Mineralogical Society, 2023

© ООО «Издательство «ЛЕМА», 2023

РЕНТГЕНОГРАФИЯ И СПЕКТРОСКОПИЯ ФАЗ СЕМЕЙСТВА $LnBSiO_5$ ($Ln = La, Ce, Nd$) ТИПА СТИЛЛУЭЛЛИТА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ $-180 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$

Копылова Ю.О.^{1,2} (yuliua.kopylova@gmail.com), Кржижановская М.Г.^{1,2} (krzhizhanovskaya@mail.ru), Бочаров В.Н.², Поволоцкий А.В.¹
Санкт-Петербургское отделение. ¹Санкт-Петербургский государственный университет,
²Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН

X-RAY DIFFRACTION AND SPECTROSCOPIC STUDY OF STILLWELLITE-TYPE $LnBSiO_5$ ($Ln = La, Ce, Nd$) PHASES AT TEMPERATURE RANGE OF $-180 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$

Kopylova Yu.O.^{1,2}, Krzhizhanovskaya M.G.^{1,2}, Bocharov V.N.², Povolotsky A.V.¹
Saint Petersburg Branch. ¹Saint Petersburg State University, ²Institute of Silicate Chemistry, RAS

DOI: <https://doi.org/10.30695/zrmo/2023.141>

Решенная в 70-х годах структура минерала стиллуэллита-Ce ($REEBSiO_5$) дала толчок к созданию и изучению синтетических материалов на ее основе. Минерал послужил прототипом для ряда соединений $REEBTO_5$ ($T = Si, Ge$), обладающих высокоэффективными нелинейно-оптическими и сегнетоэлектрическими свойствами (Stefanovich et al. 1997). Основу структуры стиллуэллита составляют спиральные цепи из тетраэдров BO_4 и SiO_4 , соединенные через катионы редкоземельных элементов (Voronkov, Pyatenko et al. 1967). Для ряда синтетических стиллуэллитов описано фазовое превращение при различных температурах (Belokoneva et al. 1996; Stefanovich et al. 1997; Strukov et al. 1998). В настоящей работе исследовано термическое поведение фаз $LnBSiO_5$ ($Ln = La, Ce, Nd$) по данным монокристаллической рентгенографии, а также спектроскопии комбинационного рассеяния электронов, в диапазоне температур $-180 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$. При нагревании кристаллическая структура всех трех фаз испытывает обратимый переход типа порядок-беспорядок (наблюдается упорядочение одной из позиций кислорода в тетраэдре BO_4), также, вероятно, происходит повышение симметрии. Характер изменения параметров ячейки при нагреве до и после перехода подобен для всех трех фаз, что может говорить об идентичности характера превращения. Температура перехода возрастает при уменьшении радиуса редкоземельного катиона от $150\text{ }^\circ\text{C}$ для $LaBSiO_5$ и $450\text{ }^\circ\text{C}$ для природного стиллуэллита-Ce (Krzhizhanovskaya et al., 2023) до $\sim 900\text{ }^\circ\text{C}$ для $NdBSiO_5$.

Считается, что переход $P3_1 \leftrightarrow P3_121$ доказан для $LaBSiO_5$ (Belokoneva et al. 1996; Li et al. 2017). Однако симметрия низкотемпературной модификации $LaBSiO_5$, как и стиллуэллита-Ce и $NdBSiO_5$ остается дискуссионной, несмотря на тщательное исследование структур методом рентгеновской монокристаллической дифракции. Для уточнения этого вопроса нами была использована спектроскопия комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопия. Оказалось, что рамановские спектры фаз $LnBSiO_5$ ($Ln = La, Ce, Nd$) при комнатной температуре практически идентичны (до области люминесценции), что может говорить о сходной симметрии для всех трех соединений $Ln = La, Ce$, спектр $NdBSiO_5$ удалось записать лишь с низким качеством из-за сильной люминесценции неодима. Для фаз $Ln = La, Ce$, проведены также первичные спектроскопические исследования при высоких температурах. Спектры фотолюминесценции трех фаз показывают, что наиболее интенсивную люминесценцию в составе дает Nd.

Авторы благодарны Пекову И.В. (МГУ) и Верещагину О.С. (СПбГУ) за образцы для исследования, а также центрам «Рентгенодифракционных методов исследований»

и «Геомодель» СПбГУ за возможность осуществления инструментальных исследований. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (22-27-00430).

Список литературы

- Belokoneva E.L., Shuvaeva V.A., Antipin M.Yu., Leonyuk N.I. Crystal structure of a high-temperature modification of LaBSiO_5 , a synthetic analog of stillwellite. // *Zh. Neorg. Khim.* 1996. Vol. 41. P. 1097–1101.
- Krzhizhanovskaya M. G., Kopylova Yu. O., Obozova E. D., Zalesskii V. G., Lushnikov S. G., Gorelova L. A., Shilovskikh V. V., Ugolkov V. L., Britvin S. N., Pekov I. V. Thermal evolution of stillwellite, CeBSiO_5 , a natural prototype for a family of NLO-active materials. // *J. Solid. State Chem.* 2023. Vol. 318. P. 123786.
- Ling-Yun Li, Yanping Lin, Lizhen Zhang, Qiuchan Cai, Yan Yu. Flux exploration, growth and optical spectroscopic properties of large size LaBSiO_5 and Eu^{3+} doped LaBSiO_5 crystals. // *Cryst. Growth Des.* 2017. Vol. 17(12). P. 6541–6549
- Stefanovich S. Yu., Mill B., Sigaev V. N. Processing and characterisation of ferro/piezoelectrics in the stillwellite family. // *Ferroelectrics.* 1997. Vol. 201. P. 285–294.
- Strukov B.A., Ragula E.P., Stefanovich S.Yu., Shnidshtein I.V., Arkhangel'skaya S.V., Onodera A. Ferroelectric phase transition in LaBSiO_5 crystals from results of thermal and dielectric measurements. // *Phys. Solid State.* 1998. Vol. 40(7). P. 1193–1195.
- Voronkov A.A., Pyatenko Y.A. X-ray diffraction study of the atomic structure of stillwellite $\text{CeBO}[\text{SiO}_4]$. // *Sov. Phys. Crystallogr.* 1967. Vol. 12. P. 214–220.