



300  
ЛЕТ СПбГУ



# XX Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов

## VI Международное совещание по органической минералогии

Санкт-Петербург, 17-21 июня 2024

100 лет кафедре кристаллографии СПбГУ

## Организаторы совещания

Санкт-Петербургский Государственный Университет (СПбГУ)  
Российское Минералогическое общество (РМО)  
*Комиссия РМО по кристаллохимии,  
рентгенографии и спектроскопии минералов*  
*Комиссия РМО по органической минералогии и биоминералогии*

## Генеральный спонсор совещания

**АДВИН**  
Передовые Инновации

## Спонсоры

 **МЕЛИТЭК**  
Материалография Аналитика Испытания

**ЛАБТЕСТ**  
  
**LABTEST**

***Председатель программного комитета:***

Академик РАН, д.г.-м.н. Сергей Владимирович Кривовичев  
(Санкт-Петербург, Апатиты, Россия)

***Со-председатели программного комитета:***

Член-корреспондент РАН, д.б.н. Андрей Олегович Алексеев (Пушино, Россия)  
Академик РАН, д.г.-м.н. Сергей Леонидович Вотяков (Екатеринбург, Россия)  
Член-корреспондент РАН, д.х.н. Николай Николаевич Еремин (Москва, Россия)

***Заместители Председателя:***

д.г.-м.н. Владислав Владимирович Гуржий (Санкт-Петербург, Россия)  
д.г.-м.н. Андрей Анатольевич Золотарев (Санкт-Петербург, Россия)

***Члены программного комитета:***

Член-корреспондент РАН, д.х.н. Евгений Викторович Антипов (Москва, Россия)  
Академик РАН, д.г.-м.н. Асхаб Магомедович Асхабов (Сыктывкар, Россия)  
д.г.-м.н. Татьяна Константиновна Баженова (Санкт-Петербург, Россия)  
д.г.-м.н. Алексей Ильич Брусницын (Санкт-Петербург, Россия)  
д.х.н. Римма Сергеевна Бубнова (Санкт-Петербург, Россия)  
д.г.-м.н. Анатолий Николаевич Зайцев (Санкт-Петербург, Россия)  
д.г.-м.н. Владимир Викторович Ковалевский (Петрозаводск, Россия)  
д.г.-м.н. Елена Николаевна Котельникова (Санкт-Петербург, Россия)  
Член-корреспондент РАН, д.г.-м.н. Юрий Борисович Марин (Санкт-Петербург, Россия)  
д.г.-м.н. Владимир Петрович Морозов (Казань, Россия)  
Член-корреспондент РАН, д.г.-м.н. Юрий Николаевич Пальянов (Новосибирск, Россия)  
Член-корреспондент РАН, д.г.-м.н. Игорь Викторович Пеков (Москва, Россия)  
Академик РАН, д.г.-м.н. Дмитрий Юрьевич Пушаровский (Москва, Россия)  
д.г.-м.н. Станислав Константинович Филатов (Санкт-Петербург, Россия)  
д.г.-м.н. Ольга Викторовна Франк-Каменецкая (Санкт-Петербург, Россия)  
д.г.-м.н. Марина Валентиновна Чарыкова (Санкт-Петербург, Россия)  
д.г.-м.н. Антон Фарисович Шацкий (Москва, Россия)  
Prof. Dr. Matteo Leoni (Дахран, Саудовская Аравия)  
Prof. Dr. Anhuai Lu (Пекин, Китай)  
Dr. Jakub Plášil (Прага, Чехия)  
Prof. Dr. Frank Hawthorne (Виннипег, Манитоба, Канада)  
Prof. Dr. Elena Sokolova (Виннипег, Манитоба, Канада)

***Члены организационного комитета:***

к.г.-м.н. Маргарита Сергеевна Авдонцева (Санкт-Петербург, Россия)  
д.г.-м.н. Сергей Николаевич Бритвин (Санкт-Петербург, Россия)  
к.г.-м.н. Олег Сергеевич Грунский (Санкт-Петербург, Россия)  
к.г.-м.н. Анатолий Александрович Золотарев (Санкт-Петербург, Россия)  
к.г.-м.н. Илья Викторович Корняков (Санкт-Петербург, Россия)  
д.г.-м.н. Евгений Васильевич Назарчук (Санкт-Петербург, Россия)  
д.г.-м.н. Олег Иоханнесович Сийдра (Санкт-Петербург, Россия)

***Ученые секретари:***

к.г.-м.н. Алина Ростамовна Изатулина (Санкт-Петербург, Россия)  
к.г.-м.н. Мария Георгиевна Кржижановская (Санкт-Петербург, Россия)

# CMS8400 Neo



## ЭПР СПЕКТРОМЕТР настольный

ПРИБОР ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПАРАМАГНИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, И ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ЖИДКОСТЯХ И ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦАХ

[www.advin.ru](http://www.advin.ru)  
[rus-info@advin.ru](mailto:rus-info@advin.ru)

- Компактный дизайн электромагнита и СВЧ тракта
- Высокая чувствительность и разрешающая способность
- Автоматический расчет g-фактора
- Оптимизированные параметры магнитного поля: высокая точность задания поля, стабильность
- Автоматическая настройка при смене образца
- Встроенный частотомер, датчики магнитного поля и температуры

# АДВИН

ООО «АДАНИ РУС»  
190005, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург,  
Набережная Обводного канала 118А, литер Х, помещение 7-Н, офис 7  
+7 (812) 389-23-88

# POWDIX 600



## РЕНТГЕНОВСКИЙ ДИФРАКТОМЕТР

настольный

КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ  
РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

[www.advin.ru](http://www.advin.ru)  
[rus-info@advin.ru](mailto:rus-info@advin.ru)

- Компактный дизайн
- Тета/Тета геометрия
- Быстродействующий линейный детектор
- Высокое отношение сигнал/шум
- Продолжительные сроки эксплуатации рентгеновской трубки и детектора
- Не требуется внешнее водяное охлаждение
- Гарантированная безопасность
- Аналитическое ПО с интегрированной базой данных
- Лучшее соотношение цена/качество

# АДВИН

ООО «АДАНИ РУС»  
190005, Российская Федерация, г. Санкт-Петербург,  
Набережная Обводного канала 118А, литер Х, помещение 7-Н, офис 7  
+7 (812) 389-23-88

# РЕНТГЕНОВСКИЕ ДИФРАКТОМЕТРЫ



## Настольный дифрактометр TDM-20

- генератор мощностью 1,2 кВт – двойной запас по мощности;
- держатель образца с возможностью вращения;
- сменщик образцов на 6 позиций;
- положение образца: всегда в горизонтальной плоскости для исключения просыпания;
- точность съемки  $\leq 0,02^\circ$ ;
- диапазон углов гониометра: от  $-3$  до  $+154^\circ$ ;
- полная рентгеновская и электрическая безопасность;
- твердотельный позиционно-чувствительный детектор;
- противорассеивающий ножевой коллиматор.

## Многофункциональный дифрактометр TD-3700

- генератор мощностью 3 кВт;
- точность съемки  $\leq 0,02^\circ$ ;
- диапазон углов гониометра: от  $-110$  до  $+160^\circ$ ;
- твердотельный позиционно-чувствительный детектор;
- сменщик образцов на 6 и 12 позиций;
- температурные камеры;
- остаточные напряжения и текстурный анализ.



## Монокристалльный дифрактометр TD-5000

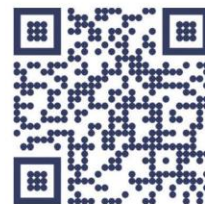
- минимальное и максимальное расстояние от образца до детектора: от 30 до 130 мм;
- оптимальный активный размер детектора: 84×70 мм;
- точность съемки по  $\omega$  и  $\theta < 0,00125^\circ$ ,  $\kappa < 0,0025^\circ$ ,  $\varphi < 0,005^\circ$ ;
- свободное вращение образца по осям  $\omega$ ,  $\kappa$  и  $\varphi$ ;
- полная рентгеновская и электрическая безопасность;
- криоприсадка.

ООО «Мелитэк» – эксклюзивный дистрибьютор компании Dandong Tongda Science & Technology Co., Ltd. на территории России и СНГ



[www.melytec-testing.ru](http://www.melytec-testing.ru)

Москва | [info@melytec.ru](mailto:info@melytec.ru)  
Санкт-Петербург | [infospb@melytec.ru](mailto:infospb@melytec.ru)  
Екатеринбург | [infoural@melytec.ru](mailto:infoural@melytec.ru)  
Усть-Каменогорск | [infokz@melytec.ru](mailto:infokz@melytec.ru)





Рентгенофлуоресцентные энергодисперсионные спектрометры для качественного и количественного неразрушающего анализа твердых, жидких и порошкообразных проб.

- Оборудование внесено в ГОСРЕЕСТР.
- Уникальные системы со вторичными мишенями.
- Современные детекторы высокого разрешения.
- Выбор моделей и конфигураций под любые задачи.

**Xenometrix**  
 The Power to Change Energy into Information



ПРЕДСТАВЛЕНА ШИРОКАЯ ЛИНЕЙКА ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ПРОБОПОДГОТОВКИ К РФА

ПОСТАВКА  
 ОБОРУДОВАНИЯ

ПОДБОР  
 КОМПЛЕКТУЮЩИХ

МЕТОДИЧЕСКАЯ  
 ПОДДЕРЖКА

ТЕХНИЧЕСКОЕ  
 ОБСЛУЖИВАНИЕ

119071, Москва, Ленинский пр. 19, стр.1, +7 495 256-24-84, info@lab-test.ru, www.lab-test.ru

ХИМИЧЕСКАЯ  
 ПРОМЫШЛЕННОСТЬ



АТОМНАЯ  
 ПРОМЫШЛЕННОСТЬ



НЕФТЕХИМИЯ И  
 НЕФТЕПЕРЕРАБОТКА



ГЕОЛОГИЯ И  
 ГЕОХИМИЯ



МЕТАЛЛУРГИЯ



КРИМИНАЛИСТИКА



*Пленарная сессия / Plenary session*



# EFFECTS OF PRESSURE ON ZEOLITES: STRUCTURAL DEFORMATION, PHASE TRANSITIONS AND CRYSTAL-FLUID INTERACTION

**Gatta G.D.**

University of Milan (Italy), Earth Sciences Department; diego.gatta@unimi.it

The compressional behaviour of zeolites in a fluid is governed by the potential crystal-fluid interaction, involving the penetration of new molecular species (or solvated ions) through the structural cavities (in the form of channels or cages) in response to the applied pressure. Experiments and modelling, performed in the last decades, show that, when no crystal-fluid interaction takes place, the effects of pressure on the structure are mainly accommodated by the tilting of the (Si,Al,P)O<sub>4</sub> tetrahedra, around the bridging oxygen atoms acting as hinges [1]. Tetrahedra behave as quasi-incompressible units, at low or mid pressure regime. Tilting of tetrahedra is, therefore, the dominant deformation mechanism at low-mid pressure, followed by their distortion and compression that become dominant at the mid-high *P*-regime [2]. The continuous increase of channels ellipticity with increasing pressure is one of the most common deformation mechanisms, and the inversion of ellipticity is observed only if a phase transition occurs, usually with a drastic structure reconfiguration. The compressibility of the cavities is governed by the extraframework population, and this leads to different bulk compressibility in isotypic structures [3]. Surprisingly, the compressibility of zeolites appears not to be directly related to the microporosity: most of the natural zeolites are less compressible than many common rock-forming minerals [1,3]. A high compressibility is expected for open-framework structures in response to the tetrahedral tilting; however, the bonding between the host framework and the stuffed guest species affects the bulk compression, making zeolites unexpectedly less compressible than other (non-porous) silicates.

When compressed in nominally penetrating fluids, some zeolites experience a *P*-induced intrusion of monoatomic species or molecules from the fluids themselves. Zeolites having well-stuffed cavities at room *P-T* conditions (*e.g.*, natural zeolites) tend to hinder the penetration of new species. A comparative and comprehensive analysis of the findings reported in the last years allows us to provide an overview of the pressure-mediated intrusion phenomena, which are diverse for monoatomic species (*e.g.*, He, Ar, Kr, Xe), small (*e.g.*, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>) or more complex molecules, along with the observed *P*-induced polymerization phenomena (*e.g.*, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, BNH<sub>6</sub>, electrolytic MgCl<sub>2</sub>·21H<sub>2</sub>O solution), with potential geological and technological implications [4,5]. A series of variables govern the sorption phenomena mediated by pressure: the “free diameters” of the framework cavities, the bonding configuration of the extra-framework population, the kinetic diameter of the potentially penetrating species, the partial pressure of the penetrating molecule in the fluid (when mixed with other non-penetrating molecules), the rate of *P*-increase, the temperature at which the experiment is conducted and the surface/volume ratio of the crystallites.

[1] Gatta G.D., *Z. Kristallogr.*, 2008, 223:160–170.

[2] Gatta G.D., *Microp. Mesopor. Mat.*, 2010, 128:78–84.

[3] Gatta G.D., Lee Y., *Mineral. Mag.*, 2014, 78:267-291.

[4] Gatta G.D., Lotti P., Tabacchi G., *Phys. Chem. Miner.*, 2018, 45:115–138.

[5] Comboni D., Pagliaro F., Lotti P., Gatta G.D., *et al.*, *Catal. Today*, 2020, 345:88-96.

## NEW ION RADII AND RESOLUTION OF THE ION-SIZE CONTROVERSY

Hawthorne F.C.<sup>1</sup>, Sokolova E.<sup>1</sup> and Gagné O.C.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Earth Sciences, University of Manitoba, Winnipeg, MB R2T 2N2, Canada;  
frank.hawthorne@umanitoba.ca; elena.sokolova@umanitoba.ca; ocgagne@gmail.com

Ion radii are derived from the characteristic (grand mean) bond-lengths reported by [1,2,3,4,5,6] for ordered crystal structures. The radius of a cation may be derived from the corresponding observed bond length by subtracting the radius of the constituent anion. To do this, it is necessary to know the radius of the constituent anion, and this is an issue that is still unresolved after 100 years of argument. Atom radii may also be derived by quantum mechanical calculation. The electron density in a crystal can be calculated by imposing periodicity on its wave functions (as Bloch functions) in a quantum-mechanical calculation. The calculated electron-density is a quantum-mechanical observable and examination of such electron-density distributions shows a series of stationary points at which the electron density is at a minimum with respect to some directions and at a maximum with respect to other directions, *i.e.* they are *saddle points*. Saddle points normally occur on or near lines joining the nuclei of pairs of atoms that are (thought to be) bonded to each other. Any line of steepest descent that terminates at a saddle point is defined as a *gradient path*. The two gradient paths which originate at the same saddle point and end at each of two nuclei define a *bond path*; the included saddle point is called a *bond critical point* and defines the radii of the two atoms participating in the bond. Extensive quantum mechanical calculations indicate that the bonded radii of both cations and anions vary widely depending on the individual bond-pair considered. There is a dichotomy between the experimental approach for deriving radii, which assumes a constant (or near-constant) radius for each individual anion, and the quantum mechanical approach, which calculates large variations in individual anion (and cation) radii, depending on the identity of the constituent bonded cation. This problem may be resolved by considering the two categories of use for ion radii: (1) those methods which use the *relative* sizes of cation and anion radii to predict local atomic arrangements; (2) those methods which compare the radii of different cations (or the radii of different anions) to predict local atomic arrangements. There is much uncertainty with regard to the relative sizes of cations and anions, giving rise to the common failure of type (1) methods, *e.g.* Pauling's first rule which purports to relate the coordination adopted by cations to the radius ratio of the constituent cation and anion. Conversely, type (2) methods which involve comparing the sizes of different cations with each other (or different anions with each other) can give very accurate predictions of site occupancies, physical properties *etc.* Methods belonging to type (2) use ion radius as a proxy variable for characteristic (grand mean) bond-length and the value of the radius of the anion used to calculate the radii is irrelevant to these applications; one can equally well use the characteristic bond lengths themselves (from which the radii are derived) to develop type (2) relations. The dichotomy between the experimentally derived ion radii and the quantum-mechanical calculations of electron density in crystals is removed by the recognition that ion radii do not work for type (1) relations and that ion radii are proxy variables for characteristic bond-lengths for type (2) relations.

*Acknowledgements:* FCH is supported by a Discovery Grant from the Natural Sciences and Engineering Council of Canada.

[1] Gagné, O. C. (2018). *Acta Cryst.* **B74**, 49–62.

[2] Gagné, O. C. (2020) *Chem. Sci.* **12**, 4599-4622.

- [3] Gagné, O. C. & Hawthorne, F. C. (2016). *Acta Cryst.* **B72**, 602–625.  
 [4] Gagné, O. C. & Hawthorne, F. C. (2018a). *Acta Cryst.* **B74**, 63–78.  
 [5] Gagné, O. C. & Hawthorne, F. C. (2018b). *Acta Cryst.* **B74**, 79–96.  
 [6] Gagné, O. C. & Hawthorne, F. C. (2020). *IUCrJ* **7**, 581–629.

## INNOVATIONS IN THE SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE CALCIUM PHOSPHATES

**Kalkura S. Narayana**

Crystal Growth Centre (UGC-National Facility Centre)  
 Anna University, Sardar Patel Road, Chennai, .600 025 INDIA  
 kalkura@yahoo.com/kalkurasn@annauniv.edu

Hydroxyapatite (HAp,  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), a bioceramic is the main constituent of the bones and teeth of vertebrates as well as almost all hard tissues of humans. Hydroxyapatite has a high affinity for natural tissue in situ and can be molded to fill spaces created by physical damage of bones and or teeth. Synthesis of nano-HAp by various innovative techniques such as microwave, hydrothermal, ultrasonication and sol-gel [1-4] will be discussed. Scaffolds for tissue engineering applications were biomimetically synthesized. Hydroxyapatite composites with various polymers such as collagen, gelatin, PVA and PMMA were prepared [5,6]. It was seen that the method of preparation of the samples influenced the bioactivity, antibacterial efficacy, adsorption and drug delivering properties in a significant way. The surface roughness and wettability properties of the HAP incorporated composites were enhanced when compared to the pristine samples. Moreover, the physical modification of hydroxyapatite lead to the drastic enhancement of both cation ( $\text{Cd}^{2+}$ ) and anion ( $\text{F}^-$ ) adsorption and recycling efficiency, making it an ideal adsorbent for the removal of toxic ions from aqueous solutions.

- [1]. Elayaraja K, P. Abinaya S. Arul K. T, *et.al* S., Agarose encapsulated mesoporous carbonated hydroxyapatite nanocomposites powder for drug delivery, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 2017, 166, 220-231.  
 [2]. Baskar S. Elayaraja K, Nivethaa E A K, *et.al*, Vacancy-Induced Visible Light-Driven Fluorescence in Toxic Ion-Free Resorbable Magnetic Calcium Phosphates for Cell Imaging Applications, *ACS Appl. Bio Mater.* 2021, 4(4), 3256–3263  
 [3]. Baskar S. Elayaraja K, Nivethaa E A K, *et.al*, Enhanced in vitro inhibition of MCF-7 and magnetic properties of cobalt incorporated calcium phosphate (HAp and  $\beta$ -TCP) nanoparticles, *Ceramics International*, 2023, 49, 855-861.  
 [4]. Sandeep E. P, Saranya S, Elayaraja K, *et.al*, Physical modification of hydroxyapatite: the drastic enhancement of both cation ( $\text{Cd}^{2+}$ ) and anion ( $\text{F}^-$ ) adsorption and recycling efficiency, *Environmental Science: Nano*, 2023, 10, 2701-2719  
 [5]. Elayaraja K, Kathirvel G, Matthias E, *et.al*, Synthesis of nanosized hydroxyapatite/agarose powders for bone filler and drug delivery application, *Materials Today Communications*, 2016, 8, 31–40.  
 [6]. Sakthivel N, Habib B, Céline P.B, *et.al*, Design of Boron Nitride/Gelatin Electrospun Nano fibers for Bone Tissue Engineering, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9, 33695–33706.

## МЕТАЛЛ-ИОННЫЕ АККУМУЛЯТОРЫ: ПРОБЛЕМЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

**Антипов Е.В.**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Россия, 119991,  
Москва, Ленинские горы, 1-3;  
evgeny.antipov@gmail.com

Литий-ионные аккумуляторы, изначально разработанные для портативных переносных устройств, уже сейчас находят широкое применение в качестве стационарных накопителей энергии, в электромобилях и др. В настоящее время стремительно развиваются исследования в области натрий и калий-ионных аккумуляторов, которые обладают целым рядом преимуществ по сравнению с литий-ионными. Удельные энергетические характеристики металл-ионных аккумуляторов, в основном, определяются свойствами используемых электродных материалов. Для удовлетворения потребностей существующих и, особенно, новых применений, электродные материалы металл-ионных аккумуляторов нуждаются в существенном улучшении их удельных энергетических параметров, безопасности и стоимости.

Аналогично электродным материалам для литий-ионных аккумуляторов смешанные оксиды и полианионные соединения натрия и калия интенсивно исследуются как потенциальные катодные материалы с целью повышения удельных энергетических характеристик. В то время как слоистые оксиды демонстрируют большую удельную энергию, для полианионных материалов характерны более высокая термическая устойчивость и долговременная циклируемость, вследствие ковалентно связанных структурных каркасов.

В докладе будут представлены: современное состояние и тенденции развития производства литий-ионных аккумуляторов в мире и в России, перспективы натрий-ионных аккумуляторов и результаты наших исследований новых электродных материалов для аккумуляторов с особым акцентом на взаимосвязи между химическим составом, условиями синтеза, кристаллической структурой и электрохимическими свойствами материалов.

## СЛОИСТЫЕ АЛЮМИНАТЫ КАЛЬЦИЯ: НОВЫЕ АСПЕКТЫ КРИСТАЛЛОХИМИИ НАДГРУППЫ ГИДРОТАЛЬКИТА

**Бритвин С.Н.**

Санкт-Петербургский государственный Университет, Университетская наб. 7-9, Санкт-Петербург 199034, Россия; sergei.britvin@spbu.ru

## LAYERED CALCIUM ALUMINATES: NEW INSIGHTS INTO THE CRYSTAL CHEMISTRY OF HYDROTALCITE SUPERGROUP

Britvin S.N.

Saint Petersburg State University, University Embankment 7-9, St. Petersburg 199034,  
Russia; sergei.britvin@spbu.ru

Слоистые алюминаты кальция занимают отдельную нишу среди слоистых двойных гидроксидов, благодаря особенностям стереохимии  $\text{Ca}^{2+}$  и большому различию ионных радиусов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Многочисленность их синтетических представителей всегда резко контрастировала со скудностью природных аналогов: до недавнего времени группа включала всего два минерала, гидрокалюмит  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}]\text{Cl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и куцелит  $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{SO}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [1]. Наши работы последних лет принципиально расширили номенклатуру группы гидрокалюмита, добавив к ней 5 новых минеральных видов:

| Минерал                    | Формула  | Ссылка |
|----------------------------|--|--------|
| Мариакрит Mariakrite       | $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{Fe}_2\text{S}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$                          | [2]    |
| Карбокалюмит Carbocalumite | $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$                                    | [3]    |
| Мамписит Mampsisite        | $[\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}][\text{CO}_3] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$                                    | [4]    |
| Пёлльманнит Poellmannite   | $[\text{Ca}_6\text{Al}_3(\text{OH})_{18}][\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{SO}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | [5]    |
| Аморайт Amoraite           | $[\text{Ca}_{12}\text{Al}_6(\text{OH})_{36}][(\text{CO}_3)_2(\text{SO}_3)] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$               | [6]    |

Каждый из представленных минералов характеризуется уникальными структурными особенностями, ранее не встречавшимися среди слоистых двойных гидроксидов, а в ряде случаев – и среди химических соединений вообще. Полученные данные могут в существенной мере изменить представления о кристаллохимии и минералогии этой важной группы минералов, а также объяснить физико-химические особенности их промышленно важных синтетических аналогов.

Работа выполнена на оборудовании ресурсных центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель». Исследования поддержаны грантом Российского Научного Фонда (№ 24-17-00228).

- [1] Mills S.J et al. *Mineral. Mag.*, 2012, 76, 1289-1336  
 [2] Murashko M.N. et al. *Eur. J. Mineral.*, 2022, 34, CNMNC Newsletter 65.  
 [3] Britvin S.N. et al. *Mineral. Mag.*, 2022, 86, CNMNC Newsletter 66.  
 [4] Britvin S.N. et al. *Mineral. Mag.*, 2024, 88, CNMNC Newsletter 77.  
 [5] Britvin S.N. et al. *Eur. J. Mineral.*, 2022, 34, CNMNC Newsletter 66.  
 [6] Britvin S.N. et al. *Mineral. Mag.*, 2024, 88, CNMNC Newsletter 76.

СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТЫ МАРГАНЦА:  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ И УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ

**Брусницын А.И.**

Санкт-Петербургский государственный университет, Кафедра минералогии;  
a.brusnitsin@spbu.ru

MANGANESE PHYLLOSILICATES: CRYSTAL STRUCTURES AND GENESIS

Brusnitsyn A.I.

St. Petersburg State University, department of Mineralogy;  
a.brusnitsin@spbu.ru

В марганцевых залежах осадочного или гидротермально-осадочного генезиса широко распространены слоистые силикаты марганца. По особенностям кристаллических структур они делятся на четыре типа: 1) минералы со структурами 1:1 типа серпентинита (кариопилит, фриделит, бементит, келлиит), 2) минералы со структурами 2:1 типа слюды (широцулит), 3) минералы со структурами 2:1 типа стильпномелана (стильпномелан, парсеттенсит, баннистерит, каюповоит, кумбсит), 4) минералы со структурами 2:1:1 типа хлорита (пеннантит, марганцевые клинохлор и шамозит). Кроме того, в этих же породах часто встречается неотоцит – рентгеноаморфный силикат марганца, содержащий разориентированные блоки слоистой структуры (силикатно-марганцевое стекло). Изучение этих минералов показывает следующее:

Слоистые силикаты марганца образуются на самых ранних стадиях литогенеза за счет Mn–Si–H<sub>2</sub>O протолита (геля, смектитов и т.п.). Кристаллизация силикатов происходит по механизму трансформационных преобразований.

Подавляющее большинство слоистых силикатов марганца устойчивы при низких P–T–параметрах, не превышают верхних границ пренит-пумпеллиитовой фации регионального метаморфизма (T < 300 °C, P < 3 кбар). Некоторые силикаты (келлиит, марганцевый клинохлор и баннистерит) установлены и в породах, преобразованных в условиях зеленосланцевой фации метаморфизма. Массовое образование слоистых силикатов марганца в условиях относительно низких температур обусловлено высокой химической активностью воды, что приводит к образованию высоко гидратированных структур.

При равных P–T–параметрах образование тех или иных минералов и их ассоциаций контролируется локальными соотношениями содержаний в породе Si, Al, Mn, Fe и Mg, и концентрациями в поровом растворе Ca, K, Na, Cl, CO<sub>2</sub>. Кроме того, образование некоторых минералов определяется также кинетическими факторами, и возможно также, топологией исходной кристаллической затравки, которая в свою очередь “случайным образом” зависела от локальных вариаций химического состава системы порода–раствор.

## СУБ- И СУПЕРАДДИТИВНОСТЬ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

Еремин Н.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Геологический ф-т МГУ имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия; neremin@mail.ru

<sup>2</sup> ИГЕМ РАН, Москва, Россия

За два столетия, прошедших со времени открытия изоморфизма Э. Митчерлихом (1819 г.), было накоплено огромное количество эмпирических сведений об изоморфных смесях, на основании которых выведены многочисленные правила, которым подчиняется это важнейшее явление. Одним из наиболее известных является правило Вегарда (правило аддитивности кристаллоструктурных характеристик промежуточных составов твердого раствора). Вместе с тем, положительные или отрицательные отклонения от этого правила также позволяют получить дополнительную кристаллохимическую информацию о поведении примесей в структуре твердого раствора замещения.

Так, энтальпия смешения  $\Delta H_{см}$  твердого раствора, как правило, имеет положительный знак, т.е. суммарная энергия связей в твердом растворе меньше энергии механической смеси чистых компонентов. Многие структурные, механические, термодинамические свойства твердых растворов также испытывают те или иные отклонения от аддитивности, причем знак и величину таких отклонений иногда удается теоретически обосновать на достаточно строгих основаниях [1-2]. Тем не менее, ряд отклонений до сих пор не поддаются строгому объяснению. Среди них – известный эффект Курнакова-Жемчужного, зафиксированный более 100 лет назад [3], согласно которому для ряда бинарных твердых растворов со структурой NaCl наблюдается повышение твердости и кривая состав – твердость имеет четко выраженный максимум.

В настоящем докладе проводится анализ суб- и супераддитивного поведения структурных, механических и термодинамических свойств различных твердых растворов замещения. В частности, подробно описано правило отрицательного отклонения от аддитивности модуля всестороннего сжатия  $K$  твердых растворов, установленного в работе [4]. Систематизированы данные о рассчитанных отклонениях модулей сжатия от аддитивности в средних составах некоторых бинарных и тройных систем. Показано, что отклонение  $dK$  тем больше, чем больше параметры ячейки и межатомные расстояния чистых компонентов отличаются друг от друга. Это связано с тем, что в процессе релаксации структуры твердого раствора атомные смещения из регулярных позиций и нарушение строгой трехмерной периодичности решетки становятся тем больше, чем больше различаются размеры замещающих друг друга атомов  $\Delta R$ . Укорочение длин связи вокруг крупных атомов и увеличение их энергии и возрастание длин связей вокруг мелких атомов и уменьшение их энергии не компенсируют полностью друг друга, поскольку вторые обычно более сильные и их удлинение приводит к относительно большим потерям полной энергии кристалла.

[1] Urusov V.S. *Journal of Solid State Chemistry*, 1992, 98(2), 223-236.

[2] Urusov V.S. *EMU Notes in Mineralogy*, 2001, 3, 121–153.

[3] Жемчужный С.Ф., Ромбах Ф. *Известия СПб ПИ*, 1909, 12, 349

[4] Urusov V.S., Eremin N.N. *Dokl. Phys.*, 2013, 58, 442–446.

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ТВЕРДОМ И ЖИДКОМ СОСТОЯНИЯХ. НЕРЕШЕННЫЕ ЗАДАЧИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

**Кузьмичева Г.М., Доморощина Е.Н., Каурова И.А.**

МИРЭА-Российский технологический университет. Научно-образовательный центр «Многомасштабное конструирование материалов»; galina\_kuzmicheva@list.ru

## CRYSTAL CHEMISTRY OF INORGANIC COMPOUNDS IN SOLID AND LIQUID STATES. UNSOLVED CHALLENGES AND PROSPECTS

**Kuz'micheva G.M., Domoroshchina E.N., Kaurova I.A.**

MIREA-Russian Technological University. Scientific and Educational Center «Multi-scale Design of Materials»; galina\_kuzmicheva@list.ru

Знание состава и строения всех уровней организации и характеристик функциональных свойств соединений в твердофазном состоянии как номинально чистых, так и допированных малыми и сверхмалыми концентрациями примесей, и в виде водно-солевых растворов разных концентраций (от сильно разбавленных до насыщенных) имеет огромную научную и практическую значимость для биологии и медицины, химии и материаловедения. Для диагностики соединений в разном агрегатном состоянии применяются одни и те же методы/методики (дифракционные, спектроскопические и пр.), но в разном исполнении, вследствие разного вида, степени и ареала упорядочения материальных частиц (атомов и атомных образований).

На основании малочисленных публикаций и собственных работ установлено, что для одинаковой атомной структуры неорганических соединений локальное окружение (несколько координационных сфер) допантов (примеси) по данным структурного анализа и рентгеновской абсорбционной спектроскопии может отличаться как в зависимости от разницы формальных зарядов, электроотрицательности, размеров, электронного строения замещаемого и замещающего катиона, так и от вида и концентрации вводимого в систему допанта, т.е. от его предыстории. Когда речь идет о растворах, то ситуация осложняется необходимостью создания моделей состава нескольких координационных сфер, которые впоследствии сравниваются с экспериментальными данными, подтверждаются комплексом независимых методов и далее предлагается строение раствора. Сложность заключается в определении комплексообразующей способности ионов в растворе, трудности сравнения с результатами, представленными в литературе из-за разнообразия методов и условий эксперимента. Причем проблемы начинаются с образцами, выбранными для исследования, которые могут не соответствовать декларируемому исходным составам.

Рациональный дизайн строения соединений представлен на примере солей и растворов  $RE(NO_3)_3 \cdot xH_2O$  ( $RE=La-Lu, Y, Sc$ ) малых концентраций, номинально чистых и допированных кристаллов  $\alpha-NiSO_4 \cdot 6H_2O:Ti^{4+}/Y^{3+}/Co^{2+}$ , выращенных из низкотемпературных водных растворов с добавлением сверхмалого количества допантов, и растворов с разным содержанием  $\alpha-NiSO_4 \cdot 6H_2O$ . Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проекты № FFSZ-2024-0026 и № FFSZ-2024-0003).



## ЗАКОНОМЕРНЫЕ СВЯЗИ СОСТАВА, АТОМНОЙ, РЕАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КРИСТАЛЛОВ-СУПЕРПРОТОНИКОВ

Макарова И.П.<sup>1</sup>, Селезнева Е.В.<sup>1</sup>, Толстикова А.Л.<sup>1</sup>, Гайнутдинов Р.В.<sup>1</sup>,  
Исакова Н.Н.<sup>1</sup>, Калюканов А.И.<sup>1</sup>, Коморников В.А.<sup>1</sup>, Васильев А.Л.<sup>1</sup> и  
Малышкина И.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова КККиФ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия; makarova@crys.ras.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

## RELATIONSHIPS OF COMPOSITION, ATOMIC, REAL STRUCTURES AND PROPERTIES OF SUPERPROTONIC CRYSTALS

Makarova I.P.<sup>1</sup>, Selezneva E.V.<sup>1</sup>, Tolstikhina A.L.<sup>1</sup>, Gainutdinov R.V.<sup>1</sup>, Isakova N.N.<sup>1</sup>,  
Kalyukanov A.I.<sup>1</sup>, Komornikov V.A.<sup>1</sup>, Vasil'ev A.L.<sup>1</sup>, Malyshkina I.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Shubnikov Institute of Crystallography, NRC "Kurchatov Institute", Moscow, Russia;  
makarova@crys.ras.ru

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

Знания о закономерных связях между составом, атомным строением, реальной структурой и физическими свойствами кристаллических материалов являются основой для понимания процессов в конденсированных средах, решения фундаментальных проблем материаловедения, получения новых функциональных соединений.

Семейство суперпротоников включает кристаллы  $M\text{HAO}_4$ ,  $M_3\text{H}(\text{AO}_4)_2$ ,  $M_4\text{H}_2(\text{AO}_4)_3$ ,  $M_5\text{H}_3(\text{AO}_4)_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ ,  $M_9\text{H}_7(\text{AO}_4)_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{K, Rb, Cs, NH}_4$ ;  $\text{AO}_4 = \text{SO}_4, \text{SeO}_4, \text{HPO}_4, \text{HAsO}_4$ ), а также твердые растворы и композиты на их основе. Эти кристаллы вызывают интерес с точки зрения расширения представлений о природе водородных связей и их влиянии на свойства соединений, а также как материалы для разработок в области водородной энергетики, создания электрохимических устройств, в том числе топливных элементов для преобразования химической энергии в электрическую. Проводимость суперпротоников  $\approx 10^{-1} \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ , регистрируемая при температурах до 500 К, обусловлена их атомной структурой - динамически разупорядоченными водородными связями, обеспечивающими дополнительные позиции и перемещение протонов. Существенное влияние на измеряемые параметры оказывает реальная структура материалов, которая может значительно отличаться от «идеального» строения. Применение комплекса методов, включающего структурный анализ с использованием рентгеновского, синхротронного излучений и нейтронов, оптическую, атомно-силовую и электронную микроскопию, диэлектрическую спектроскопию, способствует получению надежных данных и решению задач по установлению закономерных связей между составом, строением и свойствами кристаллов [1-3].

[1] Makarova I., Selezneva E., Canadillas-Delgado L., Mossou E., Vasil'ev A., Komornikov V., Devishvili A. *Acta Cryst. B*, 2021, 77, 266-274.

[2] Gainutdinov R.V., Selezneva E.V., Makarova I.P., Vasil'ev A.L., Tolstikhina A.L. *Surfaces and Interfaces*. 2021, 23, 100952-1-9.

[3] Selezneva E., Makarova I., Gainutdinov R., Tolstikhina A., Malyshkina I., Somov N., Chuprunov E. *Acta Cryst. B*, 2023, 79, 46-54.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МИНЕРАЛОГИЯ И КРИСТАЛЛОХИМИЯ АЛМАЗА

**Пальянов Ю.Н.<sup>1</sup>, Куприянов И.Н.<sup>1</sup>, Борздов Ю.М.<sup>1</sup>, Хохряков А.Ф.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирское отделение  
Российской Академии Наук, palyanov@igm.nsc.ru

## EXPERIMENTAL MINERALOGY AND CRYSTAL CHEMISTRY OF DIAMOND

**Palyanov Yu.N.<sup>1</sup>, Kupriyanov I.N.<sup>1</sup>, Borzdov Yu.M.<sup>1</sup>, Khokhryakov A.F.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Siberian Branch of Russian Academy of  
Sciences; palyanov@igm.nsc.ru

Выявление закономерностей образования дефектно-примесных центров в зависимости от условий роста актуально для экспериментального обоснования индикаторных характеристик алмаза и получения функциональных кристаллов.

Экспериментальные исследования процессов кристаллизации алмаза в модельных системах, соответствующих мантийным алмазобразующим средам, позволили определить ряд индикаторных характеристик алмаза. Для алмазов, образованных в металл-углеродных расплавах, характерны низкие концентрации азота (100-200 ppm), примесь Ni, включения углеводородов и водорода. Добавление в среду кристаллизации геттеров (Ti, Al, Zr), серы или углеводородов приводит к снижению концентрации азота в алмазе, вплоть до образования безазотных кристаллов. Индикаторами ультравосстановленных безазотных сред ( $fO_2 \leq IW$ ) являются кремний-вакансионные центры. Высокие содержания азота ( $\geq 1000$  ppm) и водородсодержащие центры ( $3107 \text{ см}^{-1}$ ) характерны для алмазов из неметаллических сред. Для окислительных условий индикаторами являются кислородсодержащие ( $1065 \text{ см}^{-1}$ ) дефектно-примесные центры.

Для получения функциональных кристаллов алмаза проведены экспериментальные исследования в широком диапазоне составов и P-T параметров. В металл-углеродных системах выращены высококачественные алмазы, которые реально применены в качестве элементов рентгеновской и ИК-оптики, а также для изготовления алмазных наковален. В системе P-C исследованы процессы кристаллизации алмазов с n-типом проводимости и получены новые данные по фосфор-азотным дефектам. Новый медьсодержащий оптический центр установлен в алмазах, синтезированных в системе Cu-C. Экспериментально обоснована перспективность систем на основе Mg для синтеза алмаза с образованием центров SiV, GeV и SnV, перспективных для квантовых технологий. Впервые в качестве новых растворителей-катализаторов синтеза алмаза обоснованы расплавы редкоземельных металлов, которые позволяют легировать алмаз примесями Si, Ge и Sn. Поисковые исследования в Eu-содержащих расплавах позволили выявить новый оптический центр, предположительно связанный с примесью Eu.

Таким образом, исследование процессов кристаллизации алмаза в широком диапазоне составов и условий позволяет обосновать новые индикаторные характеристики алмаза и синтезировать функциональные кристаллы алмаза для высокотехнологических применений.

*Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН № 122041400159-3*

МИНЕРАЛОГИ МГУ И КРИСТАЛЛОГРАФЫ СПБГУ – НАУЧНОЕ СОДРУЖЕСТВО  
ДВУХ УНИВЕРСИТЕТОВ, XXI ВЕК

**Пеков И.В., Потехина Н.В., Вигасина М.Ф., Турчкова А.Г. и Булах М.О.**

Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова; igorpekov@mail.ru

MINERALOGISTS OF MSU AND CRYSTALLOGRAPHERS OF SPBSU – SCIENTIFIC  
COMMONWEALTH OF TWO UNIVERSITIES, 21<sup>st</sup> CENTURY

**Pekov I.V., Potekhina N.V., Vigasina M.F., Turchkova A.G. and Bulakh M.O.**

Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University; igorpekov@mail.ru

В конце 1990-х годов на кафедре минералогии МГУ возникла научная группа по исследованию минералогии и генетической кристаллохимии редких элементов. Ее работы начались с изучения высокощелочных пород, позже спектр геолого-генетических типов объектов исследования расширился. Для решения поставленных задач требуется большой объем структурной информации о минералах, и наши работы идут в теснейшем сотрудничестве с коллегами с кафедры кристаллографии и кристаллохимии МГУ и кафедры кристаллографии СПбГУ, которые во многих исследованиях участвуют вместе. За четверть века научного содружества мы в соавторстве с кристаллографами СПбГУ опубликовали 214 статей и монографию, сделали более 30 докладов на конференциях, охарактеризовали 165 новых минералов. Кооперация с кристаллографами СПбГУ началась с изучения Ti- и Nb-силикатов группы лабунцовита – им посвящены наши первые совместные публикации (2001–2003 гг). Исследование минералогии щелочных массивов, в первую очередь кольских, остается одним из основных направлений нашего сотрудничества: мы вместе опубликовали 53 статьи и книгу по этой тематике. Однако сегодня рекорд по числу наших совместных публикаций (69 статей) принадлежит минералам фумарол, в первую очередь тех, что порождены вулканом Толбачик на Камчатке. Важное место занимает изучение минералов зоны окисления рудных месторождений (25 статей), боратов и боросиликатов (18 статей), слоистых двойных гидроксидов (11 статей). Существенен вклад работ по минералогическому материаловедению и изучению синтетических и техногенных минералоподобных соединений (11 статей). В ходе наших совместных исследований кристаллографами СПбГУ открыто новое структурное семейство полиоксокупратов – семейство арсмирандита, установлен ряд оригинальных структурных типов – у василсевергинита, эласмохлоита, каламаита, энгельгауптита, тиеттаита и др. Нашими общими усилиями существенно развиты представления о минералах с металлорганическими каркасами, разработана номенклатура группы ловозерита, решена имеющая почти двухвековую историю проблема конституции самарскита, получен ряд других ярких научных результатов. На кафедре кристаллографии СПбГУ активно работают с минералогами МГУ С.В. Кривовичев, С.Н. Бритвин, А.А. Золотарев, О.И. Сийдра, М.Г. Кржижановская, В.В. Гуржий, Л.А. Горелова. Немало аспирантов этой кафедры в свое время включилось в совместные исследования, а сейчас они сотрудничают с нами уже как представители иных научных организаций: Е.С. Житова, Т.Л. Паниковровский, О.С. Верещагин и другие. Нет сомнения, что наше плодотворное научное содружество будет только развиваться.

# СТЕРЕОАКТИВНОСТЬ НЕПОДЕЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ПАР В СТРУКТУРАХ КРИСТАЛЛОВ

Пушкин Д.В., Карасев М.О., Кириллов В.С.

Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева; pushkin.dv@ssau.ru

## STEREOACTIVITY OF LONE ELECTRON PAIRS IN CRYSTAL STRUCTURES

Pushkin D.V., Karasev M.O.

Samara National Research University; pushkin@samsu.ru

В рамках стереоатомной модели строения кристаллов с использованием полиэдров Вороного-Дирихле (ВД) и метода пересекающихся сфер осуществлен кристаллохимический анализ соединений, содержащих в своей структуре группировки  $AX_n^{Z-}$  ( $A = \text{Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Cl, Br}$  или  $\text{I}$ ;  $X$  – галоген, халькоген, азот или углерод). Величину стереоэффекта неподеленной электронной пары (***E*-пары**) количественно оценивали с помощью параметра  $D_A$ , представляющего величину смещения ядра атома  $A$  из центра тяжести его полиэдра ВД. Согласно полученным данным, атомы  $A^N$  ( $N$  – номер группы) в структуре изученных соединений характеризуются величиной  $D_A$ , равной нулю в пределах погрешности. В тоже время атом  $A^{N-2}$ , обладающие *E*-парой, характеризуются параметром  $D_A \gg 0$ . Проанализировано влияние природы атомов  $A$  и  $X$  на стереоэффект *E*-пары и показано, что усиление стереоэффекта *E*-пары, проявляющееся в росте асимметрии координационной сферы центрального атома, т.е. в увеличении значений  $D_A$ , приводит к отклонению формы полиэдра ВД от сферической, или, иными словами, к уменьшению равномерности окружения атомов и росту величины безразмерного второго момента инерции полиэдра ВД  $G_3$ .

Установлено существование линейной зависимости между величинами  $D_A$ , которые можно рассчитать на основе рентгеноструктурных данных, и значениями констант квадрупольной связи, определяемыми из спектров ядерного квадрупольного резонанса, таким образом показано, что параметр  $D_A$  пропорционален градиенту локального электрического поля, созданного в области атома  $A$  всеми атомами  $X$ , окружающими его в структуре кристалла.

Показано, что в случае структурных группировок  $AC_3^{Z-}$  ( $A = \text{Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb,}$  или  $\text{Bi}$ ) выход атома из плоскости, образованной тремя координированными атомами углерода прямо пропорционален величине  $D_A$ .

Подтверждена гипотеза В.С. Урусова [1] о схожести телесных углов граней полиэдров ВД и валентных усилий связей, соответствующих этим граням.

[1] Урусов В.С. Доклады РАН, 2001, 380, 359.

# ОПТИЧЕСКИ ДЕТЕКТИРУЕМЫЙ МАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС NV<sup>-</sup> ЦЕНТРОВ В ПРИРОДНЫХ КРИСТАЛЛАХ И СКРЫТОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АГРЕГАТАХ АЛМАЗА

Титков С.В.<sup>1</sup>, Яковлева В.В.<sup>2</sup>, Лихачёв К.В.<sup>2</sup>, Баранов П.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ИГЕМ РАН, РГГРУ им. С. Орджоникидзе; titkov@igem.ru

<sup>2</sup> ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН; valya\_yakovleva\_1999@mail.ru

## OPTICALLY DETECTED MAGNETIC RESONANCE OF NV<sup>-</sup> CENTERS IN NATURAL CRYSTALS AND CRYPTOCRYSTALLINE AGGREGATES OF DIAMOND

Titkov S.V.<sup>1</sup>, Yakovleva V.V.<sup>2</sup>, Likhachev K.V.<sup>2</sup>, Baranov P.G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> IGEM RAN, Ordjonikidze RSMU; titkov@igem.ru

<sup>2</sup> Ioffe Institute; valya\_yakovleva\_1999@mail.ru

В настоящей работе природные алмазы впервые были изучены с использованием метода оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР). Были исследованы NV<sup>-</sup> центры в оранжево-жёлтых кристаллах кубического габитуса и в скрытокристаллических агрегатах (карбонадо) из месторождений Сибирской платформы. В настоящее время NV<sup>-</sup> центры широко используются в квантовой электронике [см. 1]. Для этих целей их получают искусственно путём радиационного облучения и отжига алмазов.

Исследования были проведены с использованием сконструированного в ФТИ им. А.Ф.Иоффе ОДМР-спектрометра, позволяющего регистрировать ОДМР и ФЛ сигналы в сканирующем режиме. ФЛ возбуждалась лазером с длиной волны 532 нм.

В спектрах ОДМР изученных алмазов азотно-вакансионные NV<sup>-</sup> центры проявляются в виде одиночной линии в области 2870 МГц, расщеплённой на две компоненты. Величина расщепления зависит от уровня напряжений в кристаллах. Кроме того, в спектрах проявляются спутанные линии, обусловленные взаимодействием между NV<sup>-</sup> центрами и P1 центрами (одиночные атомы азота).

Сканирование сигналов ОДМР и ФЛ показало, что в природных кубических кристаллах NV<sup>-</sup> центры сконцентрированы в деформационных плоскостях скольжения. Это свидетельствует об их образовании в результате высокотемпературной пластической деформации [1].

В тоже время в скрытокристаллических агрегатах алмаза NV<sup>-</sup> центры сконцентрированы в пределах неравномерно распределённых гало диаметром до 20 мкм. Очевидно, их образование происходило в результате воздействия радиоактивных излучений от микровключений и отжига. Ранее в этих образцах с использованием метода АПЭМ были выявлены микровключения ксенотима и циркона, которые являются концентраторами радиоактивных элементов [2].

*Работа выполнена по теме FMMN-2024-0017 госзадания ИГЕМ РАН*

Литература:

[1] Titkov S.V. et al. *Diam. Relat. Mater.*, 2023, 136, 109938.

[2] Титков С.В. и др. *Геохимия*, 2001, 3, 261-270.

# ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И СИММЕТРИЙНАЯ СТАТИСТИКА МИНЕРАЛОВ РАЗЛИЧНЫХ ЗЕМНЫХ ОБОЛОЧЕК

Филатов С.К.<sup>1</sup> и Бубнова Р.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт наук о Земле Санкт-Петербургского государственного университета;  
s.filatov @spbu.ru

<sup>2</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН; rimma\_bubnova@mail.ru

## THERMAL EXPANSION AND SYMMETRY STATISTICS OF MINERALS OF DIFFERENT EARTH ENVIRONMENTS

Filatov S.K.<sup>1</sup> and Bubnova R.S.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Geosciences of St. Petersburg State University; s.filatov @spbu.ru

<sup>2</sup> I.V. Grebenshchikov Institute of Silicate Chemistry RAS; rimma\_bubnova@mail.ru

Кристаллическое строение химических соединений определяет их многие физические свойства (примеры — подобие термических деформаций боратов, карбонатов и нитратов с. т. кальцита и арагонита [1], силикатов и ванадатов пироксенового строения [2] и других). Новые примеры будут представлены в докладе. Несмотря на подобие анизотропии термического расширения величина объемного и линейного расширения в сопоставляемых классах различается в 5–10 раз в зависимости от заряда центрального атома в треугольных или тетраэдрических радикалах.

Если мы хотим количественно оценивать и сопоставлять физические свойства (термическое расширение, температура плавления и др.) различных классов веществ, следует обратить внимание на остаточный заряд аниона [3]. Наименее прочными являются связи вне анионов и мерой прочности соединений может служить в первом приближении величина остаточного заряда полианиона (заряд  $Z$  одного треугольника / тетраэдра). Мы приходим к выводу: прочностные свойства химического соединения определяются энергией его наименее прочных связей: величина термического расширения будут возрастать по мере понижения остаточного заряда.

Результаты расчета величины средней симметрии земных оболочек  $\sigma$  [4] — индекса Доливо-Добровольского — для разных зон земной коры и мантии говорят о закономерном повышении симметрии вещества Земли с глубиной от минимального значения индекса Доливо-Добровольского, равного 6 вблизи поверхности Земли, практически до его максимума (48) в нижней мантии.

*Благодарности.* Примеры терморентгendifракционных съемок боратов, сульфатов и др., обсуждаемые в докладе, выполнены в Ресурсном Центре «Рентгенодифракционные методы исследования» Научного Парка СПбГУ. Работа поддержана грантом Российского Научного Фонда № 22-13-00317.

[1] Bubnova R.S., Filatov S.K. *Struct. Chem.*, 2016, 27, 1647–1662.

[2] Бубнова Р.С., Филатов С.К. *Высокотемпературная кристаллохимия боратов*. СПб.: Наука, 2008. 760 с.

[3] Филатов С.К. *Высокотемпературная кристаллохимия*. Л.: Недра, 1990.

[4] Доливо-Добровольский В.В. *Зап. Всесоюз. минерал. о-ва*. 1984, 113, 586–590.

НАСТОЛЬНЫЙ РЕНТГЕНОВСКИЙ ДИФРАКТОМЕТР POWDIX 600 ОТ ADVIN  
(БЕЛАРУСЬ): ВОЗМОЖНОСТИ И ПЕРСПЕКТИВЫ

**Целков Ю.А.<sup>1</sup>, Черкесов В.П., Астапович К.А.<sup>2</sup>, Кабанов Д.М.<sup>3</sup>, Ржеуцкий Н.В.,  
Емельянов Ю.Л., Сенчило Е.М.**

<sup>1</sup> ЗАО "АДВИН Солюшнс"; tselkov@advin-group.com

<sup>2</sup> ЗАО "АДВИН Смарт Фэктори"; astapovich@advin-group.com

<sup>3</sup> ЗАО "АДВИН Смарт Фэктори"; kabanov@advin-group.com

BENCHTOP X-RAY DIFFRACTOMETER POWDIX 600 FROM ADVIN (BELARUS):  
POSSIBILITIES AND PROSPECTS

**Tselkov Yu.A.<sup>1</sup>, Cherkesov V.P., Astapovich K.A.<sup>2</sup>, Kabanau D.M.<sup>3</sup>, Rzheutski M.V.,  
Emelianov Yu.L., Senchylo E.M.**

<sup>1</sup> CJSC "ADVIN Solutions"; tselkov@advin-group.com

<sup>2</sup> CJSC "ADVIN Smart Factory"; astapovich@advin-group.com

<sup>3</sup> CJSC "ADVIN Smart Factory"; kabanov@advin-group.com

Представлен обзор компактного порошкового рентгеновского дифрактометра POWDIX 600, описаны основные его свойства и подсистемы, продемонстрированы возможности, обрисованы текущие разработки и ближайшие перспективы.

Прибор работает в геометрии  $\theta$ - $\theta$  по фокусировке Брегга-Брентано, снабжен внутренней подсистемой охлаждения, обладает прецизионным гониометром с точностью позиционирования не хуже  $0.01^\circ$  (по  $2\theta$ ). Дифрактометр работает с широким набором оптических компонентов и аксессуаров, позволяющих гибко перестраивать оптическую систему и успешно решать базовые задачи порошковой дифрактометрии. Прецизионная механика позволяет выполнять быструю и точную переустановку оптических блоков. Прибор может работать в эмиссионных линиях Cu (базовая комплектация), Cr, Fe, Co, Mo, с мощностью источника до 600 Вт. Дифрактометр функционирует как с линейным позиционно-чувствительным детектором, так и с двумерным детектором.

Для работы с образцами предлагается широкий выбор держателей, обеспечивающих работу как с автоматической сменой образцов, так и работу с массивными образцами. Есть возможность обеспечивать вращение образцов в процессе измерений, а также использовать нож-коллиматор при съемке на малых углах.

Управляющее ПО предоставляет широкий спектр возможностей по настройкам, управлению и режимам сканирования, обеспечивая автоматизированное пакетное выполнение различных задач как в непрерывном, так и в пошаговых режимах.

Представлено также собственное аналитическое ПО «Алмаз», позволяющее решать различные задачи фазового и количественного анализа и способное работать с кристаллографическими базами данных COD и PDF-2 (ICDD).

Проект дифрактометра POWDIX 600 активно развивается, в частности, представлено расширение функционала прибора для решения более широкого круга задач, таких как измерения остаточных напряжений, рентгеновской рефлектометрии (XRR) и сканирования при скользящем падении (GIXRD).

# О ПРИМЕНЕНИИ ТЕОРИИ ПЛОТНЕЙШИХ УПАКОВОК К ОПИСАНИЮ СТРУКТУРЫ ГЕКСАГОНАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Чупрунов Е.В.<sup>1</sup>, Егорова А.Ю.<sup>1</sup>, Сомов Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского;

## ON THE APPLICATION OF THE THEORY OF THE DENSEST PACKING TO THE DESCRIPTION OF STRUCTURE OF HEXAGONAL MOLECULAR CRYSTALS

Chuprunov E.V.<sup>1</sup>, Egorova A.Y.<sup>1</sup>, Somov N.V.<sup>1</sup>,

<sup>1</sup>National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod.

Атомная структура молекулярных кристаллов описывается представлениями о плотных упаковках молекул [1], предельным случаем которой является теория плотнейших упаковок шаров. Актуальным представляется применение положения теории плотнейших упаковок к описанию молекулярных кристаллов [2] и проиллюстрация их статистикой структур из Кембриджского Банка Структурных Данных (КБСД) и Crystallography Open Database (COD).

В докладе рассматриваются гексагональные молекулярные кристаллы с группами, которые являются подгруппами группы плотнейшей упаковки  $R\bar{6}_3/mmc$ . Дополнительным условием является наличие в этих подгруппах правильных систем точек (ПСТ), совпадающих с координатами шаров в трех плотноупакованных слоях. Таких групп в гексагональной сингонии 14, и в них кристаллизуется 68% гексагональных кристаллов из COD.

В качестве модели рассматриваются плотные (не плотнейшие) упаковки шаров, не касающихся друг друга в одном слое. При этом зависимость коэффициента упаковки от радиуса шаров немонотонна, и для упаковок любой слойности принимает максимальные значения  $k = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0.74$  при радиусе шара, равным половине параметра элементарной ячейки  $a$  и при значении  $r=0,303a$ . Каждому радиусу шара соответствует свое отношение параметров  $c/a$ , соответствующее максимальному коэффициенту упаковки (минимуму потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия). Каждому типу плотнейшей упаковки соответствует своя картина псевдосимметрии, которая проявляется и в молекулярных структурах, построенных на базе соответствующих плотных упаковок.

В докладе производится сравнение полученных результатов с соответствующими диаграммами для кристаллов из КБСД и COD.

[1] Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы М.: «Наука», 1971. 424 с.

[2] Pakuleva A.A., Somov N.V., Chuprunov E.V, Crystallography Reports, 2023, Vol. 68, No. 7, pp. 12–18.



## СОСТАВ И УСЛОВИЯ ГЕНЕРАЦИИ РАСПЛАВОВ В ОСНОВАНИИ СУБКОНТИНЕНТАЛЬНОЙ ЛИТОСФЕРНОЙ МАНТИИ

**Шацкий А.Ф.**

ГЕОХИ РАН

Температуры солидусов главных мантийных пород, перидотитов и эклогитов, быстро возрастают с увеличением давления. Начиная с глубины 70 км плавление силикатной мантии Земли возможно только в присутствии летучих компонентов. Интервал генерации мантийных магм охватывает глубины до 230 км. На этих глубинах основными летучими компонентами являются  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Поэтому информация о фазовых взаимоотношениях в системах силикат- $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  имеет важное значение для реконструкции генезиса мантийных расплавов.

В докладе будут представлены последние экспериментальные данные о фазовых взаимоотношениях в системах перидотит- $\text{CO}_2 \pm \text{H}_2\text{O}$ , эклогит- $\text{CO}_2 \pm \text{H}_2\text{O}$  и пелит- $\text{CO}_2 \pm \text{H}_2\text{O}$  при давлениях 3-6.5 ГПа, отвечающих глубинам 100-200 км.

## ЛОНСДЕЙЛИТ: ОТКРЫТИЕ ПРОШЛОГО, ПРОБЛЕМЫ НАСТОЯЩЕГО И ПЕРСПЕКТИВЫ БУДУЩЕГО

**Шумилова Т.Г.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН; shumilova@geo.komisc.ru

## LONSDALEITE: DISCOVERY HISTORY, PRESENT PROBLEMS AND FUTURE PERSPECTIVES

Shumilova T.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS; shumilova@geo.komisc.ru

Лонсдейлитом в настоящее время называют гексагональную модификацию алмаза. Гексагональный алмаз был впервые обнаружен в метеоритах Каньон Дьявола и Голпара в 1966 году, практически одновременно синтезирован при статическом давлении и ударном сжатии [1, 2]. Природная разновидность сразу же получила статус собственного минерала, названного лонсдейлитом в честь известного британского кристаллографа К. Лонсдейл [3]. Прошло более полувека с момента открытия, но дискуссии о возможности существования лонсдейлита, как самостоятельной фазы, идут и по сей день, а, следовательно, легитимность минерала тоже остается под вопросом.

Считается, что существует несколько структурных полиморфов гексагонального алмаза – 2Н, 4Н, 8Н, 12Н, 20Н [2, 3]. В природе толщина атомарных пакетов с гексагональным мотивом структуры достигает лишь первых нанометров, собственных обособлений лонсдейлит в продуктах ударного метаморфизма не образует. Более того, гексагональная упаковка находится в теснейшем когерентном срастании с кубической фазой. Согласно последним данным ультравысокоразрешающей просвечивающей

электронной микроскопии следует, что лонсдейлит не является дискретной фазой, а представляет собой нанокомпозит из разориентированных тесных срастаний кубического и гексагонального структурных мотивов алмаза и диафита [4]. Отсутствие обособленных частиц и фазовой границы лонсдейлита препятствует признанию его как самостоятельной фазы. Следовательно, лонсдейлит не может считаться минералом.

В то же время, современные теоретические исследования указывают на возможность получения гексагонального алмаза из графита при давлении 56-71 ГПа и температуре около 1200 °С, а также его устойчивое существование при нормальных условиях [5]. В связи с этим, учитывая неоднозначность интерпретации и уже сложившееся широкое использование термина «лонсдейлит», как правило, применяемое к природным объектам импактного происхождения, в случае обнаружения независимых обособлений гексагонального алмаза любого генезиса в природе ему следует присвоить собственное название. Исходя из результатов многочисленных современных прецизионных исследований, «лонсдейлит» следует исключить из списка минеральных видов.

[1] Bundy F. P., Kasper J. S. *J. Chem. Phys.*, 1967, 46, 1144–1149.

[2] Hanneman R.E., Strong H.M., Bundy F.P. *Science*, 1967, 155, 995–997.

[3] Frondel C., Marvin U.B. *Nature*, 1967, 214, 587–589.

[4] Nemeth P., Garvie L.A.J., Salzmann C.G. *Phil. Trans. R. Soc.* 2023 A 381.

[5] Грешняков В. А., Беленков Е. А. *ЖЭТФ*, 2017, 151(2), 310–321.

*Общие вопросы неорганической  
кристаллохимии и структурной  
минералогии / General questions on inorganic  
crystal chemistry and structural mineralogy*

# THE MODULAR CRYSTAL CHEMISTRY OF TUNNEL BISMUTH OXOCHLORIDES WITH THE PARALLEL CHANNELS FORMED BY OXOCENTERED TETRAHEDRA

Chernyatjeva A.P.<sup>1</sup>, Charkin D.O.<sup>1,2</sup>, Volkov S.N.<sup>1</sup>, Aksenov S.M.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> FRC Kola Science Centre RAS, aks.crys@gmail.com

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Moscow State University

<sup>3</sup> Geological Institute, FRC Kola Science Centre RAS

Many complex bismuth-oxide and lead-fluoride halides or chalcogenides can be characterized by the microporous positively-charged frameworks related to zeolite-like structure, formed by anion-centered  $[\text{OBi}_n]^{p+}$  or  $[\text{OPb}_4]^{q+}$  polyhedra [1]. These frameworks are characterized by the presence of wide channels and/or large cavities filled by negatively-charged guest anions. Such inversion between the charges of host structure and the guest is well-known for the compounds belong to the co-called “antizeolite” family [19,20].

Among bismuth compounds such frameworks are present in the crystal structures of  $\text{Bi}_4\text{O}_3(\text{BO}_3)_2$ ,  $\text{Bi}_5\text{O}_7\text{I}$ ,  $\text{Bi}_{14}\text{O}_{20}(\text{SO}_4)$ ,  $\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_6$ ,  $\text{Bi}_6\text{O}_7\text{FCl}_3$ , and  $\text{Bi}_{48}\text{O}_{59}\text{Cl}_{30}(\text{M}_5\text{Cl})$  ( $M = \text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ) [26], while for lead compounds the most complex framework is reported for the crystal structure of  $[\text{Pb}_{12}\text{F}_{16}][\text{Ta}_9\text{O}_{20}\text{F}_{13}]$ . Reduction of dimensionality of the anion-centered host structure with the preservation of the system of parallel channels forming 2D zeolite-related compounds has been previously found in  $\text{PbBi}_{17}\text{O}_{22}\text{Cl}_9$  and  $\text{Na}_2\text{Bi}_{12}\text{O}_{15}\text{Cl}_8$  wherein wide layers are structurally related to those in  $\text{Bi}_6\text{O}_7\text{FCl}_3$  and  $\text{Bi}_{48}\text{O}_{59}\text{Cl}_{30}(\text{M}_5\text{Cl})$  ( $M = \text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ), respectively.

Most of the tunnel bismuth/lead oxychlorides are characterized by the presence of the rather similar channels with the trigonal cross-section which topologies can be described by the general formula  $[4^{3n}6^3(3n+6)^{2/2}]$  where  $n = 3$  [2D-zeolite-related compounds  $\text{Bi}_{18}\text{O}_{22}\text{Cl}_{8.5}(\text{BO}_3)_{0.5}$ ,  $\text{Bi}_{18}\text{O}_{22}\text{Cl}_8\text{Se}$ , and  $\text{PbBi}_{17}\text{O}_{22}\text{Cl}_9$ ; “anti-zeolites”  $\text{Bi}_6\text{O}_7\text{FCl}_3$ ,  $\text{Bi}_{48}\text{O}_{59}\text{Cl}_{30}(\text{M}_5\text{Cl})$  ( $M = \text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ ) and  $M_2\text{Pb}_{11}\text{F}_{18}\text{X}_6$ , ( $M = \text{Na}$ ,  $\text{K}$ ;  $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ )],  $n = 5$  ( $\text{NaBi}_6\text{O}_{7.5}\text{Cl}_4$ ), and  $n = 7$  [ $\text{Bi}_{48}\text{O}_{59}\text{Cl}_{30}(\text{M}_5\text{Cl})$  ( $M = \text{Cu}$ ,  $\text{Ag}$ )]. Such relation indicates a polysomatic and modular aspect [2] of the crystal structures of bismuth/lead oxychlorides similar to that in the crystal structures of tunnel manganese oxides of tunnelite group [3]. Depending on the effective channel width they could be filled either by  $\text{Cl}^-$  anions or more complex anions with “salt-inclusion” structure.

*The topological analysis was financially supported by the Russian Science Foundation through Grant 20–77–10065-II.*

[1] Krivovichev S.V. et al. *Chem. Rev.*, 2013. 113. 6459–6535.

[2] Charkin D.O. et al. *J. Solid State Chem.* (in press)

[3] Liebau F. *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003. 58. 15–72.

# СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИРОДОПОДОБНЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФОСФАТОВ СО СТРУКТУРОЙ МОНАЦИТА

Айрбабамянц Ю.А.<sup>1</sup>, Михайловская З.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет; limon0521@mail.ru@mail.ru

<sup>2</sup> Институт геологии и геохимии им. ак. А.Н. Заварицкого УрО РАН; zozokina@mail.ru

## TITLE SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NATURE-LIKE MULTICOMPONENT PHOSPHATES WITH MONAZITE STRUCTURE

Airbabamyants Yu.A., Mikhaylovskaya Z.A.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Ural federal university; limon0521@mail.ru@mail.ru

<sup>2</sup> A.N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Br. of RAS; zozokina@mail.ru

Синтетические природоподобные ортофосфаты лантаноидов с общей формулой  $\text{LnPO}_4$  находят применение в различных областях, таких как покрытия емкостей для хранения ядерных отходов, твердотельные протонные проводники, теплоизоляционные материалы, люминофоры.  $\text{LnPO}_4$  кристаллизуются в двух структурных типах: монацит (пр. гр.  $P2_1/n$ ) ( $\text{Ln} = \text{La}, \dots, \text{Gd}$ ), и ксенотим ( $\text{Ln} = \text{Dy}, \dots, \text{Lu}$ ). Порошки монацитового типа могут быть получены несколькими синтетическими методами, одним из наиболее распространенных является метод соосаждения, заключающийся в медленном добавлении растворимого соединения лантаноида в реактив, содержащий раствор фосфата. Данный метод приводит к получению порошков высокой чистоты с большой удельной поверхностью. Настоящее исследование направлено на синтез многокомпонентных составов  $\text{LnPO}_4$  и сравнение их с однокомпонентными фосфатами.

Синтез индивидуальных и многокомпонентных составов  $\text{LnPO}_4$  ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{La}, \text{Dy}$ ) осуществлён методом соосаждения при различных значениях pH (1.4) раствора из нитрата лантаноида и раствора  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , с последующим ступенчатым отжигом в интервале температур 230-1100°C, с и без ультразвуковой обработкой осадка. Фазовый состав контролировался с помощью РФА. Установлено, что все образцы, кроме  $\text{DyPO}_4$  кристаллизуются в структуре монацита, наиболее чистый продукт получен при pH=2, без ультразвуковой обработки. Многокомпонентные составы типа  $\text{Ln}_{1,0,2}\text{Ln}_{2,0,2}\text{Ln}_{3,0,2}\text{Ln}_{4,0,2}\text{Ln}_{5,0,2}\text{PO}_4$  также имеют структуру монацита. Рассчитаны параметры элементарной ячейки, проведен денситометрически анализ. Снимки СЭМ показали равномерное распределение редкоземельных компонентов по образцу. Рамановская спектроскопия не выявила искажений решётки в ходе многокомпонентного замещения. ТГ-ТГА показал стабильность составов в диапазоне 30-1000 °C. Аттестованы фотолюминисцентные характеристики. Проведены измерения электропроводности, показан рост электропроводности многокомпонентных составов относительно индивидуальных фосфатов  $\text{LnPO}_4$ .

*Исследования выполнены в рамках Госзадания ИГГ УрО РАН, тема № 124020300057-6*

# ПРОМЫШЛЕННЫЙ СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ ПЕНТАЭРИТРИТА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КРИСТАЛЛ АНАЛИЗАТОРОВ

Александрова Д.Д.<sup>1</sup>, Семеньков В.С.<sup>2</sup> и Пьянкова Л.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Химик-технолог Лаборатории Кристаллов ООО «НПО СПЕКТРОН»;  
aleksandrova.d@spectronxray.ru

<sup>2</sup> Заведующий Лаборатории Кристаллов ООО «НПО СПЕКТРОН»;  
semenkov.v@spectronxray.ru

<sup>3</sup> Ведущий методист ООО «НПО СПЕКТРОН»; pyankova.l@spectronxray.ru

В последнее время промышленный синтез монокристаллов привлекает повышенное внимание из-за роста спроса на качественные кристаллы анализаторы. Так пентаэритрит  $C_5H_{12}O_4$  или РЕТ (002) широко применяется в качестве кристалла анализатора в рентгенооптической схеме WDXRF-спектрометров СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM. Он не является новым в семействе оптических монокристаллов, но его промышленный рост сопровождается различными трудностями, связанными с наличием примесей и деградацией химического реактива в растворе со временем [1,2].

Данная работа посвящена получению оптически прозрачных монокристаллов пентаэритрита промышленных размеров (до 70мм, вес 550г) с использованием маятникового метода роста. На рис.1а и 1б представлены синтезированный монокристалл пентаэритрита:

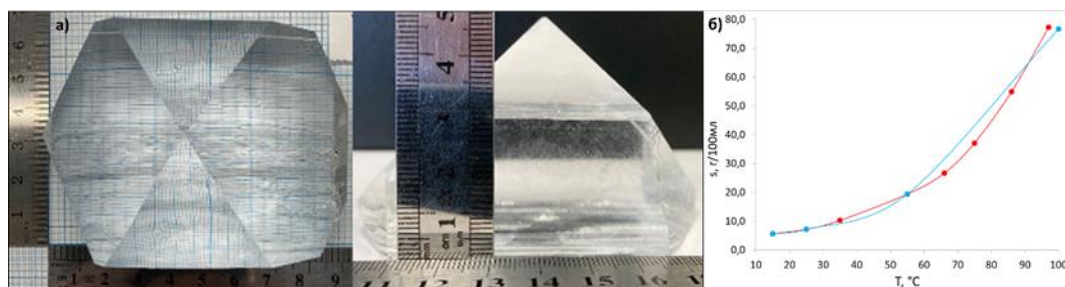


Рисунок 1. Монокристалл пентаэритрита (а); теоретическая (синяя) [2] и экспериментальная (красная) кривая растворимости пентаэритрита (б).

Figure 1. Synthesized pentaerythritol single crystal (a); theoretical (blue) [2] and experimental (red) pentaerythritol solubility line (b).

Использование маятникового метода роста с предварительно рассчитанной скоростью охлаждения раствора и двухступенчатая очистка от примесей дали близкий к идеалу габитус монокристалла (ограничение (101 и (100)). Результаты оптических исследований подтвердили влияние степени очистки и скорости охлаждения на кинетику роста и дефектообразования, что подтверждает возможность промышленного синтеза оптически прозрачных монокристаллов пентаэритрита маятниковым методом. Оценка качества базировалась на следующих критериях: близкая идеальная морфология, прозрачность монокристалла, отсутствие видимых примесей и дефектов.

[1] Бойко М.Е., Шарков М.Д. *Журн. технич. физ.*, 2015, том 85, вып. 11, 1–29.

[2] Кнуянца И.Л. *Большая Российская Энциклопедия*, 1992, Химическая энциклопедия, т.3, 462.

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ, ПОЛИМОРФИЗМ И ПРОВОДИМОСТЬ СОЕДИНЕНИЙ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $Ln_2WO_6$ ( $Ln = Nd, Sm, Yb$ )

Балдин Е.Д.<sup>1</sup>, Лысков Н.В.<sup>2,3</sup>, Рассулов В.А.<sup>4</sup>, Шляхтина А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова, РАН, Москва, Россия; baldin.ed16@physics.msu.ru; annashl@inbox.ru

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия; lyskov@icp.ac.ru

<sup>3</sup> Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва, Россия; lyskov@icp.ac.ru

<sup>4</sup> ФГБУ "ВИМС им. Н.М. Федоровского"; rassulov@mail.ru

Исследовано фазообразование вольфраматов неодима, самария и иттербия состава  $Ln_2WO_6$  ( $Ln = Nd, Sm, Yb$ ) из механически активированных оксидов в широком температурном интервале 25–1600 °С. Для  $Nd_2WO_6$  определены условия образования различных полиморфных модификаций: низкотемпературных ромбических ( $\beta$ - $Nd_2WO_6$  и  $\delta$ - $Nd_2WO_6$  ( $P2_12_12_1$  (№ 19))) и высокотемпературной моноклинной  $Nd_2WO_6$  (пр. гр.  $C12/c1$  (№ 15)). Хотя впервые стабилизированные в керамике  $\beta$ - $Nd_2WO_6$  и  $\delta$ - $Nd_2WO_6$  относятся к одной и той же пространственной группе ( $P2_12_12_1$  (№ 19)), их структуры и, соответственно, дифрактограммы, различны. Стабилизировать  $\delta$ - $Nd_2WO_6$  в чистом виде удалось, используя длительный изотермический отжиг при 900 °С до 100 ч. Кроме того, благодаря механической активации оксидов удалось получить этот же полиморф в метастабильном состоянии кратким отжигом при 1600 °С, 1 ч. Полиморфизм подтвержден измерением соотношения катионов Nd/W методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Соотношение катионов оказалось практически одинаковым и составило Nd/W = 2.17:1 после синтеза в интервале 900–1400 °С и 2.18:1 после синтеза при 1600 °С, 1 ч. Изучены оптические спектры для полиморфных модификаций  $Nd_2WO_6$ , которые продемонстрировали различие  $\delta$ - $Nd_2WO_6$  и моноклинного  $Nd_2WO_6$  в ближней ИК области. У обеих полиморфных модификаций вольфрамата неодима  $\delta$ - $Nd_2WO_6$  и моноклинного  $Nd_2WO_6$  обнаружена протонная проводимость с энергией активацией 1.05 и 1.06 эВ. Однако, для кальцийсодержащего твердого раствора  $(Nd_{1-x}Ca_x)_2WO_{6-\delta}$  ( $x = 0.01$ ), у которого общая проводимость возрастает по сравнению с недопированным моноклинным  $Nd_2WO_6$ , преобладает дырочная проводимость на воздухе.

Для  $Sm_2WO_6$  получить чистую модификацию  $\delta$ - $Sm_2WO_6$  не удалось. Длительный изотермический отжиг при 900 °С до 200 ч привел к образованию смеси  $\beta$ - $Sm_2WO_6$  и  $\delta$ - $Sm_2WO_6$  в соотношении 1:1. Высокотемпературная моноклинная модификация  $Sm_2WO_6$  (пр. гр.  $C12/c1$  (№ 15)) существует в интервале 1200–1600 °С, также, как и у  $Yb_2WO_6$ . Синтез твердых растворов  $(Yb_{1-x}Ca_x)_2WO_{6-\delta}$  ( $x = 0.05, 0.1$ ) при 1450–1600 °С, в отличие от  $Yb_2WO_6$ , привел к смещению состава из-за летучести  $WO_3$  и образованию многофазного материала с высоким содержанием  $Yb_{14}W_4O_{33}$ . Моноклинные  $Ln_2WO_6$  ( $Ln = Sm, Yb$ ) продемонстрировали электронную проводимость в температурном интервале 500–900 °С в сухом воздухе с энергией активации 1.72 и 1.51 эВ.

### *Благодарности*

Работа поддержана субсидией Минобрнауки, выделенной ФИЦ ХФ РАН на выполнение государственного задания по теме “Наноструктурированные системы нового поколения с уникальными функциональными свойствами” (регистрационный номер №122040500071-0). Измерения проводимости образцов выполнены в рамках темы государственного задания ФИЦ ПХФ и МХ РАН (номер государственной регистрации №124013000692-4).

## ВЛИЯНИЕ EDTA НА РОСТ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛА KDP

Вильченко С.А.<sup>1</sup>, Грибко В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ННГУ им. Н. И. Лобачевского, физический факультет, кафедра кристаллографии и экспериментальной физики, Нижний Новгород, Россия;

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр Институт прикладной физики Российской академии наук, Нижний Новгород,

### INFLUENCE OF EDTA ON GROWTH AND OPTICAL PROPERTIES OF KDP CRYSTAL

Vilchenko S.A.<sup>1</sup>, Gribko V.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>National research Lobachevsky state university of Nizhny Novgorod, faculty of physics, department of crystallography and experimental physics, Nizhny Novgorod, Russia;

<sup>2</sup> Federal research center institute of applied physics, Russian Academy of Sciences, Nizhny Novgorod, Russia.

Известно, что добавление комплексонов в ростовой раствор положительно сказывается на процессе роста кристаллов KDP [1]. В работе приводится исследование кинетики роста кристалла KDP и ряд его физических характеристик после добавления этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA) в раствор.

Для исследования были выбраны следующие концентрации примеси в растворе: 0, 0.001, 0.005, 0.015, 0.02, 0.025 и 0.035 мол. %, малость концентрации EDTA является следствием низкой степени растворимости в воде.

Исследование зависимостей скорости роста граней KDP от переохлаждения раствора показало, что добавление EDTA приводит к уменьшению ширины «мертвой зоны» при небольших переохлаждениях и увеличить скорость роста граней призмы и бипирамиды. Повторные исследования через 2 и 4 месяца показали сохранение значений ширины «мертвой зоны» и общего поведения кинетических кривых. Изучение отношения скоростей роста граней тетрагональной призмы и бипирамиды от переохлаждений показало, что при добавлении EDTA в концентрациях  $C = 0.03$  и  $0.035$  мол.% отношение скоростей роста граней находится в интервале 0.8-1.2. Данный интервал представляет наибольший интерес для изучения: он соответствует условию вырождения грани призмы при скоростном выращивании кристаллов методом профилированного заданным образом и ориентированного роста для выращивания буль кристаллов для изготовления преобразователей частоты первого типа.

Были выращены кристаллы KDP с добавлением EDTA 0.005, 0.025 и 0.035 мол.%. Размеры полученных кристаллов составили  $80 \times 80 \times 56$  мм<sup>3</sup>. Для кристалла с концентрацией EDTA = 0.005 мол.% была измерена величина порога пропускания – на длинах волн 200-1000 нм она увеличилась в пределах 5 % по сравнению с величиной порогового пропускания кристалла KDP, выращенного из раствора без EDTA. Была измерена величина порога лазерного разрушения – она составила  $25$  Дж/см<sup>2</sup> на длине волны 1064 нм. Рентгеноструктурный анализ показал, что EDTA не входит в структуру кристалла KDP.

[1] A. M. Dholariya and K. G. Raval Effect on Doping of EDTA on Structural, Optical and Mechanical Properties of KDP Crystal, 2021, Journal of Physics: Conference Series 1921 (2021) 012115



ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КИСЛОРОД-  
ПРОВОДЯЩИХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МОЛИБДАТОВ  $KLn_4Mo_3O_{15}F$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ )

Воронкова В.И.<sup>1</sup>, Орлова Е.И.<sup>1,2</sup>, Морхова Е.А.<sup>3</sup>, Харитонов Е.П.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия; voronk@polly.phys.msu.ru

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия; agarova@polly.phys.msu.ru

<sup>3</sup> Самарский государственный технический университет, г. Самара, Россия; eliztimofeeva@mail.ru

Редкоземельные соединения состава  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$  ( $Ln = La-Gd$ ) ( $\delta = 0-0.5$ ) [1] с кристаллической структурой типа флюорита, обладающие высокой (до  $10^{-2}$  См/см при  $700^\circ\text{C}$ ) смешанной кислород-ионной и электронной проводимостью [2], активно исследуются в качестве потенциальных электродных материалов для использования в среднетемпературных твердооксидных топливных элементах. Результатом замены редкоземельного катиона на щелочной элемент, литий или натрий, и кислорода на фтор в этих соединениях является их способность к поглощению влаги из газовой фазы и протонный перенос, что было показано в ряде исследований. Настоящая работа посвящена калий- и фторсодержащим соединениям семейства  $Ln_5Mo_3O_{16+\delta}$ , исследованию их термостабильности, полиморфизма, гигроскопических и электрохимических характеристик. Комбинированный теоретический анализ ионной проводимости соединений включает в себя геометрическо-топологический (GT) анализ, расчет энергии валентных усилий связи (BVSE) и метод теории функционала плотности (DFT).

Фторсодержащие редкоземельные молибдаты номинального состава  $K_xLn_{5-x}Mo_3O_{16-y}F_y$  ( $Ln = La, Pr, Nd$ ) успешно синтезированы методом твердофазного синтеза на воздухе. Подтверждено, что соединения изоструктурны флюоритоподобным кубическим (пр. гр.  $Pn-3n$ ) молибдатам  $Ln_5Mo_3O_{16}$ , что расширяет семейство этих материалов. Исследования образцов методом дифференциальной сканирующей калориметрии выявили в них термические аномалии в диапазоне  $719-784^\circ\text{C}$  эндотермические при нагревании и экзотермические при охлаждении, что свидетельствует о существовании в таких материалах обратимого фазового перехода первого рода. Теоретические расчеты проводимости калий- и фторсодержащих фаз показали, что энергия миграции ионов кислорода составляет менее 0,7 эВ, а квантово-химические расчеты оценили энергию образования кислородных вакансий не более 1,5 эВ. Данные BVSE подтвердили возможность миграции протонов. Значения общей проводимости, измеренные методом импедансной спектроскопии в сухом воздухе, составили  $\sim 10^{-3} - 10^{-2}$  См/см<sup>-1</sup>  $800^\circ\text{C}$ . Энергия активации незначительно уменьшается при измерении проводимости во влажном воздухе, что указывает на небольшой вклад протонных носителей заряда в общий транспорт. Измерения проводимости при различных парциальных давлениях кислорода подтвердили смешанную ионно-кислородную и электронную природу проводимости калий- и фторсодержащих фаз с преобладающим ионным вкладом в транспорт носителей заряда.

[1] Hubert P.H. *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1975, 3-4, 475-477.

[2] Tsai M., Greenblatt M., McCarroll W. H. *Chem. Mater.*, 1989, 1, 253–259.

МИНЕРАЛЫ-НОСИТЕЛИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СОВРЕМЕННЫХ  
ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕПОНИРОВАННЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ГОРОДА (НА ПРИМЕРЕ  
Г. ТЮМЕНЬ, ЕКАТЕРИНБУРГ И РОСТОВ-НА-ДОНУ)

Глухов В.С.<sup>1,2</sup>, Селезнев А.А.<sup>1,2</sup>, Малиновский Г.П.<sup>2</sup>, Ярмошенко И.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента  
России Б. Н. Ельцина;glukhov.v.s.work@gmail.com

<sup>2</sup> Институт промышленной экологии УрО РАН;iie@ecko.uran.ru

HEAVY METAL CARRIER MINERALS IN MODERN SURFACE DEPOSITED  
SEDIMENTS OF THE CITY (BY EXAMPLE: TYUMEN, EKATERINBURG, ROSTOV-  
ON-DON)

Glukhov V.S.<sup>1,2</sup>, Seleznev A.A.<sup>1,2</sup>, Malinovsky G.P.<sup>2</sup>, Yarmoshenko I.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ural Federal University named after the first President of Russia B.N. Yeltsin;  
glukhov.v.s.work@gmail.com

<sup>2</sup> Institute of Industrial Ecology, Ural Branch of the RAS; iie@ecko.uran.ru

Городские современные поверхностно-депонированные отложения (СПДО) представляют собой смесь частиц пылевой и песчаной фракции природного и техногенного происхождения. Минеральный состав СПДО представлен минералами горных пород территории. Являясь геохимическим барьером в городской среде (ГС), СПДО накапливают в себе тяжелые металлы (ТМ). Высокая мобильность дисперсных минеральных агрегатов СПДО, обусловленная агентами переноса, а именно сильным ветром, представляет угрозу загрязнения окружающей среды ТМ [1]. Цель данного исследования заключалась в выявлении минералов-носителей (МН)ТМ СПДО в ГС. Были поставлены следующие задачи: определить вещественный состав проб СПДО; построить корреляционные матрицы (КМ) между элементами и минералами проб; выявить минералы, коррелирующие с большим количеством ТМ СПДО. Объектом исследования являются пробы СПДО фракции от 2 до 10 мкм городов Ростов-на-Дону, Тюмень и Екатеринбург, отобранные в жилых зонах городов в теплый сезон года и прошедшие пробоподготовку [1]. В исследовании были использованы методы масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS), рентгенофазовый анализ (РФА) и статистический анализ. Минеральный состав проб был определен методом РФА. Элементный состав проб был определен методом ICP-MS. Построение КМ между элементами и минералами проб для каждого из 3 городов, показало, что минералы группы гидрослюды и хлоритов имеют большее количество значимых связей ( $p < 0,05$ ;  $R > 0,5$ ) с ТМ. В пробах СПДО хлориты и гидрослюды коррелируют с такими элементами как V, Co, Ni, Mo, Cd, Sn, Sb, Cu, Zn, Pb. Предположительно минералы группы хлоритов и гидрослюды являются МН ТМ в СПДО. Полученный результат необходимо подтвердить исследованием минералов методом сканирующей электронной микроскопии в сочетании с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (СЭМ-ЭДС).

[1] Seleznev A.A., Yarmoshenko I.V. Malinovsky G.P. Urban geochemical changes and pollution with potentially harmful elements in seven Russian cities. Sci Rep 10. 1668 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41598-020-584344>

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА АДПИНАТОУРАНИЛАТА КАЛЬЦИЯ

Гнедов А.А.<sup>1</sup>, Григорьев М.С.<sup>2</sup> и Пушкин Д.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Самарский университет; gnedov.1996@mail.ru

<sup>2</sup> Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук; grigoriev@ipc.rssi.ru.

## CRYSTAL STRUCTURE OF CALCIUM ADIPINATOURANYLATE

Gnedov A.A.<sup>1</sup>, Grigoriev M.S.<sup>2</sup> and Pushkin D.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Samara University; gnedov.1996@mail.ru

<sup>2</sup> The Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS; grigoriev@ipc.rssi.ru.

Впервые был осуществлен синтез и проведено ИК спектроскопическое и рентгеноструктурное исследование нового комплекса адипинатоуранилата кальция состава  $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Соединение было получено гидротермальным методом. Структура полученных кристаллов установлена методом рентгеноструктурного анализа. Соединение кристаллизуется в триклинной сингонии, пр. гр.  $P\bar{1}$ ,  $Z = 1$ ,  $R = 0.0642$ .

Координационным полиэдром единственного кристаллографического сорта атомов урана является пентагональная бипирамида состава  $\text{UO}_7$ , аксиальные позиции которой заняты атомами кислорода катиона уранила. Экваториальная плоскость бипирамиды образована пятью атомами кислорода, предоставляемые четырьмя адипинат-анионами. Адипинат-анион проявляет тип координации  $Q^{21}$  и  $B^2$ . Здесь и далее обозначение типов координации дано с [1]. Координационным полиэдром атомов кальция являются октаэдр состава  $\text{CaO}_6$ . Следует отметить, что в образовании кислородного окружения помимо четырех адипинат-анионов участвуют две молекулы воды. Урансодержание группировки в структуре  $\text{Ca}[(\text{UO}_2)_2(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  объединены в бесконечные слои, которым соответствует кристаллохимическая формула  $A_2(Q^{21})_2B^2$ , где  $A = \text{UO}_2^{2+}$ ,  $Q^{21}$  и  $B^2 = \text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4^{2-}$ . Полиэдры Вороного-Дирихле атомов урана представляют собой пентагональные призмы объемом  $9.2 \text{ \AA}^3$ , что согласуется со средним значением  $9.2(2) \text{ \AA}^3$ , рассчитанным для атомов  $\text{U(VI)}$  в составе координационных полиэдров  $\text{UO}_n$  [2].

Проведено ИК спектроскопическое исследование полученного соединения. В спектре присутствуют полосы поглощения, отвечающие группам ( $\text{UO}_2^{2+}$ ), ( $\text{COO}^-$ ), ( $-\text{CH}_2-$ ), ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Используя бэджероподобное уравнение [3] на основании частот колебаний  $\nu_3$  уранильной группировки были рассчитаны межатомные расстояния  $d(\text{U}=\text{O})$ , которые хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа ( $1.761 \text{ \AA}$  и  $1.766 \text{ \AA}$  соответственно).

[1] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. *Acta Crystallogr.*, 2009, B65(1), 45–53.

[2] Serezhkin V.N., Savchenkov A.V., Pushkin D.V., Serezhkina L.B. *App. Sol. St. Chem.*, 2018, 2, 2–16.

[3] Сережкин В.Н., Сережкина Л.Б. *Журн. неорган. химии*, 1984, 29(6), 1529–1532.

# КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ПОТЕНЦИАЛЬНО НОВОГО МИНЕРАЛА – ВЫСОКОЦИНКОВОГО И НИЗКОМАГНИЕВОГО АНАЛОГА РИНМАНИТА

Гридчина В.М.<sup>1</sup>, Расцветаева Р.К.<sup>1\*</sup>, Варламов Д.А.<sup>2,3</sup>, Чуканов Н.В.<sup>3</sup>

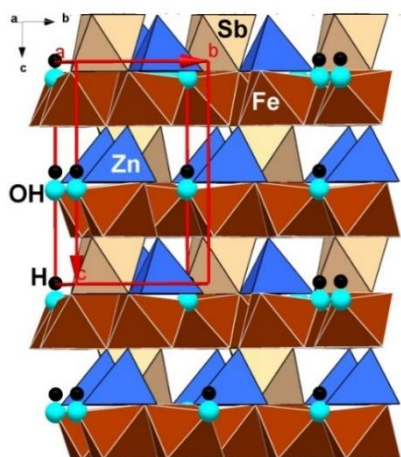
<sup>1</sup>НИЦ «Курчатовский институт», \*E-mail: [rast.crys@gmail.com](mailto:rast.crys@gmail.com)

<sup>2</sup>Институт экспериментальной минералогии РАН, 142432 Черногловка,

<sup>3</sup>ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черногловка

Методами электроннозондового и рентгеноструктурного анализа, ИК- и рамановской спектроскопии изучен потенциально новый минерал из Пелагонийского массива Республики Северная Македония. Минерал найден в метаморфизованных породах так называемой «смешанной серии» (Mixed Series) близ Нежилова и представляет собой структурный аналог ринманита  $Zn_2Sb_2Mg_2Fe_4O_{14}(OH)_2$  [1], обогащенный Zn и с низким содержанием Mg.

Дифракционный эксперимент из 29666 отражений получен от монокристалла 0.2 мм в поперечнике на дифрактометре Xcalibur EOS S2, (MoK $\alpha$ - radiation) при 293 К. Параметры гексагональной ячейки:  $a = 5.9720(1)$ ,  $c = 9.3578(1)$  Å,  $V = 289.031(8)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 1$ , пр.гр.  $R\bar{6}_3mc$ . Структура уточнена методом полноматричного МНК на основе модели ринманита [1] до  $R=1.96\%$ ,  $1443 I>3s(I)$  ( $R_{\text{ср}} = 3.96\%$ ) в гармоническом приближении параметров смещения атомов в программе [2]. Атомы водорода локализованы геометрически. Основные особенности состава и структуры исследованного минерала отражены в его кристаллохимической формуле ( $Z = 1$ ), которая находится в хорошем соответствии с эмпирической:  $M^3Zn_2 M^2 [Sb_{1.94}Ti_{0.06}]^{M1}[(Fe_{4.5}Al_{0.36}) (Zn_{0.63}Mg_{0.33}Mn_{0.06}) Ti_{0.12}] O_{14.77} (OH)_{1.23}$ , где квадратными скобками выделен состав  $M1 - M3$  модулей. Установленное распределение катионов подтверждается локальным балансом зарядов, а валентность железа +3 подтверждена рентгеновским спектром. Упрощенная формула минерала имеет вид ( $Z = 1$ ):  $Zn_2Sb_2(Fe^{3+}_5Zn) O_{15}(OH)$ . Изученный минерал изоструктурен ринманиту и ноланиту ( $V^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Ti$ )<sub>10</sub>O<sub>14</sub> (OH)<sub>2</sub> [3]. Структура этих минералов образована слоями двух



типов (рис.). Шпинелевые  $M1$ -слои состоят из реберносвязанных октаэдров  $Fe^{3+}$ , Al и ряда двухвалентных элементов. Эти слои чередуются с гетерополиэдрическими ноланитовыми слоями из тетраэдров Zn, объединяющих своими вершинами Sb-октаэдры. Расстояния  $M1-O=1.953(2)-2.102(1)$  Å,  $M2-O=1.968(1)-1.980(1)$  Å,  $M3-O=1.977(4)-1.980(1)$  Å. Главное отличие изученного минерала от ринманита в том, что атомы Zn заполняют не только тетраэдры, но и входят в  $M1$ -октаэдр вместо Mg. Уникальный состав Zn аналога ринманита дает основание считать его потенциально новым минеральным видом.

Рис. Общий вид структуры Zn аналога ринманита

## Литература

- [1] Holtstam D., Gatedal K., Söderberg K., Norrestam R. // Can. Mineral. 2001. **39**. 1675-1683. [2] Petříček, V, Dušek, M, Palatinus, L Institute of Physics, Praha, Czech Republic. 2006. [3] Gatehouse, B.M., Gray, I.E., Nickel, E.H. // American Mineralogist, 1983. **68**. 833–839.

## НОВЫЕ ПРИРОДОПОДОБНЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ КРАСНОГО СВЕЧЕНИЯ

Дейнеко Д.В.<sup>1,2</sup>, Лазорьяк Б.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова; *deynekomsu@gmail.com*

<sup>2</sup> Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, Кольский научный центр РАН; *d.deineko@ksc.ru*

## NEW NATURE-LIKE PHOSPHORS WITH RED EMISSION

Deyneko D.V.<sup>1,2</sup> and Lazoryak B.I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Chemistry Department, Lomonosov Moscow State University; *deynekomsu@gmail.com*

<sup>2</sup> Laboratory of Arctic mineralogy and materials, Kola Science Center, RAS,  
*d.deineko@ksc.ru*

Концепция природоподобия [1] активно распространяется на отрасли естественных наук, особенно, при создании новых материалов. Так как значительная часть жизни человека в современном мире проходит в среде искусственного освещения, то природоподобные технологии как никогда важны в отрасли LED. Улучшение результирующего спектра LED-устройств, приближение их световых характеристик эталонным являются наиболее важными и неотложными проблемами, и ставят задачи по продолжению поиска новых люминофоров.

В настоящем исследовании были изучены люминофоры структурного семейства стронциовитлокиста  $\text{Sr}_9\text{Mg}(\text{PO}_4)_6(\text{HPO}_4)$  [1] с общей формулой  $\text{Sr}_8\text{M}_{1-x}\text{Mn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7$  где  $\text{M} = \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ . Синтез проводился в восстановительной атмосфере для предотвращения окисления ионов  $\text{Mn}^{2+}$ . Согласно данным РФА, образуется непрерывная серия твердых растворов  $\text{Sr}_8\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7$ . Фосфаты  $\text{Sr}_8\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{La}(\text{PO}_4)_7$  относятся к структурному типу стронциовитлокиста, согласно данным генерации второй оптической гармоники пространственная группа была определена как центросимметричная. Уточнение кристаллических структур методом Ритвельда проведено на основе стартовой модели  $\text{Sr}_9\text{Fe}(\text{PO}_4)_7$  с пространственной группой  $R\text{-}3m$ . Ионы  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  полностью заселяют наименьшую октаэдрическую позицию M5, находящуюся на оси  $c$ . Крупные катионы  $\text{Sr}^{2+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.26 \text{ \AA}$ ) и  $\text{La}^{3+}$  ( $r_{\text{VIII}} = 1.18 \text{ \AA}$ ) совместно занимают позиции M1 и M2 кристаллической структуры. Компенсация заряда при гетеровалентном замещении происходит за счет формирования вакансии в позиции M4 на оси  $c$ , неполная заселенность структурообразующих позиций не встречается в люминофорах на основе фосфатов.

Изучены люминесцентные свойства, и показано отсутствие окислительных процессов при синтезе, так как дополнительных полос излучения, соответствующих ионам  $\text{Mn}^{4+}$  не зарегистрировано. Образцы обладают стабильной люминесценцией в красно-оранжевой области. Наибольшей интенсивностью фотолюминесценции обладает образец с  $x = 0.5$ .

*Благодарности*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 23-73-10007.

[1] Ковальчук М.В. и др. *Вестник РАН*, 2019, **89**, 455

[2] Britvin, S.N. et al. *The Canadian Mineralogist*, 1991, **29**, 87.

## ПРИРОДНЫЕ СЛОИСТЫЕ ДВОЙНЫЕ ГИДРОКСИДЫ С ДИОКТАЭДРИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ

Житова Е.С.<sup>1</sup>, Золотарев А.А. мл.<sup>1,2</sup>, Пеков И.В.<sup>3</sup>, Кривовичев С.В.<sup>2,4</sup>, Сийдра О.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский;  
zhitova\_es@mail.ru

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

<sup>3</sup> Московский государственный университет им М.В. Ломоносова, Москва

<sup>4</sup> ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты

## NATURAL LAYERED DOUBLE HYDROXIDES WITH GIBBSITE-BASED SHEETS

Zhitova E.S.<sup>1</sup>, Zolotarev A.A. jr.<sup>1,2</sup>, Pekov I.V.<sup>3</sup>, Krivovichev S.V.<sup>2,4</sup>, Siidra O.I.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky

<sup>2</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg

<sup>3</sup> Moscow State University, Moscow

<sup>4</sup> Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity

Минералы надгруппы гидроталькита – природные представители семейства слоистых двойных гидроксидов (СДГ). Это название отражает присутствие двух катионов различного заряда (в большинстве случаев двух- и трёхвалентных, в отдельных случаях одно- и трёхвалентных), слоистый тип кристаллической структуры и гидроксильную группу в качестве основного анионного радикала. До 2019 года надгруппа гидроталькита включала только минералы со структурами, в основе которых лежат триоктаэдрические (или бруситоподобные) слои. Ситуация изменилась с описанием и структурной характеристикой двух новых Li-Al минералов: дрицита  $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (пр. гр.  $P6_3/mcm$ ) с Верхнекамского месторождения (Пермский край) [1] и акоповаита  $\text{Li}_2\text{Al}_4(\text{OH})_{12}(\text{CO}_3)(\text{H}_2\text{O})_3$  (пр. гр.  $C2/m$ ) из литиеносных пегматитов Туркестанского хребта, Кыргызстан [2]. Особенностью кристаллических структур дрицита и акоповаита является то, что их алюмогидроксидные слои диоктаэдрические, (т.е. гиббситоподобные), при этом октаэдрические пустоты, которые вакантны в гиббсите, у данных минералов заняты катионами  $\text{Li}^+$ . Открытие дрицита и акоповаита существенно расширяет современные представления о природных СДГ, показывает возможность образования вакансий в октаэдрических слоях и указывает на их структурную общность с минералами группы халькоалюмита. В докладе будут рассмотрены структурные особенности Li-Al СДГ в сравнении с другими СДГ минералами, а также вопросы политипии и номенклатуры.

*Исследование выполнено за счет гранта РФФИ № 23-77-10036 и с использованием оборудования Научного Парка СПбГУ (РЦ «РДМИ» и «Геомодель»).*

[1] Zhitova E.S., Pekov I.V., Chaikovskiy I.I., Chirkova E.P., Yapaskurt V.O., Bychkova Ya.V., Belakovskiy D.I., Chukanov N.V., Zubkova N.V., Krivovichev S.V., Bocharov V.N. *Minerals*, 2019, 9, 492.

[2] Karpenko V.Yu., Zhitova E.S., Pautov L.A., Agakhanov A.A., Siidra O.I., Krzhizhanovskaya M.G., Rassulov V.A., Bocharov V.N. *Mineralogical Magazine*, 2020, 84, 301-311.

## МИНЕРАЛОГИЯ ПОРОД ДОКЕМБРИЙСКОГО ФУНДАМЕНТА В ОБЛАСТИ ЛАЕТОЛИ, ТАНЗАНИЯ

**Зайцев А.Н., Лесовая С.Н., Зайцева О.А., Почекутова К.С., Перова Е.Н.,  
Платонова Н.В., Власенко Н.С.**

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия,  
a.zaitsev@spbu.ru

В области Лаетоли, располагающейся в юго-западной части Кратерного нагорья (Танзания), вулканические породы (4.4-2.0 млн лет) представлены разнообразными по механизму образования туфами и отдельными лавовыми потоками базальтов, которые залегают на разнообразных горных породах Танзанийского кратона.

Среди туфов преобладающими являются вторичные эоловые туфы, которые слагают основную часть отложений известных как нижние и верхние туфы Лаетолил, и нижние и верхние туфы Ндоланья. Основными минералами эоловых туфов являются аутигенные минералы (кальцит, смектикт (предположительно монтмориллонит), возможно каолин и цеолиты), суммарно, их содержание достигает 80%. Остальной объем туфов сложен разнообразными силикатами (пироксен, гранат, титанит и др.) и оксидами (магнетит, перовскит, ильменит).

В работе Р. Хейя [1] отмечается, что в составе эоловых туфов верхних отложений Лаетолил присутствуют и минералы из выветрелых пород докембрийского фундамента, однако без указания конкретных минералов.

Породы фундамента, ~ 2.7 млрд лет, обнажаются в восточной части области Лаетоли [2]. Петрографическое, рентгеновское и электронно-микроскопическое изучение полированных шлифов и порошковых проб показало, что породы фундамента представлены гранитами, гранито-гнейсами, зелеными сланцами и амфиболитами. Основными минералами этих пород являются кварц, калиевый полевой шпат, плагиоклаз (альбит – олигоклаз – андезин – лабрадор, в зависимости от конкретной горной породы), биотит и роговая обманка (ряд феррогорнблендит-магнезиогорнблендит). В подчиненном количестве присутствуют альмандин (в амфиболитах и гранито-гнейсах), эпидот, цоизит, хлорит, титанит, ильменит и циркон (за исключением зеленых сланцев).

Несомненно, часть из перечисленных минералов будет устойчива при выветривании горных пород и их переносе на относительно небольшое расстояние (до 15 км), и мы можем ожидать присутствие ксеногенного кварца, плагиоклаза, титанита и циркона в эоловых туфах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 24-27-00035. Исследования проведены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель».*

[1] Hay, R.L., 1978. Melilitite-carbonatite tuffs in the Laetoli beds of Tanzania. Contrib. Mineral. Petrol. 67, 357–367.

[2] Pickering, R., 1964. Endulen. Tanzania Geological Survey Quarter Degree Sheet 52.

## ГОРЕЛЫЕ ОТВАЛЫ ЧЕЛЯБИНСКОГО УГОЛЬНОГО БАСЕЙНА КАК ИСТОЧНИК НОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Золотарев А.А. мл.<sup>1</sup>, Авдонцева М.С.<sup>1</sup>, Кривовичев С.В.<sup>1,2</sup>, Сокол Э.В.<sup>3</sup>, Житова  
Е.С.<sup>1,4</sup> Золотарев А.А.<sup>1</sup>, Власенко Н.С.<sup>1</sup>, Рассомахин М.А.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург;  
a.zolotarev@spbu.ru

<sup>2</sup> ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты

<sup>3</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

<sup>4</sup> Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский

<sup>5</sup> Южно-Уральский ФНЦ минералогии и геоэкологии УрО РАН, Миасс

## BURNED DUMPS OF THE CHELYABINSK COAL BASIN AS A SOURCE OF NEW COMPOUNDS

Zolotarev A.A. jr.<sup>1</sup>, Avdontceva M.S.<sup>1</sup>, Krivovichev S.V.<sup>1,2</sup>, Sokol E.V.<sup>3</sup>, Zhitova E.S.<sup>1,4</sup>,  
Zolotarev A.A.<sup>1</sup>, Vlasenko N.S.<sup>1</sup>, Rassomakhin M.A.<sup>5</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg; a.zolotarev@spbu.ru

<sup>2</sup> Kola Science Center, Russian Academy of Sciences, Apatity

<sup>3</sup> V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, Novosibirsk

<sup>4</sup> Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky

<sup>5</sup> South Urals Federal Research Center of Mineralogy and Geoecology of UB RAS, Miass

Горелые отвалы Челябинского угольного бассейна (ЧУБ) являются важным объектом техногенной минерализации благодаря широкому разнообразию обнаруженных там минералоподобных фаз и уникальности условий их образования. Суммарно было описано более 240 минералоподобных техногенных фаз, около 50 из которых являлись уникальными на момент описания [1]. В докладе будет сделан обзор минералоподобных соединений, впервые описанных в пределах горелых отвалов ЧУБ. В том числе будут представлены новые данные исследования минералоподобной фазы "овчинниковита",  $\text{Ca}_4\text{Fe}^{2+}_3\text{Fe}^{3+}_2\text{O}_6\text{S}_4$  - уникального оксисульфида кальция и железа [2]. В отличие от синтетических соединений, оксисульфидные минералы, содержащие анионы  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{S}^{2-}$ , крайне редки из-за очень специфического и ограниченного диапазона окислительно-восстановительных условий, т.к. окислительная среда способствует образованию сульфатов, а восстановительная - сульфидов. В докладе также будет рассмотрена взаимосвязь "овчинниковита" с известными синтетическими оксисульфидами Fe и Ca.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00147, <https://rscf.ru/project/23-27-00147/>. Исследования проведены с использованием оборудования РЦ «РДМИ» и «Геомодель» Научного парка СПбГУ.*

[1] Чесноков Б.В., Щербакова Е.П., Нишанбаев Т.П. Минералы горелых отвалов Челябинского угольного бассейна. *УрО РАН: Миасс*, 2008, 139.

[2] Чесноков Б.В., Баженова Л.Ф., Бушмакин А.Ф., Вилисов В.А., Крецер Ю.Л., Нишанбаев Т.П. *Уральский мин. сборник*. 1993, 1, 3-25.



КРИСТАЛЛОХИМИЯ СЛОЖНЫХ ХЛОРФТОАРСЕНАТОВ: НОВЫЕ МИНЕРАЛЫ  
АКСЕЛИТ И ПОЛИАРСИТ

Зубкова Н.В.<sup>1</sup>, Пеков И.В.<sup>1</sup>, Житова Е.С.<sup>2</sup> и Пушчаровский Д.Ю.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Геологический факультет МГУ; n.v.zubkova@gmail.com

<sup>2</sup> Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН; zhitova\_es@mail.ru

CRYSTAL CHEMISTRY OF COMPLEX Cl-F-ARSENATES: NEW MINERALS  
AXELITE AND POLYARSITE

Zubkova N.V.<sup>1</sup>, Pekov I.V.<sup>1</sup>, Zhitova E.S.<sup>2</sup> and Pushcharovsky D.Yu.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Geology, Moscow State University; n.v.zubkova@gmail.com

<sup>2</sup> Institute of Volcanology and Seismology, FEB RAS; zhitova\_es@mail.ru

Two new minerals axelite  $\text{Na}_{14}\text{Cu}_7(\text{AsO}_4)_8\text{F}_2\text{Cl}_2$  and polyarsite  $\text{Na}_7\text{CaMgCu}_2(\text{AsO}_4)_4\text{F}_2\text{Cl}$  were found in the Arsenatnaya fumarole, Tolbachik volcano, Kamchatka, Russia. Both minerals represent novel structure types. Axelite [ $P4bm$ ,  $a$  14.5957(2),  $c$  8.34370(18) Å,  $V$  1777.51(6) Å<sup>3</sup>] contains heteropolyhedral chains built by clusters of  $\text{CuO}_4\text{Cl}$  square pyramids connected with  $\text{AsO}_4$  tetrahedra; adjacent chains are connected *via* O vertices of  $\text{AsO}_4$  tetrahedra with  $\text{CuO}_4\text{Cl}$  pyramids to form a pseudo-framework with F anions and Na cations located in the channels (Figs. a,b). Axelite is remotely related to lavendulan-like compounds. The structure of polyarsite [ $I2/m$ ,  $a$  8.4323(4),  $b$  10.0974(4),  $c$  10.7099(6) Å,  $\beta$  90.822(4)°,  $V$  911.79(8) Å<sup>3</sup>] is based on the heteropolyhedral layers formed by  $\text{CuO}_4\text{Cl}$  tetragonal pyramids,  $\text{AsO}_4$  tetrahedra and  $\text{MgO}_4\text{F}_2$  octahedra; adjacent Cu-Mg-As-O-F-Cl layers are linked *via*  $\text{CaO}_8$  cubes to form a pseudo-framework hosting Na cations in cavities (Figs. c,d).

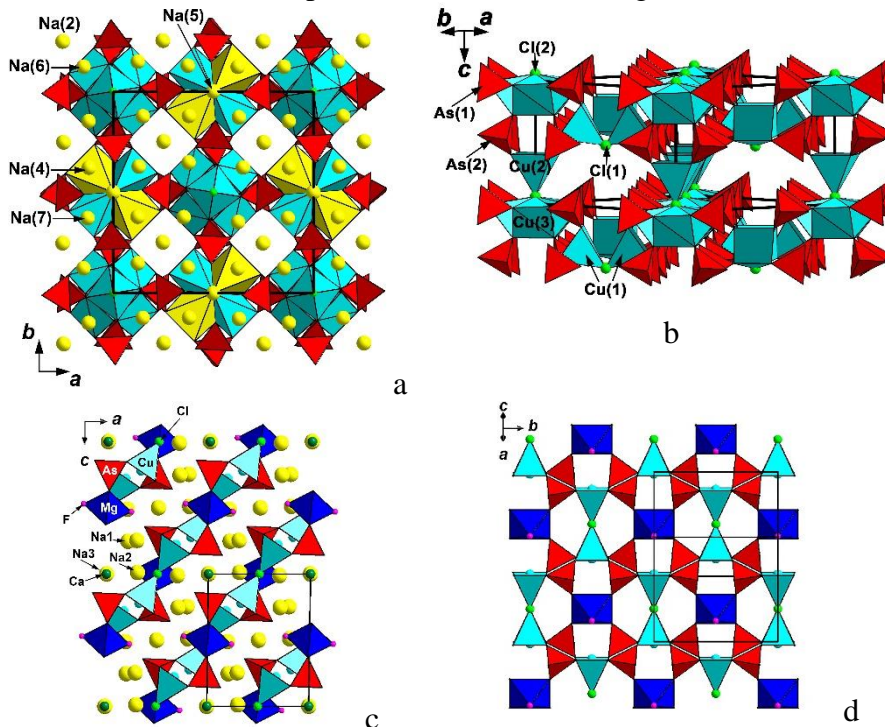


Figure. The crystal structures of axelite (a) and polyarsite (c) and heteropolyhedral units in them (b,d).

Рисунок. Структуры акселита (a) и полиарсита (c) и гетерополиэдрические мотивы в них (b,d).

## ИЗУЧЕНИЕ ИЗОМОРФНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ В ВАНАДИНИТЕ

Карпов А.О.<sup>1,2</sup>, Агаханов А.А.<sup>2</sup> и Пеков И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Геологический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова; karpovao@my.msu.ru

<sup>2</sup> Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана РАН

## STUDY OF ISOMORPHOUS SUBSTITUTIONS IN VANADINITE

Karpov A.O.<sup>1,2</sup>, Agakhanov A.A.<sup>2</sup> and Pekov I.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Geology, Moscow State University; karpovao@my.msu.ru

<sup>2</sup> Fersman Mineralogical Museum of Russian Academy of Sciences

Ванадинит, член группы апатита с формулой  $Pb_5[VO_4]_3Cl$  – наиболее распространённый в природе ванадат, открытый ещё в 1801 г. Несмотря на это, до настоящего времени опубликовано не так много его химических анализов, и данных о том, в каких количествах в ванадинит входят P, As, Ca, F, (OH) и  $(CO_3)$  как изоморфные примеси, недостаточно. Последнюю обобщающую работу по ванадиниту опубликовала минералог Ленинградского университета Е.Ф. Чирва в 1936 г [1].

Нами изучена коллекция из ста образцов ванадинита из 17 местонахождений и проанализирован весь доступный литературный материал по его химическому составу. Сопоставление трёх сотен литературных и 380 наших анализов этого минерала позволило сделать следующие выводы. Большинство образцов ванадинита имеет состав, близкий к идеализированной формуле  $Pb_5[VO_4]_3Cl$ . Богатые фосфором и/или мышьяком (содержащие более 0.5 атома P или As на приведённую выше формулу) разновидности ванадинита в природе редки. Ванадинит образует изоморфные ряды с изоструктурными пироморфитом (от  $V_{3.00}P_{0.00}$  до  $P_{1.50}V_{1.50}$ ) и миметизитом (от  $V_{3.00}As_{0.00}$  до  $As_{2.15}V_{0.85}$ ). Неполный (по данным на сегодня) изоморфизм между V, As и P отличает эту природную систему от синтетической, где установлена полная смесимость между соединениями  $Pb_5[T^{5+}O_4]_3Cl$  ( $T^{5+} = P, As, V$ ) при температурах от 25 до 1000°C [2]. Наши данные показали, что «эндлихит», представления о существовании которого базировались лишь на двух химических анализах XIX века [3] – это реально существующая, но очень редкая в природе химическая разновидность ванадинита или миметизита, по составу отвечающая средней части изоморфного ряда между ними. Нами «эндлихит» обнаружен в образцах из Pure Potential mine (Аризона, США) и M Fouati (Республика Конго).

Примесь кальция в ванадините обычно пренебрежимо мала. В изученных нами образцах она не превышает 0.2 а.ф. Ca. Содержание прочих (кроме Pb, Ca, V, P, As, O и Cl) химических элементов с атомным номером выше 8, в т.ч. фтора, в наших образцах ниже порога обнаружения при электронно-зондовом анализе. По данным ИК-спектроскопии, изученные образцы ванадинита не содержат анионов  $(OH)^-$ ,  $(CO_3)^{2-}$  или молекул  $H_2O$ .

[1] Чирва Е.Ф. Ванадинит. М.–Л.: АН СССР. 1936. 36 с.

[2] Solecka U., Bajda T., Topolska J., Zelek-Pogudz S., Manecki M. *Spectrochim. Acta A*, 2018, 190, 96–103.

[3] Genth F.A., vom Rath G. *Proc. Am. Philos. Soc.*, 1885, 22(120), 363-375.

# СТАТИСТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГЕОХИМИЧЕСКИХ ДАННЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД ОКРУЖЕНИЯ КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

**Ковальчук Н.С., Шумилова Т.Г.**

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; e-mail: kovalchuk@geo.komisc.ru

## STATISTICAL ANALYSIS OF GEOCHEMICAL DATA OF CARBONACEOUS ROCKS FROM AREA OF KARA ASTROBLEM

Kovalchuk N. S., Shumilova T. G.

IG Komi SC UB RAS, Syktyvkar; e-mail: kovalchuk@geo.komisc.ru

Известно, что в крупных астроблемах происходит интенсивная постимпактная гидротермальная переработка вмещающих пород, которая может стимулировать мобилизацию, переотложение и концентрирование рудного вещества. В связи с этим, для детализации геохимической специфики и установления возможного постимпактного гидротермального воздействия с участием вещества астероида нами проведен анализ микрокомпонентного состава осадочных пород мишени с применением статистической обработки данных ИСП-МС и содержания  $C_{org}$  методами многомерной статистики – *корреляционным, факторным и иерархическим кластерным анализами*.

В углеродсодержащих породах окружения Карской астроблемы установлена сильная корреляционная связь между элементами Cu, Zn, Sr, Y, HREE и U, которая указывает на генетическую связь рудных и редкоземельных минералов. Ni, Co, Zn и Cr находятся в сильной корреляционной связи между собой и концентрируются в рудных минералах. Элементы Mo, Tl и V имеют генетическую связь с аквагенным органическим веществом. Данные факторного анализа свидетельствуют о привносе редких компонентов (Cs, Rb, Th, Nb, Ta, Sn, Be, Sc и Pb) в связи с постимпактной гидротермальной деятельностью. Установлено, что в зоне развития зювитов углеродсодержащие породы характеризуются более высокими содержаниями Ni и Co по отношению к породам исходного субстрата на удалении от борта астроблемы.

В результате выявлена геохимическая специфика компонентов, в целом свидетельствующая о привносе в породы мишени рудных и редкоземельных элементов, вероятно, связанного с постимпактной гидротермальной деятельностью с возможной мобилизацией, переотложением и концентрированием вещества. Анализ содержаний Ni, Co и Cr указывает на частичное обогащение космическим веществом пород мишени ближайшего окружения кратера, находящихся в области интенсивного ударного дробления, дезинтегрирования и гидротермальной минерализации.

[1] Импактные кратеры на рубеже мезозоя и кайнозоя (Отв. редактор В. Л. Масайтис). Л.: Наука, 1990. 185 с.

[2] Ковальчук Н. С., Шумилова Т. Г., Светов С. А. Особенности углеродсодержащих пород окружения Карской астроблемы: статистический анализ геохимических данных // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Геология*. 2023. № 3. С. 82–99.

## ПРИНЦИП МИНИМУМА ИНФОРМАЦИИ ДЛЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР

**Кривовичев С.В.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле, СПбГУ, Санкт-Петербург;  
s.krivovichev@spbu.ru

<sup>2</sup> ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты; s.krivovichev@ksc.ru

## THE PRINCIPLE OF MINIMAL INFORMATION FOR CRYSTAL STRUCTURES

Krivovichev S.V.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Crystallography, Institute of Earth Sciences, SPbSU, St. Petersburg;  
s.krivovichev@spbu.ru

<sup>2</sup> FRC Kola Science Center of Russian Academy of Sciences, Apatity; s.krivovichev@ksc.ru

Вопрос об экономичности устройства кристаллических структур возник еще на самой первой стадии развития рентгеноструктурного анализа, о чем свидетельствует классическая статья Лайнуса Полинга о принципах строения ионных кристаллов [1]. Так пятое правило Полинга (или правило парсимонии) говорит о том, что число существенно различных типов компонентов в кристалле стремится к минимуму. Заметим, что это правило в формулировке Полинга касается главным образом ближнего порядка (числа различных типов окружения атома в кристалле). Однако, например, в политипах локальная координация всех атомов одинакова и структуры различаются друг от друга только дальним порядком. По сути дела правило парсимонии говорит о том, что в разрезе локальных конфигураций кристаллическая структура стремится быть как можно проще, имея как можно меньшую степень разнообразия своих структурных элементов. Предложенные нами информационные меры сложности кристаллических структур [2] дают возможность количественно оценить простоту той или иной конфигурации, причем симметрия выступает как одно из средств природы в экономии информации.

Анализ модулярных кристаллических структур минералов и неорганических соединений [3], а также трехмерных сеток в металлорганических каркасах и других соединениях [4] показывает, что наиболее простые с информационной точки зрения топологии являются наиболее распространенными, что не исключает возможности возникновения сложных структур. Вместе с тем, минералы с весьма сложными структурами достаточно редки, тогда как большинство порообразующих минералов относится к классу структурно простых.

[1] Pauling L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1929, 51, 1010-1026.

[2] Krivovichev S.V. Topological complexity of crystal structures: quantitative approach. *Acta Crystallogr.*, 2012, A68, 393–398.

[3] Krivovichev S.V. The Principle of Maximal Simplicity for Modular Inorganic Crystal Structures. *Crystals*, 2021, 11, 1472.

[4] Krivovichev S.V. Which nets are the most common? Reticular chemistry and information entropy. *CrystEngComm*, 2024, 26, 1245–1251.

# ХИМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ АЛУНОГЕНА $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ С ТЕРМАЛЬНЫХ ПОЛЕЙ КАМЧАТКИ

Купчиненко А.Н.<sup>1</sup>, Житова Е.С.<sup>1</sup>, Шевелева Р.М.<sup>2</sup>, Нуждаев А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН, Петропавловск-Камчатский;  
kupchasta@yandex.ru

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

## CHEMICAL AND STRUCTURAL FEATURES OF ALUNOGEN, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$ , FROM KAMCHATKA GEOTHERMAL FIELDS

Kupchinenko A.N.<sup>1</sup>, Zhitova E.S.<sup>1</sup>, Sheveleva R.M.<sup>2</sup>, Nuzhdaev A.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Volcanology and Seismology FEB RAS, Petropavlovsk-Kamchatsky

<sup>2</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg

Алуноген  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$  образуется в виде выцветов в обстановках техногенного кислотного выщелачивания, в низкотемпературных fumarольных или псевдоfumarольных наземных системах. Он широко распространен на Камчатке, где встречается в ассоциации с магнезиокопиапитом, феррикопиапитом, кокимбитом, галотрихитом и гипсом. Впервые проведено структурное исследование алуногена из поствулканических обстановок. Алуноген кристаллизуется в пространственной группе  $P-1$ ,  $a = 7.4194(3)$ ,  $b = 26.9763(9)$ ,  $c = 6.0549(2)$  Å,  $\alpha = 90.043(3)$ ,  $\beta = 97.703(3)$ ,  $\gamma = 91.673(3)^\circ$ ,  $V = 1200.41(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$  [1]. Кристаллическая структура состоит из изолированных тетраэдров  $\text{SO}_4$ , октаэдров  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$ , соединенных водородными связями. Химическая формула алуногена с Верхне-Кошелевского термального поля включает меньше молекул воды «цеолитового типа»  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 15.8\text{H}_2\text{O}$  по сравнению с идеальной формулой. Исследование химического состава алуногена показывает незначительное содержание Fe в анализах алуногена, но поскольку он обнаружен в тесной ассоциации с сульфатами железа, то вопрос о вхождении железа в качестве примеси дискуссионный. При этом структурное исследование показало отсутствие изоморфных замещений в составе алуногена (в том числе в позиции Al), несмотря на богатую железом среду кристаллизации минерала. Аналогичные результаты с «чистой» позицией (без примесей) алюминия были получены при более ранних структурных уточнениях алуногена из других генетических обстановок. Интересно, что среди многочисленных образцов выцветов, образующихся в разных температурных условиях, рентгенофазовым анализом диагностируется алуноген, при этом мета-алуноген  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  на данный момент не был диагностирован.

*Исследование выполнено за счет гранта РФФ № 22-77-10036 и с использованием оборудования СПбГУ РЦ «РДМИ» и «Геомодель».*

[1] Zhitova E.S., Sheveleva R.M., Zolotarev A.A., Nuzhdaev A.A. *Crystals*, 2023, 13, 963.

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{O}_{11}\text{I}_4$

Михайлова В.В.<sup>1</sup>, Сийдра О.И.<sup>1</sup>, Чаркин Д.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт наук о Земле, кафедра кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный университет; st087361@student.spbu.ru, o.siidra@spbu.ru

<sup>2</sup> Химический факультет, кафедра неорганической химии, Московский государственный университет

## SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURE OF $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{O}_{11}\text{I}_4$

Mikhaylova V.V.<sup>1</sup>, Siidra O.I.<sup>1</sup>, Charkin D.O.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Crystallography, Institute of Earth Sciences, Saint-Petersburg State University; st087361@student.spbu.ru, o.siidra@spbu.ru

<sup>2</sup> Faculty of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Moscow State University

Новый оксид свинца и сурьмы  $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{O}_{11}\text{I}_4$  был получен методом высокотемпературного синтеза.  $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{O}_{11}\text{I}_4$  кристаллизуется в моноклинной сингонии:  $I2/m$ ,  $a = 11.4366(4)$ ,  $b = 5.7090(2)$ ,  $c = 17.7087(7)$  Å,  $\beta = 107.624(4)^\circ$ ,  $V = 1101.96(7)$  Å<sup>3</sup>,  $R1 = 0.020$ . В структуре нового соединения, относящегося к новому структурному типу, тригональные пирамиды  $\text{SbO}_3$  объединяются в ленты, показанные на рисунке 1. Полиэдры  $\text{PbO}_3$  также образуют цепочки, но производные от двойных цепочек  $[\text{Pb}_3\text{O}_2]^{2+}$  в структуре минерала мандипита  $\text{Pb}_3\text{O}_2\text{Cl}_2$ . Схожее строение имеют также цепочки в структуре арсенита хлорида свинца  $\text{Pb}_2(\text{AsO}_2\text{OH})\text{Cl}_2$ . Анионы йода обеспечивают объединение сложных комплексов  $[\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{O}_{11}]^{4+}$  в трехмерный каркас в кристаллической структуре  $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{O}_{11}\text{I}_4$ .

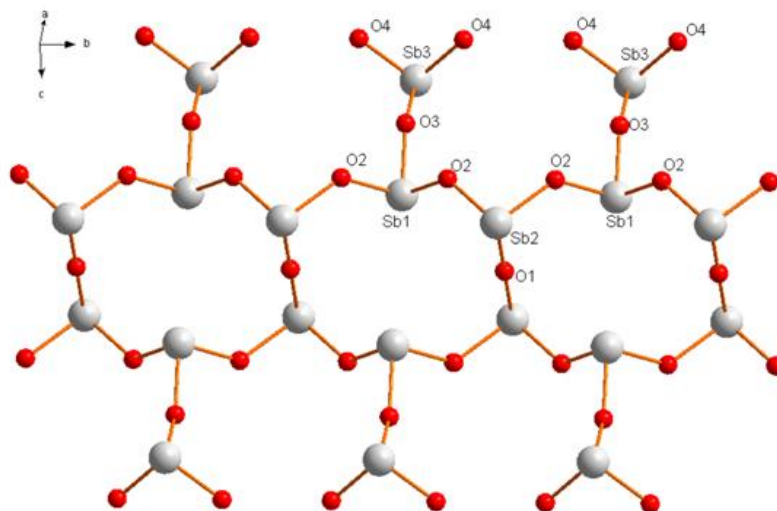


Рис. 1. Общая проекция ленточных комплексов сурьмы в структуре  $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{O}_{11}\text{I}_4$

Fig 1. Antimony oxide chains in the structure of  $\text{Pb}_4\text{Sb}_6\text{O}_{11}\text{I}_4$

Работа выполнена на оборудовании ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

## АНАЛИТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЯЖУЩИХ И КЛАДОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В АЛБАНСКИХ (КАВКАЗКОЙ) ЦЕРКВЯХ КАРАБАХА (АЗЕРБАЙДЖАН)

**Мобили Р.Б.**

Бакинский государственный университет; argomobili@ Rambler.ru

Основным приоритетом исследования является изучение горных пород, минеральных изделий, установление роли минералов применяющиеся для изготовления каменных орудий, рецептура вяжущих материалов, обработки каменного материала, источники сырья и т.д. В исследовании археологической минералогии полезны также изучения архитектурных памятников Албании (Кавказской) Карабаха, с применением комплексных физико-химических методов, с всесторонним изучением минерального состава строительных материалов и вяжущих растворов. Вяжущие и строительные (кладочные) материалы являются индикатором в определении возраста исторических памятников. Наиболее научный интерес также представляет ряд Албанских церквей (Агоглан, Худавенг, Ганзасар, Туг, Чинарлы, Талыш, и др.) на освобожденных землях Карабаха. Древние мастера в основном использовали кладочные материалы как известняки, травертины, песчаники, а также булыжники из близлежащих речных отложений. Вопрос в том, что на сегодня невозможно повторить минеральный состав и рецептуру материнского раствора при реставрационных работ, как по возрасту, так и по времени [1,15]. Петроглифы также известны в этих памятниках, где темный слой слегка нарушался путем работы с молотком, в результате чего на поверхности выступают более яркие и свежие участки материнской породы, что дает полную информацию возраста рисунок (надписи) и ее подделки (фальсификации).

Аналитически установлено, что при изготовлении кладочных растворов албанских церквей, монастырских комплексов и часовен использован кладочный раствор известкового состава, которая в результате длительного твердения превращается в карбонат кальция. Строительные растворы подобного известкового состава были использованы мастерами того периода в мощных пластах христианского наследия Албанской апостольской церкви. Минеральный состав таких кладочных растворов в основном состоит из кальцита, с незначительным количеством глинистых минералов и кварца с использованием полевых шпатов в качестве заполнителя [2,101].

Кладочные (строительные) растворы, то есть вяжущие материалы изготавливались из известняка или же из травертина, где в начале обжига известняк разлагается на углекислый газ –  $\text{CO}_2$  и негашеную известь –  $\text{CaO}$ . Последняя затем гасится водой с образованием  $\text{Ca(OH)}_2$ . При высыхании тестообразная гашенная известь реагирует с атмосферным  $\text{CO}_2$ , образуя  $\text{CaCO}_3$  строительного раствора. Эта реакция является очень важным для  $^{14}\text{C}$  - метода датирования, поскольку в строительный раствор при этом попадает современный ему углерод. В строительном растворе, произведенном таким образом, весь неорганический углерод состоит из атмосферного  $\text{CO}_2$ . После затвердевания раствора никакого обмена с углеродом атмосферы не происходит, время строительства такого здания можно определить по степени уменьшения ее в результате распада количества  $^{14}\text{C}$  в строительном растворе (погрешность 30-40 лет). Диффузия кальция из вяжущего раствора в кирпич или же в другой строительный материал может наблюдаться в виде своеобразного фронта.

Таким образом, представляет подходящий метод определения возраста каменной или кирпичной кладки. Для датирования новообразованного  $\text{CaCO}_3$ , в строительном растворе можно использовать, хотя до сих пор это не применялось, методы ТЛ (термолюминесценция) и ЭСР (электронный спиновый резонанс). В целом эти методы и полученные значения вполне пригодны для использования и определения возраста, в особенности если исходные материалы для обжига нагревались в древние времена до температуры более  $300^{\circ}\text{C}$  [2,103].

Следует отметить, что эти методы нашли широкое применение у историков, археологов и реставраторов в датировке сакральных памятников. Существенный прогресс в развитии исследования датировки и анализа кладочных растворов Албанских памятников Карабаха станет возможным и не позволит делать скороспелых выводов, что резко уменьшит погрешность результатов. Чтобы понять, настолько широки возможности этих методов в датировке возраста Албанских памятников, приведем пример искажения исторических наследий Карабаха во время оккупации, что внесет в ясность в элементах фальсификации.

#### Литература:

- [1] Г. А. Вагнер. *Научные методы датирования в геологии, археологии и истории. Перевод с английского М. П. Горадецкого и др.*, 2016, Изд-во «Техносфера», 2006. - 576с.
- [2] К.Г. Рагимов, М.И. Чирагов, Р.Б. Мобили. *Минеральный состав кладочных растворов древних Албанских церквей и храмов Азербайджана и кристаллохимический механизм затвердения известковистых растворов. Материалы XVIII Международного совещания по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов, 13-15.X. 2014, Екатеринбург, Изд-во ЕГУ. 2014, с.100-103.*



# СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОПОДОБНЫХ УРАНИЛ-СУЛЬФАТОВ

**Олендер Л.А., Сийдра О.И.**

Институт наук о Земле, Кафедра кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация;  
leoniid.olender@mail.ru; o.siidra@spbu.ru

## SYNTHESIS AND CRYSTAL CHEMICAL FEATURES OF URANYL SULFATES Olender L.A., Siidra O.I.

Institute of Geosciences, Department of Crystallography, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia; leoniid.olender@mail.ru; o.siidra@spbu.ru

Месторождение Блю Лизард (Blue Lizard), штат Юта, США известно очень богатым разнообразием вторичной урановой минерализации [1]. Более 20 новых уранил-сульфатов было открыто здесь за последние несколько десятилетий. Для большинства из этих минералов не известно синтетических аналогов.

Для постановки экспериментов по кристаллизации уранил сульфатов были отобраны образцы песчаников Саблинской свиты в Ленинградской области на р. Тосно. Образцы кварцевых песчаников отличаются зернистостью, пористостью, составом цемента и содержанием примесных минералов. Образцы песчаников были герметично установлены в стеклянные ёмкости. Уранил-сульфатные растворы с pH = 1 медленно просачивались через образцы песчаников на протяжении 28 месяцев. Песчаники после эксперимента исследованы методами растровой электронной микроскопии, РФА. В порах песчаников и на поверхности были выявлены разнообразные кристаллы уранил-сульфатных соединений, многие из которых оказались аналогами минералов. Помимо этого, растворы, просочившиеся через песчаники, были разлиты в часовые стекла для кристаллизации фаз методом изотермического испарения.

Методом монокристалльного РСА уточнены кристаллические структуры следующих соединений:  $(\text{Na}_4\Box_2)[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})]_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  - структурного аналога либбита;  $\text{Na}_5(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3(\text{SO}_3\text{OH})(\text{H}_2\text{O})$  - структурного аналога мейссерита;  $(\text{H}_3\text{O}, \text{Na})(\text{H}_3\text{O}, \text{Na})\text{Na}_4[(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_5] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  - структурного аналога псевдомейссерита;  $\text{Na}_2[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2](\text{H}_2\text{O})_3$  - нового соединения, относящегося к новому структурному типу;  $\text{Na}_3(\text{H}_3\text{O})(\text{UO}_2)_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_8$  - также новому соединению;  $(\text{Mg}, \text{Fe})[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})](\text{H}_2\text{O})_8$  - структурному аналогу ритвельдита;  $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  - структурному аналогу шумвайта.

В докладе будут рассмотрены структурные особенности полученных соединений, а также выявленные особенности при кристаллизации уранил-сульфатных фаз в выполненных модельных экспериментах.

*Благодарим ресурсные центры «Рентгенодифракционные методы исследования», «Микроскопии и микроанализа» и «Геомодель» за помощь в выполнении исследований.*

[1] Kampf A.R., Olds T.A., Plášil J., Nash B.P., Marty J. *Min. Mag.* 2023, 87, 767-772.

СИНТЕЗ СОДАЛИТО-И КАНКРИНИТОПОДОБНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ СО  
СМЕШАННЫМ АНИОННЫМ (Cl, I, Br, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S) И КАТИОННЫМ (Na, K, Ca)  
СОСТАВОМ И ИХ СВОЙСТВА

Потехина Н.В.<sup>1</sup>, Шендрик Р.Ю.<sup>1,2</sup>, Чуканов Н.В.<sup>1,3</sup>, Япаскurt О.В.<sup>1</sup> и Пеков И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Геологический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; [estel58@yandex.ru](mailto:estel58@yandex.ru), [igorpekov@mail.ru](mailto:igorpekov@mail.ru), [yvo72@geol.msu.ru](mailto:yvo72@geol.msu.ru)

<sup>2</sup> Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, Иркутск; [roshen@yandex.ru](mailto:roshen@yandex.ru)

<sup>3</sup> ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черногoловка; [nikchukanov@yandex.ru](mailto:nikchukanov@yandex.ru)

SYNTHESIS OF SODALITE- AND CANCRINITE-TYPE ALUMINOSILICATES WITH  
MIXED ANIONIC (Cl, I, Br, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S<sub>4</sub>, S) AND CATIONIC (Na, K, Ca) COMPOSITION  
AND THEIR PROPERTIES

Potekhina N.V.<sup>1</sup>, Shendrik R.Yu.<sup>1,2</sup>, Chukanov N.V.<sup>1,3</sup>, Yapaskurt O.V.<sup>1</sup> and Pekov I.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University; [estel58@yandex.ru](mailto:estel58@yandex.ru),  
[igorpekov@mail.ru](mailto:igorpekov@mail.ru), [yvo72@geol.msu.ru](mailto:yvo72@geol.msu.ru)

<sup>2</sup> Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences,  
Irkutsk; [roshen@yandex.ru](mailto:roshen@yandex.ru)

<sup>3</sup> Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,  
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka; [nikchukanov@yandex.ru](mailto:nikchukanov@yandex.ru)

Проведён синтез содалито- и канкринитоподобных алюмосиликатов с использованием солей KI, KBr, CaCl<sub>2</sub>, NaCl, Na<sub>2</sub>S·8H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве источника анионов и катионов и метакаолина в низкотемпературных (170-230 °C) гидротермальных условиях. Показано, что основным структурообразующим фактором в данных условиях является геометрия внекаркасного аниона. В экспериментах с галогенидами (Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> и Br<sup>-</sup>) при смешанном катионном составе (K, Na, Ca), образуются алюмосиликаты со структурным типом содалита, (пр. гр. *P-43n*). Добавление Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к образованию канкринитоподобного соединения (*P6<sub>3</sub>*) или смеси канкринито- и содалитоподобного, что обусловлено влиянием аниона [S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]<sup>2-</sup> с особым направлением. Для содалитоподобных соединений со смешанными галоген-анионами при температурах выше 1083 К характерно частичное разложение с образованием нефелиновой фазы, причем Ca-содержащие соединения разлагаются при более высокой температуре. При возбуждении энергиями ниже 6 эВ при комнатной температуре люминесценция не наблюдается. Охлаждение в интервале от 200 К до 90 К приводит к возрастанию интенсивности фотолюминесценции, а облучение при температуре 77 К приводит к окрашиванию образцов в голубоватый цвет. Люминесценция связана с экситоноподобными возбуждениями вблизи аниона галогена, а высокоэнергетическую полосу в спектре свечения можно соотнести с эксимерной люминесценцией (Hal)-центров.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-17-00006, <https://rscf.ru/project/22-17-00006>.*

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ САПОЖНИКОВИТА  $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$  И ЕГО  
СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА

Потехина Н.В.<sup>1</sup>, Горелова Л.А.<sup>2</sup>, Чуканов Н.В.<sup>1,3</sup>, Верещагин О.С.<sup>2</sup> и Пеков И.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Геологический факультет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова; [estel58@yandex.ru](mailto:estel58@yandex.ru), [igorpekov@mail.ru](mailto:igorpekov@mail.ru)

<sup>2</sup> Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет; [l.gorelova@spbu.ru](mailto:l.gorelova@spbu.ru); [o.vereshchagin@spbu.ru](mailto:o.vereshchagin@spbu.ru)

<sup>3</sup> ФИЦ проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка; [nikchukanov@yandex.ru](mailto:nikchukanov@yandex.ru)

THERMAL BEHAVIOR OF SAPOZHNIKOVITE,  $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$ , AND ITS  
SYNTHETIC ANALOGUE

Potekhina N.V.<sup>1</sup>, Gorelova L.A.<sup>2</sup>, Chukanov N.V.<sup>1,3</sup>, Vereshchagin O.S.<sup>2</sup> and Pekov I.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University; [estel58@yandex.ru](mailto:estel58@yandex.ru),  
[igorpekov@mail.ru](mailto:igorpekov@mail.ru)

<sup>2</sup>Institute of Earth Sciences, St Petersburg State University; [l.gorelova@spbu.ru](mailto:l.gorelova@spbu.ru);  
[o.vereshchagin@spbu.ru](mailto:o.vereshchagin@spbu.ru)

<sup>3</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry,  
Russian Academy of Sciences, Chernogolovka; [nikchukanov@yandex.ru](mailto:nikchukanov@yandex.ru)

Для сапожниковита  $\text{Na}_8(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$ , минерала группы содалита, содержащего уникальную группировку  $\text{HS}^-$  впервые получены данные *in-situ* монокристалльного рентгеноструктурного анализа в диапазоне температур 300–1273 К. Детальный кристаллохимический анализ и расчёт коэффициентов термического расширения показали, что для данного минерала свойственны: обратимый фазовый переход  $P\bar{4}3n \leftrightarrow Pm\bar{3}n$  при 1223 К, резкое увеличение линейного коэффициента термического расширения при 1173 К, неупругое поведение алюмосиликатного каркаса при снятии температурной нагрузки. Данные КР-спектроскопии сапожниковита в диапазоне 300–1273 К показали, что для минерала характерно частичное превращение внекаркасного аниона  $\text{HS}^-$ , протекающее по реакциям:  $6\text{HS}^- \rightarrow \text{S}_3^{\bullet-} + 3\text{H}_2\text{S}$  (газ) и  $2\text{HS}^- - 2e \rightarrow \text{S}_2^{2-} + 2\text{H}^+$ . После охлаждения анион  $\text{HS}^-$  снова возникает в содалитовой полости. В отличие от сапожниковита, его синтетический аналог, который впервые получен в ходе настоящей работы методом низкотемпературного гидротермального синтеза с использованием смеси метакаолина и соли  $\text{Na}_2\text{S} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в растворе  $\text{NaOH}$ , претерпевает необратимое превращение аниона  $\text{HS}^-$  при температурном воздействии по реакциям:  $2\text{HS}^- + 2.5\text{O}_2$  (газ)  $\rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 0.25\text{S}_4 + \text{H}_2\text{O}$  (газ) и  $2\text{HS}^- + 3.5\text{O}_2$  (газ)  $\rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_2$  (газ) +  $\text{H}_2\text{O}$  (газ). Такое поведение может быть связано с большей реакционной способностью тонкодисперсного (порошкообразного) синтетического аналога сапожниковита по сравнению с минералом. В ходе нагрева оранжевая люминесценция сапожниковита, проявляющаяся в лучах коротковолнового УФ излучения ( $\lambda = 245$  нм), стабильна вплоть до температуры 1073 К. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ 22-17-00006, <https://rscf.ru/project/22-17-00006>.

# ВЫЯВЛЕНИЕ ПЛОТНЫХ АТОМНЫХ СЕТОК В КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУРАХ МЕТОДОМ КЛАСТЕРНОГО АНАЛИЗА

Ращенко С.В.

ИГМ СО РАН; rashchenko@igm.nsc.ru

Представление кристаллических структур в виде плотных атомных сеток, сложенных атомами/ионами одного типа с заполнением межсеточного пространства атомами/ионами другого типа хорошо известно на многочисленных примерах структур, плотные атомные сетки в которых воспроизводят геометрию плотнейших упаковок. Если при этом не ограничивать конфигурацию сеток простейшей  $3^6$  и перейти к регулярным, полурегулярным и производным сеткам [1], указанный подход становится применим для описания весьма широкого круга структур, многие из которых не имеют удобного представления в классическом формализме координационных полиэдров [2].

Ранее в качестве инструмента для выделения в структуре (или в её катионной/анионной подрешётке) наиболее плотноупакованных атомных сеток рассматривался главным образом гармонический анализ [3], в простейшем приближении предполагающий поиск узлов обратной решётки с максимальными структурными факторами. Будучи в целом эффективным, такой подход всё же имеет как минимум два недостатка:

1. В сложных структурах, где в период  $d_{hkl}$  попадает несколько плотных атомных сеток, расположенных на неодинаковом расстоянии друг от друга, происходит занижение структурного фактора  $F_{hkl}$  (а также кратных ему), из-за чего соответствующие сетки могут быть пропущены при поиске

2. В случае, когда не все позиции структуры/подрешётки ложатся в одну плотную сетку, описанный подход не даёт информации о «выпадающих» позициях

В качестве альтернативного алгоритма поиска плотных атомных сеток в кристаллических структурах предлагается кластеризация позиций в структуре/подрешётке методом одиночной связи («ближайшего соседа») с использованием в качестве расстояния между парой позиций (включая симметрически эквивалентные) минимального расстояния между их проекциями на вектор  $d_{hkl}$ . Полученные таким образом кластеры-сетки могут быть сравнены с использованием метрики «эффективной ретикулярной плотности»  $\sigma_{\text{eff}} = (1 - w \cdot N / [d \cdot (M - 1)]) \cdot M \cdot d / V$ , где  $N$  и  $M$  — количество позиций (включая симметрически эквивалентные) в элементарной ячейке и кластере, соответственно;  $w$  — «толщина» кластера (сумма  $M - 1$  минимальных расстояний в нём), а  $d$  и  $V$  — межплоскостное расстояние и объём элементарной ячейки, соответственно.

Описанный алгоритм программно реализован на языке Python в авторской библиотеке `crystchemlib`, в том числе в опциях графического интерфейса и автоматизированной работы с массивами `cif`-файлов из баз данных.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-77-10047.*

[1] O’Keeffe M., Hyde B.G. *Philos. Trans. R. Soc. A*, 1980, 295(1417), 553–618.

[2] O’Keeffe M., Hyde B.G. *Structure & Bonding*, 1985, 61, 77–144.

[3] Громилов С.А., Быкова Е.А., Борисов С.В. *Кристаллография*, 2011, 56(6), 1013–1018.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ПОРОШКОВОЕ И МОНОКРИСТАЛЬНОЕ  
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АНАЛОГА ШАМВЕЙИТА,  
 $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Самаркина Н.К., Корняков И.В., Гуржий В.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, Кафедра  
кристаллографии; st087390@student.spbu.ru, ikornyakov@mail.ru,  
vladislav.gurzhiy@spbu.ru

HIGH-TEMPERATURE POWDER AND SINGLE-CRYSTAL X-RAY DIFFRACTION  
STUDY OF AN ANALOG OF SHUMWAYITE,  $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
Samarkina N.K., Korniyakov I.V., Gurzhiy V.V.

St. Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Department of Crystallography;  
st087390@student.spbu.ru, ikornyakov@mail.ru, vladislav.gurzhiy@spbu.ru

Целью работы являлось изучение термического поведения синтетического аналога минерала шамвейита,  $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  с помощью порошковой (PXRD) и монокристалльной рентгеновской дифракции (SCXRD), и дальнейшее сравнение дифракционных данных. На Рис. 1 представлена кристаллическая структура и расположение фигур термического расширения относительно структуры. Отчётливо видно, что тепловое расширение кристаллической структуры наименьшее в направлении  $[100]$ , а наибольшее – по  $[010]$ , что связано с большей прочностью связей вдоль уранил сульфатных цепей, чем водородных связей между ними.

Также, важно отметить, что для коэффициентов теплового расширения, полученных в результате анализов PXRD и SCXRD, наблюдается очень хорошая сходимость, что является значимым результатом, поскольку демонстрирует возможность замены термического анализа с помощью порошковой дифракции на анализ с использованием рентгеновской дифракции на монокристаллах (SCXRD).

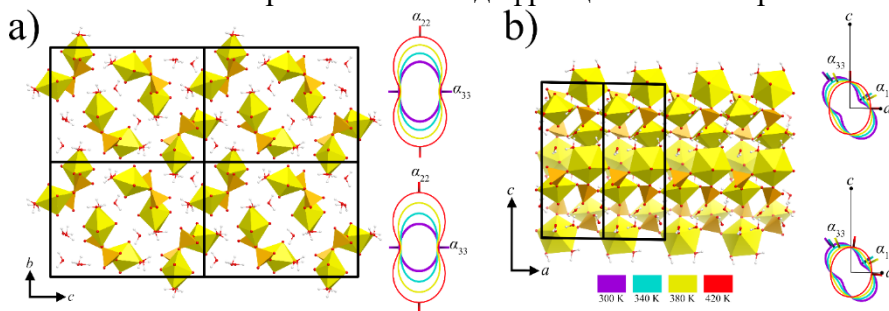


Рисунок 1. Кристаллическая структура шамвейита и соответствующее расположение фигур тензора термического расширения для SCXRD (выше) и SCXRD (ниже)

Figure 1. Crystal structure of shumwayite and the respective arrangement of the figures of thermal expansion coefficients for SCXRD (above) and SCXRD (below)

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант 23-17-00080).*

[1] Kampf, A. R., Plášil, J., Kasatkin, A. V., Marty, J., Šejka, J., & Lapčák, L. Shumwayite,  $[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , a new uranyl sulfate mineral from Red Canyon, San Juan County, Utah, USA. *Mineralogical Magazine*, 2017, 81(2), 273–285.

## КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АЛЮМОЛИТИЕВЫХ СЛЮД ИЗ РЕДКОМЕТАЛЬНЫХ ГРАНИТНЫХ ПЕГМАТИТОВ АРАСУАИ (БРАЗИЛИЯ)

Семенова Т.Ф.<sup>1</sup>, Лемешко А.Б.<sup>1</sup>, Золотарев А.А. мл.<sup>1</sup>, Соколов П.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9; t.semenova@spbu.ru (С.Т.Ф.); a.lemeshko@spbu.ru (Л.А.А.); a.zolotarev@spbu.ru (З.А.А.);

<sup>2</sup> ООО «Соколов», 197136 Россия, Санкт-Петербург, Гатчинская ул., 11, литер а, пом. 7; pavel.sokolov@gemstone.ru (С.П.Б.)

## CRYSTALLOCHEMICAL STUDIES OF ALUMINOLITHIUM MICAS FROM RARE-METAL GRANITE PEGMATITES OF ARASUAI (BRAZIL)

Semenova T.F.<sup>1</sup>, Lemeshko A.A.<sup>1</sup>, Zolotarev A.A.<sup>1</sup> and Sokolov P.B.<sup>2</sup>;

<sup>1</sup> Saint-Petersburg State University, Universitetskaya nab. 7/9, St. Petersburg 199034, Russia; t.semenova@spbu.ru (S.T.F.); a.lemeshko@spbu.ru (L.A.A.); a.zolotarev@spbu.ru (Z.A.A.);

<sup>2</sup> SOKOLOV Co., Ltd., Gatchinskaya Str., 11/A, 7N, 197136 St. Petersburg, Russia; pavel.sokolov@gemstone.ru (S.P.B.)

Проведено исследование алюмолитиевых слюд из редкометальных гранитных пегматитов месторождения Petsch в районе города Aracui City, северо-восточной части штата Minas Gerais, Brazil. Изученные слюды дают непрерывный ряд составов от мусковита до почти предельного лепидолита, относящегося к ряду полилитионит – трилитионит. Наиболее высокое содержание лития установлено в слюдах из внешней зоны слюдяного агрегата:



Установлено, что изученные слюды относятся к политипной модификации 2M<sub>1</sub>, смеси 2M<sub>1</sub> + 1M (с соотношением политипов 4:1 во всех изученных образцах) или политипу 3T. Выявлен характер распределения политипов в зависимости от их состава.

Впервые проведена расшифровка кристаллических структур лепидолитов 2M<sub>1</sub> и 3T, сосуществующих в одном образце и имеющих одинаковый химический состав. Кристаллическая структура лепидолита 2M<sub>1</sub> была уточнена в пространственной группе C2/c: a = 5,200(2), b = 9,009(4), c = 19,967(9) Å, β = 95,54(1)°, R<sub>i</sub>=6.6%, а лепидолита 3T в пространственной группе P3<sub>2</sub>12: a = 5,2079(1), c = 29,8084(9) Å, R<sub>i</sub>=3.3%. В обеих структурах тетраэдрические катионы распределены неупорядоченно, тетраэдры имеют одинаковый состав, но различный тип гофрировки тетраэдрической сетки. Координация межслоевого катиона одинакова в обоих политипах. Октаэдрическая сетка характеризуется упорядоченным распределением катионов, но с различной схемой распределения по транс– и цис–октаэдрам в лепидолитах 3T и 2M<sub>1</sub>. В структуре лепидолита 3T наблюдается лучшее соответствие между тетраэдрическими и октаэдрическими слоями и меньшие структурные искажения. Следует ожидать, что различная сжимаемость для M2 и M3 октаэдров обеспечивает большую гибкость при корректировке структуры политипа 3T в зависимости от изменений Р (и Т). Это может способствовать более высокой стабильности политипа 3T.

Рентгеновские исследования проводились на оборудовании Ресурсного центра «Рентгендифракционные методы исследования» Научного парка СПбГУ.

# ТОПОТАКТИЧЕСКИЕ ПЕРЕХОДЫ В МОНОКРИСТАЛЛАХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И МИНЕРАЛОВ: НОВЫЕ ДАННЫЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Сийдра О.И.<sup>1</sup>, Гинга В.А.<sup>2</sup>, Назарчук Е.В.<sup>1</sup>, Борисов А.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет; o.siidra@spbu.ru

<sup>2</sup> Институт физики твердого тела, Университет Лейпцига

<sup>3</sup> Институт наук о Земле, Университет Киля

## SINGLE CRYSTAL-TO-SINGLE CRYSTAL TOPOTACTIC TRANSFORMATIONS IN MINERALS AND INORGANIC COMPOUNDS: NEW DATA AND PERSPECTIVES

Siidra O.I.<sup>1</sup>, Ginga V.A.<sup>2</sup>, Nazarchuk E.V.<sup>1</sup>, Borisov A.S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Crystallography, Institute of Earth Sciences, Saint-Petersburg State University; o.siidra@spbu.ru

<sup>2</sup> Institute of Solid State Physics, University of Leipzig

<sup>3</sup> Institute of Earth Sciences, University of Kiel

Топотактические переходы в монокристаллах при изменении физико-химических условий хорошо известны не только для органических и металлоорганических соединений [1,2], но и для цеолитов [3]. Распространены такие переходы также в минералах железа с ростом температуры [4]. В то время как для других классов неорганических соединений и минералов этот феномен остается достаточно редким. В последние годы наблюдается рост наблюдений с детальными описаниями топотактических переходов в монокристаллах минералов с сохранением морфологии и внешнего облика. Последнее связано с прогрессом и развитием монокристалльных рентгеновских дифрактометров, высоко- и низкотемпературных приставок, а также сопутствующего программного обеспечения. Трансформации такого рода недавно описаны нами для синтетического аналога алеутита,  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2(\text{KCl})_{0.5}$  с переходом в стойберит,  $\text{Cu}_5\text{O}_2(\text{VO}_4)_2$ ; перехода феррикопиапит,  $(\text{Fe,Al})_{0.67}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O} \rightarrow$  «посткопиапит»  $(\text{Fe,Al})_{0.67}\text{Fe}^{3+}_4(\text{SO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ; вергасоваит,  $\text{Cu}_3\text{O}((\text{S,Mo})\text{O}_4)(\text{MoO}_4) \rightarrow$  купромолибдит  $\text{Cu}_3\text{O}(\text{MoO}_4)_2$ . В докладе также будут рассмотрены наиболее перспективные классы неорганических соединений и минералов для поиска и выявления топотактических переходов.

[1] Chaudhary A., Mohammad A., Mobin S.M. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17, 2893-2910.

[2] Renier O., Bousrez G., Baryshnikov G. et al. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143, 20202-20206.

[3] Huang, Z., Seo, S., Shin, J. et al. *Nature Communications*, 2020, 11, 3762.

[4] Mentre O., Blazquez-Alcover I., García-Martín S. et al. *Inorganic Chemistry*, 2018, 15093–15104.

*Рентгеноструктурные исследования выполнены на оборудовании ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».*

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ СИЛИКАТОВ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО УРАНА

**Тагирова Я.Г., Назарчук Е.В., Сийдра О.И.**

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034, Россия; [yanki.tagirova@yandex.ru](mailto:yanki.tagirova@yandex.ru)

## CRYSTAL CHEMISTRY OF HEXAVALENT URANIUM SILICATES

Tagirova Y.G., Nazarchuk E.V., Siidra O.I.

St Petersburg University, 7/9 Universitetskaya emb., St Petersburg, Russia, 199034

Природные силикаты уранила образуются на начальных стадиях развития зон окисления урановых месторождений и являются одними из самых распространённых урановых минералов. На сегодняшний день достоверно установлено 17 минеральных видов и получено порядка 60 синтетических соединений. Несмотря на относительную малочисленность кристаллические структуры силикатов уранила отличаются весьма широким топологическим разнообразием, во многом обусловленным способностью кремнекислородных тетраэдров к полимеризации. В отличие от большинства соединений уранила, в структурах силикатов уранила объединение комплексов кремнекислородных тетраэдров и полиэдров урана нередко приводит к формированию микропористых каркасов. Интересным свойством силикатов уранила является возможность катионного обмена между кристаллом и средой, продемонстрированная на кристаллах минералов болтвудита и купроскладовскита [1]. Важнейшими параметрами, влияющими на устойчивость данных соединений, являются температура и кислотность среды.

В рамках настоящего исследования методами монокристалльной и порошковой терморентгенографии изучено термическое поведение уиксита, соддиита и их синтетических аналогов, *in situ* установлены этапы дегидратации минералов, предложен способ аппроксимации анизотропии теплового расширения их кристаллических структур. Также проведен кристаллохимический обзор известных силикатов уранила и разработаны методы синтеза новых соединений, описаны три новых структурных типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (№ 23-27-00153). Исследования проведены с использованием оборудования Научного парка СПбГУ.

[1] Burns P.C. J. Nucl. Mater. 1999, 265, 218-223



РАСЧЕТ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ  
КАЛЬЦИЕВЫХ СТАННАТОВ:  $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ ,  $\text{CaSn}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$

Богдан Т.В.<sup>1,2</sup>, Федосеев Т.В.<sup>1</sup>, Тарарушкин Е.В.<sup>3</sup>, Ивакин Ю.Д.<sup>2</sup>, Чернышев В.В.<sup>2</sup>  
и Богдан В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия

<sup>2</sup> Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Россия

CALCULATION OF STRUCTURAL PARAMETERS OF CRYSTAL PHASES OF  
CALCIUM STANNATES:  $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ ,  $\text{CaSn}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$

Bogdan T.V.<sup>1,2</sup>, Fedoseev T.V.<sup>1</sup>, Tararushkin E.V.<sup>3</sup>, Ivakin Yu.D.<sup>2</sup>, Chernyshev V.V.<sup>2</sup> and  
Bogdan V.I.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Russia

<sup>2</sup> Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Russia

<sup>3</sup> HSE University, Russia;  
chemist2014@yandex.ru

Термопаровая обработка в среде водного флюида при 350°C смеси оксидов кальция и олова приводит к образованию кристаллов пластинчатой морфологии, состав которых  $\text{CaSn}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  – определен путём расфигурки порошковой дифрактограммы. Такой же результат получен при термопаровой обработке синтетического аналога минерала буртита –  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  – в среде водяного пара (350°C). При более высоких температурах образуется метастаннат кальция  $\text{CaSnO}_3$ , синтетический аналог минерала мегавайта.

В настоящей работе структурные параметры кристаллических фаз буртита, мегавайта и пластинчатых кристаллов  $\text{CaSn}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  исследованы с помощью расчетов методом теории функционала электронной плотности (DFT). В качестве псевдопотенциалов для всех атомов (Ca, Sn, O, and H) моделей были приняты потенциалы GTN [1]. Метод обобщённого градиентного приближения (GGA) [2] использовался для обменно-корреляционного функционала ( $E_{xc}$ ). Рассчитаны радиальные функции распределения и функции координационного числа, колебательные спектры. Получены термодинамические параметры (молярная теплоемкость, энтропия и свободная энергия кристаллов) для широкого интервала температур (0-1500 K).

Результаты расчетов сравнены с известными экспериментальными данными, и показано хорошее согласие вычисленных характеристик с экспериментальными. Анализ колебательных спектров (вычисленных и экспериментальных) показал, что водородные связи, создаваемые гидроксильными группами, в пластинчатой структуре  $\text{CaSn}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  более сильные по сравнению с известной структурой  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$ .

[1] S. Gödecke, M. Teter, J. Hütter, *Phys. Rev. B*, 1995, 54, 1703–1710.

[2] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 3865–3868.

ЭВОЛЮЦИЯ СОЛЕЙ ТУТТОНА  $M^{2+}Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $M^{2+} = K, (K,Rb), Rb, Cs$ )  
С РОСТОМ ТЕМПЕРАТУРЫ

Шадрин Г.В.<sup>1</sup>, Борисов А.С.<sup>1,2</sup>, Сийдра О.И.<sup>1</sup> Фирсова В.А.<sup>3</sup> и Чаркин Д.О.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт наук о Земле, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия; st076586@student.spbu.ru

<sup>2</sup> Институт наук о Земле, Кильский Университет, Киль, Германия

<sup>3</sup> Институт химии силикатов, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

THERMAL EVOLUTION OF TUTTON SALTS  $M^{2+}Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  ( $M = K, (K,Rb), Rb, Cs$ )  
TEMPERATURE

Shadrin G. V.<sup>1</sup>, Borisov A. S.<sup>1,2</sup>, Siidra O. I.<sup>1</sup>, Firsova V. A.<sup>3</sup> and Charkin D. O.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Institute of Earth Sciences, SPbU, Saint Petersburg, Russia; st076586@student.spbu.ru

<sup>2</sup> Institute of Geosciences, University of Kiel, Kiel, Germany

<sup>3</sup> Institute of Silicate Chemistry, Saint Petersburg, Russia

<sup>4</sup> Department of Chemistry, Moscow State University, Moscow, Russia

Соли Туттона – соединения с общей формулой  $A^+M^{2+}(TO_4)_2 \cdot 6H_2O$ , ( $A^+ = NH_4, K, Rb, Cs, M^{2+} = Mg, Fe, Co, Ni, Cu$  и т. д.,  $T = S, Se$ ) [1]. Описано семь минеральных видов, родственных этому классу, наиболее распространён пикромерит  $K_2Mg(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Эти минералы встречаются в различных обстановках, в том числе в коре выветривания и на окислительных фумаролах действующих вулканов [1]. Соединения этой группы демонстрируют интересные магнитные свойства, благодаря которым они могут использоваться в электронике [2].

В качестве основного объекта для исследования выбран синтетический аналог цианохроита  $K_2Cu(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ . Цианохроит установлен в приповерхностных зонах фумарол с богатой медной минерализацией на Втором шлаковом конусе Большого Трещинного Толбачинского Извержения, вулкан Толбачик, Камчатка. Температуры в данных зонах изменчивы, поэтому продукты преобразования синтетического цианохроита при нагревании могут быть индикаторами температурного режима на фумаролах. Также в работу были включены соединения с  $A^+ = (K, Rb), Rb$  и  $Cs$  для изучения изменения фазообразования в этих системах в зависимости от размера катиона щелочного металла.

С использованием низко- и высокотемпературной рентгенографии было выделено от 7 до 9 этапов эволюции соединений при температурах от  $-180$  °C до  $600$  °C. На высокотемпературных этапах эксперимента с синтетическим цианохроитом установлены фаза, подобная фэдотовиту  $K_2Cu_3(SO_4)_3O$  и калиевый аналог саранчинаита  $Na_2Cu(SO_4)_2$ . Тепловое расширение изученных соединений демонстрирует анизотропное поведение с ростом температуры в диапазоне от  $-180$  °C до предела устойчивости, который в зависимости от вещества составляет  $40-60$  °C. Также были проведены эксперименты по прокаливанию изучаемых веществ, в ходе которых были описаны термохромные свойства.

[1] Bosi F. *Am. Mineral.* 2009, 94, 74-82.

[2] Peets D. C. *ACS Omega.* 2022, 7(6), 5139-5145

# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АМИДА НА СОСТАВ И СТРОЕНИЕ АДДУКТОВ МЕТАКРИЛАТА УРАНИЛА С НЕКОТОРЫМИ АМИДАМИ

**Шимин Н.А.**

Самарский национальный исследовательский университет  
имени академика С.П. Королева», Самара, Российская Федерация;  
shimin.na@ssau.ru

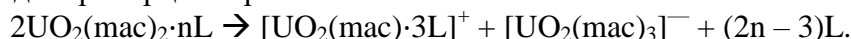
К настоящему времени изучено строение шести аддуктов (табл. 1) метакрилата уранила с органическими амидами, четыре из которых синтезированы в этой работе.

Таблица 1. Некоторые характеристики аддуктов метакрилата уранила с амидами

| №   | Соединение  | КХФ*   | Строение                      | N <sub>f</sub> | КТТ  |
|-----|---|--|-------------------------------|----------------|--|
| I   | [UO <sub>2</sub> (mac) <sub>2</sub> ·1.5Dmur]     | AB <sup>01</sup> M <sup>1</sup> <sub>3</sub> + AB <sup>01</sup> <sub>3</sub> | Q <sup>+</sup> Q <sup>-</sup> | 14 + 16        | (-)4 <sup>4</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>6</sup><br>(+)3 <sup>4</sup> 4 <sup>2</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>2</sup> 8 <sup>4</sup>   |
| II  | [UO <sub>2</sub> (mac) <sub>2</sub> ·Tmur]        | AB <sup>2</sup> B <sup>01</sup> M <sup>1</sup>                               | Димеры                        | 16             | 3 <sup>4</sup> 4 <sup>2</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>2</sup> 8 <sup>4</sup>   |
| III | [UO <sub>2</sub> (mac) <sub>2</sub> ·Deaa]        | AB <sup>2</sup> B <sup>01</sup> M <sup>1</sup>                               | Димеры                        | 16             | 3 <sup>2</sup> 4 <sup>6</sup> 5 <sup>2</sup> 6 <sup>1</sup> 7 <sup>2</sup> 8 <sup>3</sup>  |
| IV  | [UO <sub>2</sub> (mac) <sub>2</sub> ·Dmfa]        | AB <sup>2</sup> B <sup>01</sup> M <sup>1</sup>                               | Димеры                        | 14             | 4 <sup>6</sup> 6 <sup>8</sup>  |
| V   | [UO <sub>2</sub> (mac) <sub>2</sub> ·1.5Meur] [1] | AB <sup>01</sup> M <sup>1</sup> <sub>3</sub> + AB <sup>01</sup> <sub>3</sub> | Q <sup>+</sup> Q <sup>-</sup> | 16 + 16        | (-)3 <sup>4</sup> 4 <sup>1</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>3</sup> 7 <sup>2</sup> 8 <sup>2</sup><br>(+)3 <sup>4</sup> 4 <sup>1</sup> 5 <sup>4</sup> 6 <sup>3</sup> 7 <sup>2</sup> 8 <sup>2</sup> |
| VI  | [UO <sub>2</sub> (mac) <sub>2</sub> ·1.5Urea] [1] | AB <sup>01</sup> M <sup>1</sup> <sub>3</sub> + AB <sup>01</sup> <sub>3</sub> | Q <sup>+</sup> Q <sup>-</sup> | 14 + 15        | (-)3 <sup>2</sup> 4 <sup>3</sup> 5 <sup>3</sup> 6 <sup>4</sup> 7 <sup>1</sup> 8 <sup>1</sup><br>(+)3 <sup>2</sup> 4 <sup>5</sup> 5 <sup>1</sup> 6 <sup>5</sup> 7 <sup>1</sup> 8 <sup>1</sup> |

\*Кристаллохимические формулы указаны по систематике Сerezжина [2]. N<sub>f</sub> - число граней полиэдра Вороного-Дирихле (общее число валентных и невалентных контактов), КТТ - комбинаторно-топологический тип ПВД.

Без учета внешнесферных молекул воды их можно разделить на две группы с одинаковым стехиометрическим составом: [UO<sub>2</sub>(mac)<sub>2</sub>·1.5L], где L – карбамид, метилкарбамид или диметилкарбамид (группа **H**). Таким образом, для аддуктов группы **H** характерно диспропорционирование по схеме:



Это приводит к сосуществованию в структуре кристаллов одноядерных комплексов с разным КЧ атомов U(VI) (7 и 8). В структурах аддуктов группы **H** содержатся два одноядерных урансодержащих комплекса (в соотношении 1 : 1), один из которых – [UO<sub>2</sub>(mac)(L)<sub>3</sub>]<sup>+</sup> (Q<sup>+</sup>) – катионный, а второй – [UO<sub>2</sub>(mac)<sub>3</sub>]<sup>-</sup> (Q<sup>-</sup>) – анионный.

Группу **C** образуют координационные соединения состава [UO<sub>2</sub>(mac)<sub>2</sub>·L], где L – тетраметилкарбамид, диэтилацетамид или диметилформамид. Структуры аддуктов группы **C** образованы электронейтральными димерами [UO<sub>2</sub>(mac)<sub>2</sub>·L]<sub>2</sub> и КЧ атомов урана только 7.

Нами показано, что на состав и строение рассмотренных аддуктов влияет наличие взаимодействий N–H...O в структурах.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-73-10250, <https://rscf.ru/project/20-73-10250/>.*

[1] Klepov V.V., Serezhkina L.B., Grigor'ev M.S., Ignatenko E.O., Serezhkin V.N. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2018, 63. 1019-1025.

[2] Serezhkin V.N., Vologzhanina A.V., Serezhkina L.B. et al. *Acta Crystallogr., Sect. B.*, 2009, 65. 45-53.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ БОРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОЛИДЕНТАТНЫМИ ОКСОЛИГАНДАМИ

Юхно В.А.<sup>1</sup>, Волков С.Н.,<sup>2</sup> Чаркин Д.О.<sup>2,3</sup>, Дмитриев Д.Н.<sup>1,3</sup>, Кржижановская  
М.Г.,<sup>1,4</sup> Аксенов С.М.,<sup>2</sup> Бубнова Р.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт Химии силикатов РАН, 199034, Санкт-Петербург наб. Макарова, 2;  
yukhno.valentina@gmail.com

<sup>2</sup> Кольский научный центр РАН, 184209 Мурманская обл., г. Апатиты, ул. Ферсмана, 14

<sup>3</sup> Химический факультет, Московский государственный университет, 119991, Москва,  
Ленинские горы, 1, стр. 3

<sup>4</sup> Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, 199034,  
Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

## INTERACTION OF ALKALI BORATES WITH POLYDENTATE OXOLIGANDS

Yukhno V.A.,<sup>1</sup> Volkov S.N.,<sup>2</sup> Charkin D.O.,<sup>2,3</sup> Dmitriev D.N.<sup>1,3</sup>, Krzhizhanovskaya M.G.,<sup>1,4</sup>  
Aksenov S.M.,<sup>2</sup> Bubnova R.S.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Silicate Chemistry RAS, 2 Makarova Emb, St. Petersburg 199034 Russia

<sup>2</sup> Kola Science Center RAS, Fersman St. 14, Apatity, Murmansk Region 184209 Russia

<sup>3</sup> Department of Chemistry, Moscow State University 1-3 Leninskie Gory, Moscow 119991  
Russia

<sup>4</sup> Institute of Earth Sciences, Saint Petersburg State University. 7-9 University Emb. St.  
Petersburg, 199034, Russia

Полидентатные оксолиганды образуют комплексы с катионами металлов 1-2 и 14 групп, которые могут рассматриваться как темплаты для различных неорганических каркасов, в том числе боратных. В данной работе изучено взаимодействие пентаборатов щелочных металлов с борной кислотой, краун-эфирами и их нециклическими аналогами – полиэтиленгликолями.

Взаимодействие пентабората калия, борной кислоты и краун-эфиров приводит к трем новым соединениям: двум полиморфам  $[K(C_{12}H_{24}O_6)B_5O_6(OH)_4] (H_2O)$  (**1a**, **1b**) и  $K[B_5O_6(OH)_4][V(OH)_3]_2(H_2O)(C_{10}H_{20}O_5)_2$  (**2**). **1a** и **1b** обладает молекулярной структурой: катион  $K^+$  расположен над плоскостью молекулы 18-краун-6, а пентаборатный анион дополняет его конфигурацию с противоположной стороны. Структура **2** содержит более крупный катион  $[K(C_{10}H_{20}O_5)_2]^+$ , в котором координация калия насыщена двумя молекулами 15-краун-5. Боратный каркас представлен пентаборантными анионами и свободными молекулами борной кислоты, связанных водородными связями.

Пентабораты рубидия и цезия не взаимодействуют в растворе с краун-эфирами, равно как пентаборат калия не образует комплексов с полиэтиленгликолями. Вероятно, имеет место конкуренция между растворимостью пентабората в воде, которая невысока у соединения рубидия и цезия, и прочностью комплекса с полидентатным лигандом. Отсутствие комплексов с полиэтиленгликолями соответствует общей тенденции: комплексы с макроциклическими лигандами, как правило, прочнее соответствующих комплексов с их линейными аналогами.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-73-00026).*

*Рентгеновская кристаллография и  
рентгеноструктурный анализ / X-ray  
crystallography and X-ray structural analysis*

# APPEARANCE OF INCOMMENSURATE MODULATION IN K-CYMRITE AT HIGH PRESSURE

Romanenko A.V.<sup>1</sup>, Rashchenko S.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Sobolev Institute of Geology and Mineralogy of the Siberian Branch of the RAS;  
romanenko@igm.nsc.ru

Compressibility and structural evolution of K-cymrite, hexagonal high-pressure polymorph of  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  with dmisteinbergite topology, has been studied up to 20 GPa using synchrotron single crystal X-ray diffraction. At pressure of  $\sim 7$  GPa satellite reflections appeared around main reflections of initially hexagonal ( $P6/mmm$ ) phase (see Figure 1). This phenomenon is associated with incommensurate modulation, similar to that described for cymrite ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) at ambient conditions [1]. With an increase in pressure from 7.3 GPa to 8.5 GPa, the modulation vector increases significantly from  $0.09a^*$  to  $0.15a^*$ , then increases to  $0.16a^*$  up to a pressure of 16.2 GPa and decreases back to  $0.15a^*$  up to 20.2 GPa (see Figure 1c). After pressure release, K-cymrite reverts to initial single-crystalline state with  $P6/mmm$  space group.

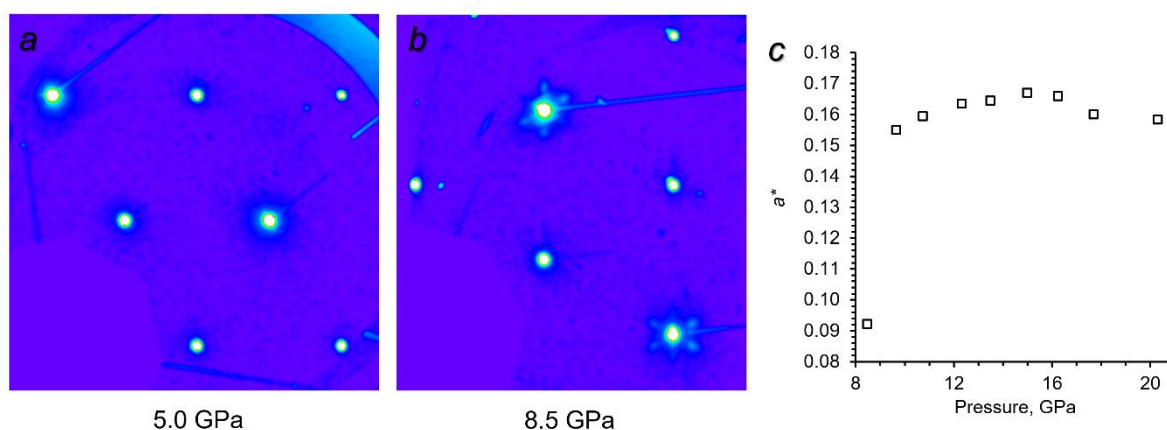


Figure 1. Planes ( $hk0$ ) of the K-cymrite inverse lattice at 5.0 and 8.5 GPa (*a*, *b*); evolution of the modulation vector with pressure (*c*)

Рисунок 1. Плоскость ( $hk0$ ) обратной решетки К-кимрита при 5.0 и 8.5 ГПа (*a*, *b*), изменение вектора модуляции с давлением (*c*)

## Acknowledgements

This study is supported by the Russian Scientific Foundation (project 23-77-10047).

[1] Bolotina N.B., Rastsvetaeva R.K., Kashaev A.A. Refinement of the twinned structure of cymrite from the Ruby Creek deposit (Alaska): 4 // Crystallogr. Rep. 2010. Vol. 55, № 4. P. 569–574.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ЭВОЛЮЦИЯ ПРИРОДНЫХ ФОСФАТОВ И ИХ АНАЛОГОВ С  
АНТИПЕРОВСКИТОВЫМ ТИПОМ СТРУКТУРЫ

Авдонцева М.С.<sup>1</sup>, Золотарев А.А. мл.<sup>1</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>1</sup>, Бочаров В.Н.<sup>1</sup>,  
Власенко Н.С.<sup>1</sup>, Кривовичев С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург;  
m.avdontceva@spbu.ru

<sup>2</sup> ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты

THERMAL EVOLUTION OF NATURAL PHOSPHATES AND THEIR ANALOGUES  
WITH ANTIPEROVSKITE TYPE OF STRUCTURE

Avdontceva M.S.<sup>1</sup>, Zolotarev A.A.<sup>1</sup>, Krzhizhanovskaya M.G.<sup>1</sup>, Bocharov V.N.<sup>1</sup>, Vlasenko  
N.S.<sup>1</sup>, Krivovichev S.V.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg; m.avdontceva@spbu.ru

<sup>2</sup> Kola Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity

Антиперовскиты или «обратные перовскиты» представляют собой обширную группу неорганических соединений, в основе кристаллической структуры которых лежат анион-центрированные октаэдры, формирующие как каркас в «классическом» представлении, так и изолированные комплексы, слои или цепочки.

Многие из описанных в литературе антиперовскитов являются перспективными с точки зрения дальнейшего использования в различных отраслях промышленности. Это связано с рядом интересных физическо-химических свойств, которые они способны проявлять, например, таких как сверхпроводимость, гигантская магнотрикция, люминесценция и т.п. [1-3]

В данном докладе будут представлены результаты изучения кристаллических структур нефедовита  $\text{Na}_5\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_4\text{F}$ , накафита,  $\text{Na}_2\text{CaPO}_4\text{F}$  и его синтетического полиморфа, арктита,  $(\text{Na}_5\text{Ca})\text{Ca}_6\text{Ba}(\text{PO}_4)_6\text{F}_3$  и синтетического аналога мораскоита  $\text{Na}_2\text{MgPO}_4\text{F}$  в широком диапазоне температур. Получены данные о пределах устойчивости, фазовых переходах, также рассчитаны, визуализированы и соотнесены с кристаллической структурой коэффициенты тензора термического расширения для всех соединений. Для части соединений также проанализированы изменения длин связей в процессе увеличения температуры. Все полученные данные суммированы и выведены общие закономерности в высокотемпературном поведении данных соединений.

*Все исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного центра «РДМИ» и «Геомодель» Научного парка СПбГУ. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 22-77-00042).*

[1] Dawson J.A, Famprakis T., Johnston K.E. *J. Mater. Chem.*, 2021, 9, 18746–18772.

[2] Xiao H., Xia Z., Liao L., Zhou J., Zhuang J. *Journal of Alloys and Compounds*, 2012, 534(5), 97-100.

[3] Hoffmann N, Cerqueira T. F. T., Schmidt, J., Marques M.A.L. *Npj. Comput Mater*, 2022, 8, 150.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ СИЛИКАТНЫХ ФАЗ ИЗ  
ГОРЕЛЫХ ОТВАЛОВ ЧЕЛЯБИНСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА

Бражникова А.С.<sup>1</sup>, Авдонцева М.С.<sup>1</sup>, Золотарев А.А. мл.<sup>1</sup>, Бочаров В.Н.<sup>1</sup>,  
Шиловских В.В.<sup>1</sup>, Рассомахин М.А.<sup>2</sup> и Кривовичев С.В.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7-9,  
Санкт-Петербург, 199034, Россия, st084249@student.spbu.ru

<sup>2</sup> Южно-Уральский ФНЦ Минералогии и Геоэкологии УрО РАН, Миасс, 456317,  
Россия

<sup>3</sup> Кольский научный центр РАН, ул. Фермана, 14, Апатиты, 184209, Россия

HIGH-TEMPERATURE CRYSTAL CHEMISTRY OF SILICATE PHASES FROM  
BURNED DAMPS OF THE CHELYABINSK COAL BASIN

Brazhnikova A.S.<sup>1</sup>, Avdontceva M.S.<sup>1</sup>, Zolotarev A.A.<sup>1</sup>, Bocharov V.N.<sup>1</sup>, Shilovskikh V.V.<sup>1</sup>,  
Rassomakhin M.A.<sup>2</sup> and Krivovichev S.V.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg State University, University Emb., 7-9, St. Petersburg, 199034, Russia,  
st084249@student.spbu.ru

<sup>2</sup> South Urals FRC of Mineralogy and Geoecology of UB RAS, Miass, 456317, Russia

<sup>3</sup> Kola Science Center RAS, Fersmana Str. 14, Apatity, 184209, Russia

В рамках проекта посвященному исследованию кристаллохимических особенностей техногенных минералоподобных фаз, образовавшихся в специфических условиях горелых отвалов Челябинского угольного бассейна методами высокотемпературной рентгенографии были изучены три силикатные фазы: «ритмит», «альбовит» и «кутюхинит» [1]. «Ритмит»,  $\text{Ca}_{29}(\text{SiO}_4)_8\text{Cl}_{26}$ ,  $Pnma$ ,  $a = 17.0749(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.1029(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 13.2907(4) \text{ \AA}$ ,  $V = 3427.42(18) \text{ \AA}^3$  ( $R_I = 0.049$ ). Установлено, что при нагревании «ритмит» устойчив примерно до температуры 630 °С. Кристаллическая структура «ритмита» расширяется анизотропно, максимальное расширение наблюдается вдоль направления [010]. «Альбовит»,  $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{Cl}_2$ ,  $P2_1/c$ ,  $a = 9.8367(6) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.7159(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.8738(7) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105.735(6)^\circ$ ,  $V = 691.43(8) \text{ \AA}^3$  ( $R_I = 0.037$ ). Было определено, что при нагревании структура «альбовита» стабильна до температуры 660 °С. Анизотропный характер расширения может быть объяснен сдвиговыми деформациями. «Кутюхинит»,  $\text{Ca}_5[\text{SiO}_4]_2\text{F}_2$ ,  $P2_1/a$ ,  $a = 11.4953(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 5.0567(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.8075(4) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 108.954(5)^\circ$ ,  $V = 484.21(4) \text{ \AA}^3$  ( $R_I = 0.035$ ). При нагревании кристаллическая структура «кутюхинита» расширяется анизотропно и устойчива по крайней мере до температуры 800 °С. Установлено, что «кутюхинит» является техногенным аналогом минерала кумтюбеита [2].

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-27-00147 и с использованием оборудования РЦ «РДМИ» и «Геомодель» Научного парка СПбГУ.*

[1] Чесноков Б.В., Щербакова Е.П., Нишанбаев Т.П. *ИМин УрО РАН*, 2008, 139с.

[2] Galuskina I.O., Lazic B., Armbruster T., Galuskin E.V., Gazeev E.M., Zadov A.E., Pertsev N.N., Jeřak L., Wrzalik R., and Gurbanov A.G. *American Mineralogist*, 2009, 94, 1361–1370.



ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СФЕНИСЦИДИТА  
(NH<sub>4</sub>)Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)·2H<sub>2</sub>O ИЗ КЕРЧЕНСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО БАССЕЙНА

Вайтиева Ю.А.<sup>1</sup>, Чуканов Н.В.<sup>2</sup>, Компанченко А.А.<sup>3</sup>, Аксенов С.М.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Лаборатория арктической минералогии и материаловедения ФИЦ КНЦ РАН,  
Апатиты; aks.crys@gmail.com

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской  
химии РАН, Черноголовка; nikchukanov@yandex.ru

<sup>3</sup> Геологический институт КНЦ РАН, Апатиты; a.kompanchenko@ksc.ru

Сфенисцидит – природный фосфат трехвалентного железа с идеализированной формулой (NH<sub>4</sub>)Fe<sup>3+</sup><sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)·2H<sub>2</sub>O, который относится к группе лейкофосфита и является NH<sub>4</sub>-доминантным представителем. Первоначально сфенисцидит был обнаружен в почвенном профиле в районе гнездования пингвинов на острове Элефант (остров Мордвинова), Британская антарктическая территория [1]. Минерал образовался в результате взаимодействия растворов фосфата аммония из гуано пингвинов со слюдястыми и хлоритовыми минералами в почве, а название минерала связано с латинским названием пингвинов – *Sphenisciformes*.

Изученный образец сфенисцидита найден в Керченском железорудном бассейне и характеризуется высоким содержанием калия и алюминия. Эмпирическая формула по данным микронзондового анализа: (NH<sub>4</sub>)<sub>0.55</sub>K<sub>0.41</sub>Ca<sub>0.02</sub>Mg<sub>0.03</sub>Fe<sub>1.20</sub>Al<sub>0.80</sub>P<sub>2</sub>O<sub>8.05</sub>(OH)·H<sub>2</sub>O.

Кристаллическая структура изучена методом рентгеноструктурного анализа с использованием монокристалльного дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S (HyPix детектор). Параметры моноклинной элементарной ячейки:  $a = 9.8334(5)$  Å,  $b = 9.6878(5)$  Å,  $c = 9.7761(5)$  Å,  $\beta = 102.702(4)^\circ$ ; пр. гр.  $P2_1/n$ . Модель структуры уточнена до итогового значения  $R_1 = 4.59\%$ ,  $wR_2 = 10.89\%$ ,  $GoF = 1.11\%$  с использованием  $742I > 3\sigma(I)$ .

Уточненная кристаллохимическая формула сфенисцидита имеет вид ( $Z = 4$ ): [(NH<sub>4</sub>)<sub>0.73</sub>K<sub>0.27</sub>]{(Fe<sub>1.2</sub>Al<sub>0.8</sub>)(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)(H<sub>2</sub>O)}·H<sub>2</sub>O, где фигурные скобки обозначают состав гетерополиэдрического квазикаркаса. Кристаллическая структура сфенисцидита из Керченского бассейна в целом аналогична природным синтетическим аналогам группы лейкофосфита [2,3], а ее основу составляют октаэдрические четырехядерные [M<sub>4</sub>φ<sub>20</sub>]-кластеры ( $M = Fe^{3+}$ ;  $\phi = O^{2-}, OH, H_2O^0$ ). Два Fe<sub>2</sub>φ<sub>6</sub>-октаэдра ( $\langle Fe_2-\phi \rangle = 2.020$  Å) имеют общее ребро OH–OH и образуют центральный октаэдрический димер, в то время как дополнительные Fe<sub>1</sub>φ<sub>6</sub>-октаэдры ( $\langle Fe_1-\phi \rangle = 2.008$  Å) связаны с димером через общую OH-вершину. Соседние [M<sub>4</sub>φ<sub>20</sub>]-кластеры объединяются с помощью PO<sub>4</sub>-тетраэдров ( $\langle P-O \rangle = 1.529$  Å и  $1.533$  Å) с образованием гетерополиэдрического микропористого квазикаркаса. Крупные полости и широкие каналы заполнены внекаркасными одновалентными катионами, в частности, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-группой, которая частично замещается катионом K<sup>+</sup>, и, вероятно, незначительным количеством H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, а также внекаркасной молекулой воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 20-77-10065-П.

[1] Wilson M.J., Bain D.C. Mineral Mag., 1986, 50, 291–293.

[2] Cavellec M., Riou D., Ferey G. Acta Crystallogr. C., 1994, 50, 1379–1381.

[3] Choudhury A., Natarajan S. Proc. Ind. Acad. Sci., 1999, 111, 627–637.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА НОВОГО СЕЛЕНИТ-БРОМИДА  
КАДМИЯ И МЕДИ  $[Cd_7(SeO_3)_8]\{Cu_2Br_2\}$

Гришаев В.Ю., Сийдра О.И.

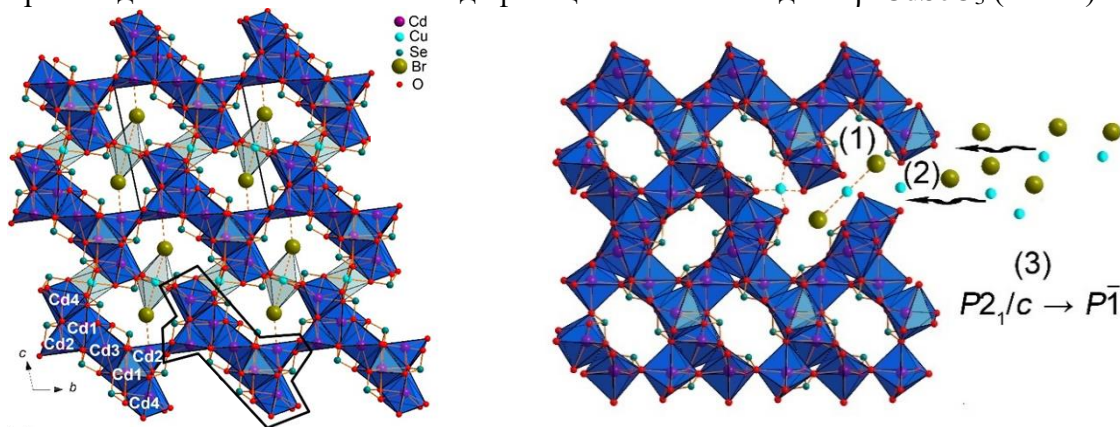
Санкт-Петербургский Государственный университет, Институт наук о Земле, кафедра  
кристаллографии; grishaevv98@mail.ru

CRYSTAL STRUCTURE OF A NEW CADMIUM AND COPPER SELENITE BROMIDE  
 $[Cd_7(SeO_3)_8]\{Cu_2Br_2\}$

Grishaev V.Yu., Siidra O.I.

Saint-Petersburg State University, Institute of Earth's Sciences, Department of  
Crystallography; grishaevv98mail.ru

Методом химических газотранспортных реакций получены кристаллы  $Cd_7Cu_2(SeO_3)_8Br_2$  и расшифрована кристаллическая структура.  $Cd_7Cu_2(SeO_3)_8Br_2$  относится к новому структурному типу и кристаллизуется в триклинной сингонии,  $P\bar{1}$ ,  $a = 5.3280(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.6190(12) \text{ \AA}$ ,  $c = 11.4380(13) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 100.856(4)^\circ$ ,  $\beta = 93.321(4)^\circ$ ,  $\gamma = 91.021(4)^\circ$ ,  $V = 634.22(12) \text{ \AA}^3$ ,  $R_1 = 0.027$ . Кристаллическая структура нового селенит-бромидов может описана, как организованная по принципу «гость-хозяин», и является производной от моноклинной модификации селенита кадмия  $\beta\text{-CdSeO}_3$  (Рис. 1).



**Рисунок 1.** Общая проекция кристаллической структуры  $Cd_7Cu_2(SeO_3)_8Br_2$  вдоль оси  $a$  (слева) и предполагаемая схема трансформации структуры моноклинного  $\beta\text{-CdSeO}_3$  в  $Cd_7Cu_2(SeO_3)_8Br_2$  (справа). (1) Внедрение анионов галогенов в полости; (2) Замещение части атомов кадмия атомами двухвалентной меди; (3) Понижение симметрии с моноклинной до триклинной.

**Figure 1.** General projection of the crystal structure of  $Cd_7Cu_2(SeO_3)_8Br_2$  along the  $a$  axis (left) and imaginary scheme of the transformation of the monoclinic  $\beta\text{-CdSeO}_3$  into  $Cd_7Cu_2(SeO_3)_8Br_2$  (right). (1) Incorporation of Br atoms into the cavities in the  $\beta\text{-CdSeO}_3$  framework; (2) Replacement of the part of  $Cd^{2+}$  cations in the  $\beta\text{-CdSeO}_3$  framework by  $Cu^{2+}$  cations; (3) Lowering of the symmetry to triclinic.

*Рентгеноструктурные исследования выполнены в ресурсном центре СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».*

25 ЛЕТ СТРУКТУРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ СОЕДИНЕНИЙ УРАНА НА КАФЕДРЕ  
КРИСТАЛЛОГРАФИИ САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
УНИВЕРСИТЕТА

**Гуржий В.В. и Назарчук Е.В.**

Каф. кристаллографии, Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб. 7/9, Санкт-Петербург, Россия; vladgeo17@mail.ru, vladislav.gurzhiy@spbu.ru

25 YEARS OF STRUCTURAL STUDIES OF URANIUM COMPOUNDS AT THE  
DEPARTMENT OF CRYSTALLOGRAPHY OF THE ST. PETERSBURG STATE  
UNIVERSITY

Gurzhiy V.V. and Nazarchuk E.V.

Crystallography Department, Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University, University Emb. 7/9, St. Petersburg 199034, Russian Federation; vladgeo17@mail.ru, vladislav.gurzhiy@spbu.ru

Одним из основных научных направлений, реализуемых на кафедре кристаллографии СПбГУ вот уже четверть века, является исследование природных и синтетических соединений, содержащих элемент №92 – уран. Подтверждением этому могут служить более десяти состоявшихся успешных защит диссертаций на соискание учёных степеней кандидатов и докторов наук по данной тематике, значительно большее количество курсовых и выпускных квалификационных работ, подготовленных за эти годы студентами кафедры, более двух десятков реализованных проектов, поддержанных грантами Российского Научного Фонда, Российского Фонда Фундаментальных Исследований, Совета по грантам Президента РФ, Комитета по науке и высшей школе Правительства Санкт-Петербурга и др., и конечно же, более двухсот научных статей и многографий, опубликованных в ведущих отечественных и зарубежных журналах и издательствах. Можно смело утверждать, что структурные исследования уран-содержащих соединений, проведённые при участии сотрудников кафедры кристаллографии, вносят весомый вклад в понимание фундаментальных кристаллохимических принципов и геохимических процессов, протекающих в природных и технологических условиях и влияющих на образования и устойчивость кристаллических соединений урана природного и техногенного происхождения.

В докладе представлены наиболее яркие и значимые, на взгляд авторов, открытия, полученные за 25 лет исследований.

*Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-17-00080).*

НОВЫЕ ЛЮМИНОФОРЫ НА ОСНОВЕ БОРАТОВ  $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , АКТИВИРОВАННЫЕ  
И СО-АКТИВИРОВАННЫЕ АТОМАМИ  $\text{REE}^{3+}$

Демина С.В.<sup>1,2</sup>, Шаблинский А.П.<sup>2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>2</sup>, Поволоцкий А.В.<sup>1</sup> и Филатов  
С.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет; spbu@spbu.ru

<sup>2</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН; ichsran@isc.nw.ru

NEW PHOSPHORS BASED ON BORATES  $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , ACTIVATED AND CO-  
ACTIVATED WITH  $\text{REE}^{3+}$  ATOMS

Demina S.V.<sup>1,2</sup>, Shablinskii A.P.<sup>2</sup>, Bubnova R.S.<sup>2</sup>, Povolotsky A.V.<sup>1</sup> and Filatov S.K.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg State University; spbu@spbu.ru

<sup>2</sup> Institute of Silicate Chemistry RAS; ichsran@isc.nw.ru

На основе боратной матрицы  $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$  [1] получены новые твердые растворы  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$  [2],  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaBi}_{2-x-y-z}\text{Eu}_x\text{Tb}_y\text{Tm}_z\text{B}_2\text{O}_7$ . Уточнены кристаллические структуры боратов  $\text{BaBi}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaBi}_{1.8}\text{Eu}_{0.2}\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaBi}_{1.6}\text{Eu}_{0.4}\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaBi}_{1.95}\text{Sm}_{0.05}\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaBi}_{1.9}\text{Tb}_{0.1}\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaBi}_{1.7}\text{Tb}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BaBi}_{1.6}\text{Tb}_{0.4}\text{B}_2\text{O}_7$ . В боратах  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Sm}_x\text{B}_2\text{O}_7$  атомы  $\text{Sm}^{3+}$  заселяют позицию с наибольшим объемом полиэдра –  $M2$ , в боратах  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Tb}_x\text{B}_2\text{O}_7$  атомы  $\text{Tb}^{3+}$  заселяют позицию с наименьшим объемом полиэдра –  $M3$ , в  $\text{BaBi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{B}_2\text{O}_7$  атомы  $\text{Eu}^{3+}$  предпочтительно заселяют позицию  $M1$ . Изучено термическое поведение бората  $\text{BaBi}_{1.7}\text{Sm}_{0.3}\text{B}_2\text{O}_7$  методами высокотемпературной терморентгенографии и комплексного термического анализа. Термическое расширение максимально вдоль оси  $c$ . Температура кристаллизации из стеклокерамики возрастает при активации кристаллической матрицы  $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7$  атомами редкоземельного элемента. Оптимальная концентрация ионов  $\text{Eu}^{3+}$  в люминофорах  $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ , составляет  $x = 0.4$ , после чего происходит концентрационное тушение люминесценции. Оптимальная концентрация ионов  $\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{Tb}^{3+}$  в люминофорах  $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Sm}^{3+}$  и  $\text{BaBi}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$ , составляет  $x = 0.05$  и  $x = 0.3$  соответственно. Содопирование кристаллической матрицы по формуле  $\text{BaBi}_{2-0.15-y}\text{Eu}_{0.15}\text{Sm}_y\text{B}_2\text{O}_7$  позволило повысить оптимальную концентрацию иона-активатора от 0.05 до 0.1.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (проект № 22-13-00317) и с использованием оборудования ресурсных центров “Рентгенодифракционные методы исследования” и “Оптические и лазерные методы исследования вещества” Научного парка СПбГУ.*

[1] Бубнова Р.С., Шаблинский А.П., Волков С.Н., Филатов С.К. *Физика и химия стекла*, 2016, 42(4), 469–482.

[2] Shablinskii, A.P., Povolotskiy, A.V., Kolesnikov, I.E., Biryukov, Y.P., Bubnova, R.S., Avdontseva, M.S., Demina, S.V., Filatov, S.K. *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, 307.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СУЛЬФАТОВ $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$ И $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$

Демина С.В.<sup>1,2</sup>, Шаблинский А.П.<sup>2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>2</sup> и Филатов С.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет; spbu@spbu.ru

<sup>2</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН; ichsran@isc.nw.ru

## THERMAL BEHAVIOR OF $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$ AND $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ SULPHATES

Demina S.V.<sup>1,2</sup>, Shablinskii A.P.<sup>2</sup>, Bubnova R.S.<sup>2</sup> and Filatov S.K.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg State University; spbu@spbu.ru

<sup>2</sup> Institute of Silicate Chemistry RAS; ichsran@isc.nw.ru

Методом порошковой терморентгенографии выполнено исследование полиморфных превращений и термического расширения  $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  и  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ . Проведен комплексный термический анализ (ДСК+ТГ) для анализа эндо- и экзотермических эффектов, происходящих *in situ* в сульфатах  $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$  и  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Сульфат  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  кристаллизуется в с. т. лангбейнита  $P2_13$ ,  $a = 10.553(3)$  Å [1]. Основой кристаллической структуры  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  является каркас  $\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$ , состоящий из связанных по вершинам структурных единиц  $\text{Ca}(\text{SO}_4)_6$ . Октаэдр  $\text{CaO}_6$  связывается с тетраэдрами  $\text{SO}_4$  по вершинам. Результаты исследования термического расширения  $\text{Rb}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_3$  показали отсутствие фазовых переходов в температурном интервале 25—900 °С. Коэффициенты термического расширения изменяются от  $\alpha_a = 10.4(2)$  при 25 °С до  $\alpha_a = 14.2(2)$  при 900 °С. По результатам ДСК и ТГ плавление происходит при температуре 1049 °С.

$\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  кристаллизуется в пр. гр. *Pmcn* ( $a = 5.9834(1)$ ,  $b = 10.4492(2)$ ,  $c = 7.8292(2)$  Å). Основой кристаллической структуры  $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  [2] является каркас  $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$ , состоящий из фундаментальных строительных единиц  $\text{Rb}(\text{SO}_4)_6$ , связанных по вершинам. Изучено термическое расширение полиморфов в широком интервале температур -170—1000 °С. Сульфат  $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  испытывает отрицательное термическое расширение от -170 до -130 °С ( $\alpha_a = -10.3(3)$ ,  $\alpha_b = -8.6(2)$ ,  $\alpha_c = -9.7(2)$  при -170 °С). При температуре 675 °С низкотемпературная модификация  $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  переходит в высокотемпературную  $\alpha\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$ , который кристаллизуется в пр. гр. *P6<sub>3</sub>/mmc* ( $a = 6.129(2)$ ,  $c = 8.460(5)$  Å). Коэффициенты термического расширения  $\beta\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  до полиморфного перехода составляют  $\alpha_a = 36.9(6)$ ,  $\alpha_b = 21.23(7)$ ,  $\alpha_c = 144.4(8)$  при 650 °С. Коэффициенты термического расширения  $\alpha\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  после полиморфного перехода составляют  $\alpha_a = 32.4(1)$ ,  $\alpha_c = 92.1(9)$  при 675 °С. Кристаллическую структуру  $\alpha\text{-Rb}_2(\text{SO}_4)$  также слагает каркас  $\text{Rb}_2(\text{SO}_4)$ , связанный по ребрам, а структура фундаментальных строительных единиц  $\text{Rb}(\text{SO}_4)_6$  претерпевает изменения: атомы кислорода статистически разупорядочены с заселенностью 1/4

Работа выполнена при поддержке РФФ (№23-77-10066) и с использованием оборудования СПбГУ РЦ РДМИ

[1] Boujelben M., Toumi M., Mhiri T. *Acta Cryst.*, 2007, 63, 157.

[2] Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. *Кристаллография*, 1975, 20, 556–566.

## РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ СТРУКТУРНОГО И ФАЗОВОГО АНАЛИЗА В ПОРОШКОВОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

Залого А.Н.<sup>1</sup>, Якимов И.С.<sup>2</sup>, Безрукова О.Е.<sup>2</sup>, Дубинин П.С.<sup>2</sup> и Самойло А.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск; zaloga@yandex.ru

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск; i-s-yakimov@yandex.ru

## DEVELOPMENT OF STRUCTURAL AND PHASE ANALYSIS METHODS IN X-RAY POWDER DIFFRACTION

Zaloga A.N.<sup>1</sup>, Yakimov I.S.<sup>2</sup>, Bezrukova O.E.<sup>2</sup>, Dubinin P.S.<sup>2</sup> and Samoilo A.S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Siberian Federal University, Krasnoyarsk; zaloga@yandex.ru

<sup>2</sup> Siberian Federal University, Krasnoyarsk; i-s-yakimov@yandex.ru

Методы исследования материалов при помощи порошковой рентгеновской дифракции играют ключевую роль в исследовании материалов. Наша команда занимается развитием этих методов в следующих направлениях.

1) Применение искусственных нейронных сетей при процедуре индицирования [1] для нахождения наиболее вероятных классов и групп симметрии, и оценки объема ячейки непосредственно из полнопрофильной дифрактограммы.

2) Алгоритмы поиска атомной кристаллической структуры, основанные на применении эволюционных алгоритмов (ЭА), в частности, мультипопуляционный двухкритериальный ЭА. Эти алгоритмы демонстрируют способность находить решение структур неорганических соединений со 100+ степенями свободы (т.е. более 33 атомов с тремя варьируемыми координатами) [2].

3) Система автоматизированного рентгенофазового анализа (РФА), предназначенная для оперативного производственного контроля состава сложных многофазных образцов с вариативным фазовым составом (например, сульфидных руд с 15+ фазами) [3]. Включает автоматизированные алгоритмы фазовой идентификации в сочетании с автоматическим количественным РФА по методу Ритвельда и возможность контроля результатов КРФА по данным количественного химического анализа.

4) Система оперативного рентгенофазового анализа серий образцов, получаемых в ходе исследований быстро протекающих процессов с использованием синхротронного излучения в экспериментах *in situ* [4]. Обеспечивает удобный выбор информативных дифрактограмм серии для анализа, выполнение их фазовой идентификации и КРФА, а также определение размеров ОКР по методу Шеррера.

[1] Zaloga A.N., Stanovov V.V., Bezrukova O.E., Dubinin P.S., Yakimov I.S. *Materials Today Communications*, 2020, 25, 1–6.

[2] Zaloga A.N., Burakov S.V., Yakimov I.S., Gusev K.A., Dubinin P.S. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 2020, 734, 1–9.

[3] Якимов И.С., Залого А.Н., Дубинин П.С., Кирик С.Д. и др. *XVI межд. конф. «Металлургия цветных, редких и благородных металлов» Красноярск, 2023, 250–257.*

[4] Залого А.Н., Дубинин П.С., Якимов И.С. и др. *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, 2024, в печати.

## УТОЧНЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ХРИСТОФШЕФЕРИТА-(Ce)

Зарубина Е.С.<sup>1</sup>, Аксенов С.М.<sup>1</sup>, Расцветаева Р.К.<sup>2</sup>, Чуканов Н.В.<sup>3</sup>, Филина М.И.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> ФИЦ Кольский научный центр РАН; aks.crys@gmail.com

<sup>2</sup> НИЦ Курчатовский институт

<sup>3</sup> ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

<sup>4</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Группа чевкинита объединяет природные и синтетические моноклинные диортосиликаты с общей формулой  $A_4BC_2D_2(Si_2O_7)_2O_8$  [1], где  $A - REE^{3+}$ , Sr, Ca;  $B, C$  и  $D - Ti, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Zr, Cr^{3+}, Mg, Nb, Mn^{2+}, Al$ . Основой их кристаллических структур является микропористый гетерополиэдрический квазикаркас, образованный двумя типами слоев – октаэдрическим слоем рутилового типа  $[C_2D_2O_8]$  из  $M2-4O_6$  октаэдров и гетерополиэдрическим слоем  $[B(Si_2O_7)]$  из октаэдров  $M1O_6$  и  $Si_2O_7$  диортогрупп. Внекаркасные  $A$ -катионы располагаются в крупных каналах. Группа чевкинита объединяет 12 минеральных видов, которые относятся к двум подгруппам (в зависимости от особенностей объединения слоев) – чевкинита и перрьерита.

Кристаллическая структура кристофшеферита-(Ce) (подгруппа чевкинита) [2] первоначально была уточнена в рамках низкосимметричной пр. гр.  $P2_1/m$ , которая позволила установить локальные особенности распределения катионов с высокой степенью детализации. При этом, накопленные данные о кристаллохимии минералов группы чевкинита предполагают уточнение их кристаллических структур как в приближении высокой симметрии, так и в низкой. В этой связи нами было выполнено повторное уточнение кристаллической структуры кристофшеферита-(Ce) в рамках высокосимметричной пр. гр.  $P2_1/a$  с использованием полученного ранее массива дифракционных данных. Несмотря на повышение симметрии по сравнению с ранее полученными данными в рамках  $P2_1/m$ , основной мотив и характер распределения катионов позициям сохраняется, хотя из-за меньшего числа независимых позиций оно становится менее упорядоченным [3]. Уточненная кристаллохимическая формула ( $Z = 2$ ):  $A^1(REE_{1.67}Ca_{0.33}) A^2(REE_{1.74}Ca_{0.26}) M^1(Mn_{0.76}Fe_{0.24}) M^2(Ti_{1.43}Fe_{0.57}) M^3(Ti_{0.65}Fe_{0.35}) M^4(Ti_{0.85}Nb_{0.09}Fe_{0.06})(Si_2O_7)_2O_8$ .

Минералы группы чевкинита характеризуются модулярным строением [4,5], а также принадлежат полисоматической серии с общей формулой  $\{A_4B(T_2O_7)_2\}\{C_2D_2O_8\}_m$  ( $m = 1, 2$ ) в основе которой лежат модули рутилового типа [6]. Выполненный нами кристаллохимический анализ структур природных и синтетических представителей группы чевкинита в рамках формализма OD-теории [7] позволил объединить их в единое OD-семейство, симметрия которого описывается единым OD-группоидом [3].

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №20-77-10065-П.*

[1] Macdonald et al. *Amer. Mineral.*, 2019, 104(3), 348–369.

[2] Chukanov N.V. et al. *New Data on Minerals*, 2012, 47, 33–42.

[3] Аксенов С.М. и др. *Литосфера*, 2024. (в печати)

[4] Ferraris G., Makovicky E., Merlino S. *Crystallography of Modular Materials*. OUP, 2008.

[5] Malcherek et al. *Phys. Chem. Miner.* 2021, 2021, 48(2), 10.

[6] Wang S., Hwu S.-J. *JACS*, 1992, 114, 6920–6922.

[7] Аксенов С.М. и др. *Журнал структурной химии*, 2023, 64(10), 117102.

## ЗАВИСИМОСТЬ ВАЛЕНТНЫХ УГЛОВ АТОМА КРЕМНИЯ В ОРГАНИЛ(ТРИФТОРСИЛАНАХ)

Зельбст Э.А.

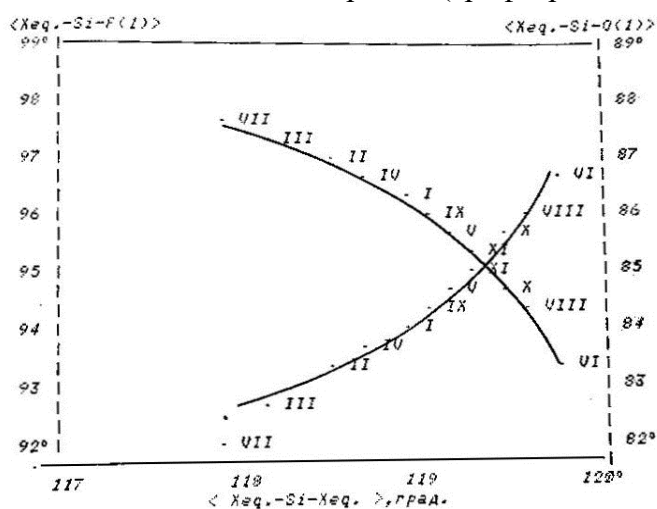
Иркутский госуниверситет, кафедра физики; zelbst@rambler.ru

## DEPENDENCE OF THE VALENCE ANGLES OF THE SILICON ATOMS IN ORGANIC(TRIFLUOROSILANES)

Zel'bst E.A.

Irkutsk university, cheir of chisice; zelbst@rambler.ru

Ранее считалось, что полиэдр пентакоординированного атома кремния в органических соединениях можно описать в рамках представления  $sp^3d_z^2$ -гибридных орбиталей этого атома. Известен подход к этому явлению Ф. Либау [1]. Угловые характеристики атома кремния в молекулах от идеальной  $sp^3$ - до идеальной  $sp^3d_z^2$ - координации зависят от межатомного расстояния Si←O. Найденная зависимость для исследованных нами органил(трифторсиланов) указывает на непрерывный переход валентных экваториальных и аксиальных углов атома кремния (рис.).



Возникает вопрос – как объяснить «пятерную» координацию атома кремния в изученных органил(трифторсиланах), названных нами «драконоидами»? Наиболее подробно это описано с точки зрения теории трехцентровых связей, которая предполагает, что центральный атом кремния использует для образования связей с лигандами  $ns$  – и  $np$ - орбитали, вклад же  $nd$  –

орбиталей настолько незначителен, что ими можно пренебречь [2,3]. Теория трехцентровой связи представляется здесь более строгой и универсальной по сравнению с традиционной теорией полной гибридизации атомных орбиталей кремния. В рамках этой теории, в молекулах (O-Si)(ароилоксиметил)трифторсиланов и их аналогов аксиальные атомы фтора и кислорода образуют с атомом кремния гипervalентную четырехэлектронную трехцентровую связь, обеспечивающую стабильность молекулы. Несмотря на ряд допущений, модель гипервалентных связей более реалистично описывает их электронную и пространственную структуру.

С благодарностью моим учителям академику РАН М.Г.Воронкову и доктору г-м.н. А.А.Кашаеву.

[1] Либау Ф. Структурная химия силикатов. М.: Мир, 1988, 286 с.

[2] Сидоркин В.Ф., Пестунович В.А., Воронков М.Г. Успехи химии, 1980, Т.69(5), 789-813.

[3] Зельбст Э.А., Адамович С.Н. Химическая безопасность /Chem. Safety Science., 2023, V.7(1), 39-47. DOI:10.25514/CHS.2023.1.24003.



## СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СУЛЬФИДОВ ИЗ КИМБЕРЛИТОВЫХ ПОРОД

**Зинчук М.Н., Зинчук Н.Н.**

Западно-Якутский научный центр (ЗЯНЦ) АН РС (Я), Мирный, Россия

Zinchuk M.N., Zinchuk N.N. "Structural and morphological features of sulfides from kimberlite rocks»

В кимберлитовых диатремах древних платформ мира среди вторичных новообразований широким распространением пользуются *сульфиды*. Большинство изученных нами сульфидов образуют друзы или кристаллы в раздувах карбонатных жил и прожилков. *Пирит* образует в кимберлитовых диатремах как сплошные массы и агрегаты, так и отдельные кристаллы и их друзы. Выделяется несколько генераций пирита: 1 генерация кубооктаэдрического габитуса с мозаично-блоковым строением локализована в трещинах, выполненных друзами светло-коричневого кальцита. Пирит II генерации – более мелкий, нарастающий на другие минералы, где ему соответствуют на дифрактограммах отражения, равные 0,238; 0,1914 и 0,103 нм. *Марказит* встречается как в основной массе пород, так и в виде прожилков и кайм вокруг вкрапленного серпентина и других новообразований. Наиболее часто минерал наблюдается в виде кубических и октаэдрических кристаллов, на которых кроме граней пинакоида отмечаются также элементы дипирамиды, придающие друзам таких выделений гребенчатый облик. *Сфалерит* установлен нами в некоторых горизонтах верхних частей кимберлитовых трубок в ассоциации с другими сульфидами. На стенках трещин минерал образует идиоморфные кристаллы, которые диагностируются на дифрактограммах по серии отражений с межплоскостными расстояниями, равными 0,312; 0,2714; 0,1910 и 0,1636 нм. Параметр элементарной ячейки сфалерита ( $a_0 = 0,8411$  нм) подчеркивает его чистоту в отдельных мономинеральных выделениях. *Галенит* встречен в небольшом количестве в верхних частях некоторых кимберлитовых диатрем с габитусами: а) октаэдрический с подчиненным развитием куба и ромбододекаэдра; б) кубический, где подчинены грани октаэдра и ромбододекаэдра; в) кубооктаэдрический. На дифрактограммах новообразований минералу принадлежат рефлексы с межплоскостными расстояниями 0,296 и 0,211 нм;  $a_0 = 0,592$  нм. *Миллерит* отмечен во многих диатремах в виде примеси в новообразованиях сульфидов. Встречается минерал и в серпентин-кальцитовых псевдоморфозах по оливину, в пустотах выщелачивания, а также в качестве включений в прожилках кальцита. *Пирротин* развивается в кимберлитах по мелким трещинам. Часто встречается он в виде тонкозернистых мелких агрегатов в кальцитовых прожилках. На дифрактограммах ему соответствуют рефлексы с межплоскостными расстояниями, равными 0,298; 0,264 и 0,207 нм. *Точилинит* диагностирован во многих кимберлитовых диатремах, где его агрегаты имеют черный цвет с бронзовым оттенком. На дифрактограммах минерал диагностируется по рефлексам с межплоскостными расстояниями 1,065 и 0,537 нм. *Халькопирит* установлен в кимберлитах верхних горизонтов отдельных кимберлитовых диатрем, где диагностируется по серии отражений 0,303; 0,258; 0,186 и 0,158 нм. Параметры элементарной ячейки минерала:  $a_0 = 0,527$  нм;  $c_0 = 1,039$  нм. Образование сульфидов (в первую очередь сульфидов железа) происходит и в настоящее время, поскольку заражение трещинных вод

сероводородом в некоторых диатремах достаточно велико. Сульфиды выделялись и в гидротермальную стадию при довольно высоких температурах, на что указывают включения пирита в аметисте. Главным источником серы для сульфидов были вмещающие кимберлитовые диатремы докембрийские и нижнепалеозойские осадочные толщи, трещинные воды которых (как и высокоминерализованные водные растворы) были обогащены сероводородом.

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТИОНОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ ЛОБАНОВИТА С ГОРЫ КОАШВА В ХИБИНСКОМ МАССИВЕ (КОЛЬСКИЙ ПОЛУОСТРОВ)

Ильин Г.С.<sup>1</sup>, Чуканов Н.В.<sup>2</sup>, Лисицин Д.В.<sup>3</sup> и Аксенов С.М.<sup>1,4</sup>

<sup>1</sup> Лаборатория арктической минералогии и материаловедения, ФИЦ КНЦ РАН

<sup>2</sup> ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН

<sup>3</sup> ФБУ «Музей Самоцветы»

<sup>4</sup> Геологический институт, ФИЦ КНЦ РАН, aks.crys@gmail.com

Минералы надгруппы астрофиллита с общей формулой  $A_{2p}B_rC_7D_2(Si_4O_{12})_2IX^O_{D2}X^O_{A4}X^P_{Dn}WA_{12}$  [1,2] широко распространены в агпаитовых породах Хибинского массива. Нами был изучен лобановит («магнезиоастрофиллит») из пегматита, вскрытого Коашвинским карьером Восточного рудника АО «Апатит» на горе Коашва (Хибинский щелочной массив) [3]. Лобановит образует округлые тёмно-коричневые агрегаты величиной до нескольких сантиметров, состоящие из отдельных хорошо сформированных длиннопризматических кристаллов размером до 1 мм.

Химический состав получен методом рентгеноспектрального микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, 20 кВ, 400 пА). Эмпирическая формула лобановита, рассчитанная на 8 атомов кремния, имеет вид ( $Z = 2$ ):  $(Na_{1.90}K_{1.86}Ca_{0.18}Ba_{0.02})(Fe_{3.04}Mg_{1.89}Mn_{0.89}Al_{0.05}Cr_{0.01})(Ti_{1.77}Nb_{0.05})Si_8O_{24}(OH,O)_{6+x}$ . Рентгеноструктурные исследования лобановита выполнены на монокристалльном рентгеновском дифрактометре Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoK $\alpha$ -излучение). Параметры моноклинной элементарной ячейки:  $a = 5.3329(1)$ ,  $b = 23.1500(5)$ ,  $c = 10.3844(2)$  Å,  $\beta = 99.640(2)^\circ$ ,  $V = 1263.92(4)$  Å<sup>3</sup>; пр. гр.  $C2/m$  ( $R_{int} = 2.1\%$ ). Распределение катионов проводилось на основе расстояний катион-анион, а также с учетом рассеивающей способности каждой позиции. Структура уточнена до итогового значения  $R = 2.8\%$  в анизотропном приближении атомных смещений с использованием 1918 отражений с  $I > 3\sigma(I)$  с помощью программы JANA2006 [4].

Уточненная кристаллохимическая формула имеет вид ( $Z = 2$ ):  $A(K_{0.93}Ba_{0.01}\square_{0.06})_2 B(Na_{0.95}Ca_{0.05}) [M^1Na M^2(Mn_{0.445}Fe^{2+}_{0.375}Na_{0.115}Ca_{0.065})_2 M^3(Fe^{2+}_{0.625}Mg_{0.375})_2 M^4(Mg_{0.57}Fe^{2+}_{0.43})_2 (OH)_4] [D(Ti_{0.885}Fe^{3+}_{0.09}Nb_{0.025})O(Si_4O_{12})]OH_{0.1} ]_2$ , где квадратными скобками последовательно выделены основные ключевые фрагменты структуры – центральный октаэдрический  $O$ -слой и внешние гетерополиэдрические  $H$ -сетки. В целом, изученный образец лобановита близок к описанным ранее, но отличается особенностями распределения катионов по позициям. Так, в  $D$ -позиции, наряду с титаном, впервые установлена примесь железа и ниобия, а в межпакетном пространстве выявлено частичное замещение катионов калия и натрия на барий и кальций соответственно, что не отмечалось в предыдущих публикациях.

*Рентгеноструктурный и кристаллохимический анализ выполнен при финансовой поддержке гранта РНФ №20-77-10065-П.*

- [1] Sokolova E. et al. *Mineralogical Magazine*, 2017. 81. 143–153.  
[2] Ямнова Н.А., Аксенов С.М. *Кристаллография*, 2022. 67. 153–169.  
[3] Ильин Г.С. и др. *Записки РМО*, 2024. (в печати).  
[4] Petříček V., et al. *Zeitschrift fur Kristallographie*. 2014. 229 (5). 345–352.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СЕМЕЙСТВА СЛОЖНЫХ  
ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ОКСОГАЛОГЕНИДОВ СВИНЦА:  $\text{MPb}_8\text{O}_4\text{X}_9$  (M = K,  
Rb, Cs; X = Cl, Br)

**Киреев В.Е.<sup>1,2</sup>, Чаркин Д.О.<sup>1,2</sup>, Сийдра О.И.<sup>3</sup> и Аксенов С.М.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия; kvad2000@yandex.ru*

<sup>2</sup> *МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия;*

<sup>3</sup> *Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия;*

SYNTHESIS AND RESEARCH OF A FAMILY OF COMPLICATED FOUR-  
COMPONENT LEAD OXOGALOGENIDES:  $\text{MPb}_8\text{O}_4\text{X}_9$  (M = K, Rb, Cs; X = Cl, Br)

**Kireev V.E.<sup>1,2</sup>, Charkin D.O.<sup>1,2</sup>, Siidra O.I.<sup>3</sup> and Aksenov S.M.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *FIC Kola Scientific Centre, RAS, Apatity, Russia; kvad2000@yandex.ru.*

<sup>2</sup> *Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia;*

<sup>3</sup> *Institute of Earth Sciences, SPbSU, St. Petersburg, Russia;*

Оксогалогениды сочетают в себе структурные и функциональные преимущества как оксидов, так и галогенидов. В настоящее время к ним возрос интерес благодаря их физическим свойствам, например, фотокаталитической активности, нелинейной оптике и прозрачности в инфракрасной области. При этом, для оптических материалов со свойствами в ИК области, необходим широкий диапазон ИК-пропускания, для которого необходимо введение атомов тяжелых металлов. В оксогалогенидах свинца колебания связи Pb-O обычно расположены в средней ИК-области с пиком при  $722\text{ см}^{-1}$  (~14 мкм). Таким образом, исследование подобных систем представляет довольно большой практический интерес.

Методом твердофазного синтеза недавно были получены изоструктурные соединения  $\text{TPb}_8\text{O}_4\text{Br}_9$  [1] и  $\text{RbPb}_8\text{O}_4\text{Cl}_9$  [2], характеризующиеся сильным двулучепреломлением. Для поиска возможных структурных аналогов нами была проведена серия синтезов путем перебора сочетаний щелочных катионов и галогенидов. В результате были получены изоструктурные соединения с общей формулой  $\text{MPb}_8\text{O}_4\text{X}_9$  (M = K, Rb, Cs; X = Cl, Br). Все образцы представляли из себя порошкообразные вещества с минимальным количеством примесных фаз.

Полученные соединения изучены методом рентгеноструктурного анализа с помощью порошкового дифрактометра Rigaku Miniflex II (CuK $\alpha$ -излучение).

Полученные параметры элементарных ячеек возрастают при увеличении радиуса как щелочного металла, так и увеличению радиуса галогенида. Параметры изменяются в диапазоне  $a = 11.927(1) \text{ \AA}$  и  $c = 7.953(1) \text{ \AA}$  до  $a = 12.434(2) \text{ \AA}$  и  $c = 8.238(2) \text{ \AA}$ .

Кристаллическая структура соединения  $\text{RbPb}_8\text{O}_4\text{Br}_9$  изучена с помощью монокристаллического дифрактометра Bruker APEX II DUO (MoK $\alpha$ -излучение). Параметры тетрагональной элементарной ячейки:  $a = 12.3817(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.2215(3) \text{ \AA}$ ;  $V = 1260.4(1) \text{ \AA}^3$ ; пр. гр.  $P4/n$ . Структура уточнена до итогового значения  $R = 3.34\%$  с использованием 1224 отражений  $F_o > 4\text{sig}(F_o)$ .

[1] Keller H.-L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1982 491, 191-198

[2] Fan Z., Bai C., Shi H., Zhang M., Zhang B., Zhang J., Li J. *Dalton Trans.*, 2021, 50, 14038

## МИНЕРАЛОПОДОБНЫЕ ОКСОСОЛИ К И Mn: ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛОХИМИИ И МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ

**Кирюхина Г.В.<sup>1,2</sup>, Якубович О.В.<sup>1</sup> и Шванская Л.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет; yakubovich.olga320@gmail.com,  
lshvanskaya@mail.ru

<sup>2</sup> ИЭМ РАН; g-biralo@yandex.ru

## MINERAL-LIKE K, Mn-OXOSALTS: CRYSTAL CHEMICAL FEATURES AND MAGNETIC PROPERTIES

**Kiriukhina G.V.<sup>1,2</sup>, Yakubovich O.V.<sup>1</sup> and Shvanskaya L.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Lomonosov MSU, Faculty of Geology; yakubovich.olga320@gmail.com,  
lshvanskaya@mail.ru

<sup>2</sup> Korzhinskii Institute of Experimental Mineralogy RAS; g-biralo@yandex.ru

Кристаллические структуры минералоподобных соединений  $\text{K}_3\text{Mn}_4\text{Si}_{10}\text{O}_{24.33}(\text{H}_2\text{O}, \text{OH})_3/\text{V}, \text{B}$  (I) и  $\text{K}_2\text{Mn}_3\text{O}(\text{OH})[\text{VO}_4][\text{V}_2\text{O}_7]$  (II) [1,2], полученных в гидротермальных условиях, установлены на базе низкотемпературного рентгенодифракционного эксперимента.

Отличительная черта обеих структур – зубчатые цепочки из октаэдров марганца. Так, в структуре (I) присутствуют два типа кластеров марганцевых октаэдров с топологией, описанной в минералах симаните и липскомбите. Марганцевые цепочки встраиваются в каналы силикатного каркаса, характеризующегося высокой степенью дефектности из-за вакансий и примесей. Изоструктурная силикату цоизиту, фаза (II) образована цепочками из полиэдров двух- и трехвалентного марганца, объединенных сложным ванадатным анионом, с формированием гетерополиэдрического паракаркаса, пустоты которого заселены атомами калия. На данный момент известно еще лишь одно соединение, содержащее одновременно орто- и диортованадатные группы – минерал кайнотропит из fumarol Ядовитая вулкана Толбачик, Камчатка [3].

Показано, что зубчатые цепочки из марганцевых октаэдров, характерные для новых фаз, являются источником нетривиальных магнитных свойств, связанных с низкоразмерным магнетизмом и фрустрацией. Так, кристаллы  $K_3Mn_4Si_{10}O_{24.33}(H_2O,OH)_3/V,V$  не проявляют признаков дальнего магнитного упорядочения вплоть до 2 К. Для кристаллов  $K_2Mn_3O(OH)[VO_4][V_2O_7]$  переход в упорядоченное антиферромагнитное состояние наблюдается в измерениях теплоемкости, но не на кривой магнитной восприимчивости. Расчеты спиновых обменных взаимодействий показали, что вклад в магнитную восприимчивость от ферромагнитных кластеров маскирует наблюдаемое антиферромагнитное основное состояние.

[1] Yakubovich O., Shvanskaya L., Kiriukhina G. *et al. CrystEngComm*, 2022, 24, 6964–6973.

[2] Yakubovich O., Shvanskaya L., Kiriukhina G. *et al. Inorg. Chem.*, 2023, 62, 14180–14190.

[3] Pekov I., Zubkova N., Yapakurt V. *et al. Canad. Mineral.*, 2020, 58, 155–165.

## СТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОМПЛЕКСОВ С БИОЛИГАНДАМИ

Князев А.В.<sup>1</sup>, Сомов Н.В.<sup>1</sup>, Князева С.С.<sup>1</sup>, Диаалдин Х.М.<sup>1</sup>, Аль-Карави А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского;  
knyazevav@gmail.com

## STRUCTURAL STUDIES OF COMPLEXES WITH BIOLIGANDS

Knyazev A.V.<sup>1</sup>, Somov N.V.<sup>1</sup>, Knyazeva S.S.<sup>1</sup>, Diaaldin H.M.<sup>1</sup>, Al-Karavi A.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Lobachevsky University; knyazevav@gmail.com

Изучение процессов взаимодействия между аминокислотами и лантаноидами имеет важное биологическое и биомедицинское значение, в частности, в физиологических условиях, например, для разработки спектроскопических зондов для исследования биологических систем, искусственных нуклеаз и контрастных веществ в магнитно-резонансной томографии.

Разработаны методики синтеза новых координационных соединений лантаноидов с глицином, аланином и пролином. При рентгеноструктурном исследовании монокристаллов установлена кристаллическая структура соединений и описаны схемы термического разложения для большинства соединений.

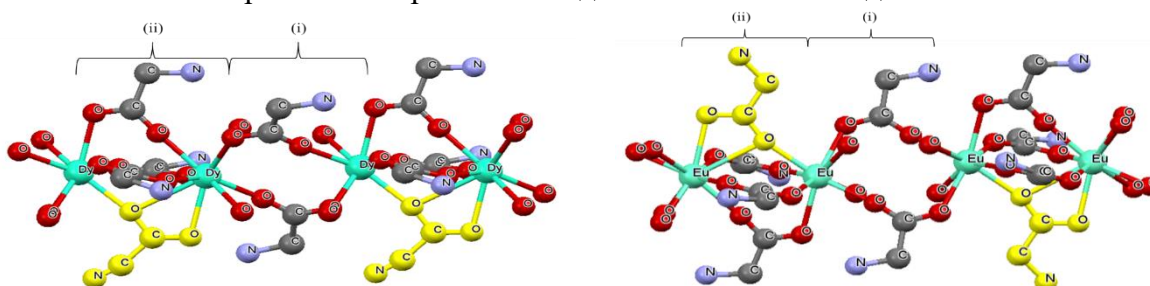


Рисунок. Структура  $[\text{Dy}_2(\text{Gly})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$  (цис) и  $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$  (транс)

(i) - двойной бидентатный мостик,  $(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_2$ ,

(ii) - четырехкратный хелатный мостик  $(\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1)_1 + (\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_3$

Figure. Structure of  $[\text{Dy}_2(\text{Gly})_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$  (cis) и  $[\text{Eu}_2(\text{Gly})_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}](\text{ClO}_4)_6$  (trans)

(i) - double bidentate bridge,  $(\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_2$ ,

(ii) - quadruple chelate bridge  $(\mu_2\text{-}\eta^2\eta^1)_1 + (\mu_2\text{-}\eta^1\eta^1)_3$

#### *Благодарности*

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (базовая часть государственного задания, проект № FSWR-2023-0025).

[1] Knyazev A.V., Alahmad A.K., Somov N.V., Knyazeva S.S., Markin A.V. *Journal of Chemical Crystallography*, 2021, 51, 491–496.

[2] Knyazev A.V., Somov N.V., Shipilova A.S., Gusarova E.V., Knyazeva S.S., Stepanova O.V., Chuprunov E.V. *Journal of Molecular Structure*, 2017, 1141, 164-169.

## ГИДРОКСИЛАПАТИТЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ: КРИСТАЛЛОХИМИЯ, МАГНИТНЫЕ И АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА

**Корнеев А.В.<sup>1</sup>, Франк-Каменецкая О.В.<sup>1</sup>, Кузьмина М.А.<sup>1</sup>, Сергиенко Е.С.<sup>1</sup>,  
Малышев В.В.<sup>2</sup>, Сидельникова О.П.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия,  
a\_v\_korneev@list.ru

<sup>2</sup> Военно-медицинская академия им. С. М. Кирова, Санкт-Петербург, Россия

## HYDROXYAPATITES MODIFIED WITH IONS OF TRANSITION METALS: CRYSTAL CHEMISTRY, MAGNETIC AND ANTIBACTERIAL PROPERTIES

Korneev A.V.<sup>1</sup>, Frank-Kamenetskaya O.V.<sup>1</sup>, Kuz'mina M.A.<sup>1</sup>, Sergienko E.S.<sup>1</sup>, Malyshev V.V.<sup>2</sup> and Sidel'nikova O.P.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia, a\_v\_korneev@list.ru

<sup>2</sup> S.M. Kirov Military Medical Academy, Saint Petersburg, Russia

Гидроксилапатит (ГАп,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), основной минеральный компонент костей и зубов человека, активно используется в биомедицине. Двухвалентные переходные металлы ( $\text{Me}^{2+} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ ) способны замещать кальций в кристаллической структуре ГАп, наделяя его новыми свойствами. Цель нашего исследования – выявить общие закономерности вхождения переходных металлов в ГАп и их влияние на магнитные и антибактериальные свойства ГАп.

Проведены синтезы ГАп из растворов ( $T = 90, 150, 200^\circ\text{C}$ ) при различных концентрациях основных компонентов, примесных металлов и анионов  $\text{F}^-$  и  $\text{Cl}^-$ .

Полученные порошки исследованы методами порошковой рентгенографии, колебательной и EDX спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, магнитометрии. Исследование антибактериальных свойств проведено методом диффузии диска на бактериях *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*.

Вхождение переходных металлов существенно уменьшает ПЭЯ ( $c > a$ ) ГАп. Предельные концентрации  $Me^{2+}$  зависят, в основном, от близости  $R_{Me^{2+}}$  к  $R_{Ca^{2+}}$  и ранжируются следующим образом:  $Ni < Zn < Fe < Co < Mn$ . По данным уточнения методом Ритвельда,  $Me^{2+}$  входят в позицию Ca1. При превышении предельной концентрации происходит аморфизация ГАп (Mn, Co, Fe) либо образование других фосфатов (Ni, Zn). Гидротермальные условия синтеза и добавки фтора и хлора позволяют существенно увеличить ОКР апатита. Mn-, Fe-, Co- и Ni-содержащие ГАп обладают парамагнитными свойствами, в отличие от беспримесного гидроксилapatита. Магнитная восприимчивость ГАп увеличивается прямо пропорционально содержанию примесных катионов в кристаллической решётке. Кобальтсодержащие ГАп проявляют более сильные антибактериальные свойства, чем беспримесный ГАп, образуя зоны подавления роста.

#### *Благодарности*

Работа выполнена в РЦ СПбГУ: РДМИ, Геомодель, РЦММ, ДФМ, ИТКН, ОЛМИВ и на кафедре микробиологии ВМА.

### УЧЕТ НЕОДНОРОДНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ДИФРАКЦИОННЫХ ДАННЫХ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО СФЕРИЧЕСКОГО ОБРАЗЦА

**Кудряшов М.В.<sup>1</sup>, Сомов Н.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, г. Нижний Новгород; e-mail: m.v.kudryashov@phys.unn.ru, somov@phys.unn.ru

### INHOMOGENEOUS ABSORPTION CORRECTION IN CRYSTALLINE SPHERICAL SAMPLE X-RAY DIFFRACTION DATA

**Kudryashov M. V.<sup>1</sup>, Somov N. V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> National Research Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod; e-mail: m.v.kudryashov@phys.unn.ru, somov@phys.unn.ru

Используемые в настоящее время методы учета поглощения рентгеновского излучения в рентгеноструктурном анализе, как правило, предполагают, что линейный коэффициент поглощения постоянен во всем объеме исследуемого образца. Однако он может изменяться в различных частях кристалла, например, вследствие дефектов, неоднородного вхождения примесных и допирующих элементов.

В данной работе представлены результаты исследования особенностей поглощения рентгеновского излучения кристаллическим образцом сферической формы в предположении, что коэффициент поглощения описывается некоторой функцией координат. Предложен метод учета неоднородного поглощения для кристаллических

образцов сферической формы с неоднородным распределением коэффициента поглощения в объеме [1]. Расчет поправки на поглощение для интенсивности дифракционного рефлекса проводится численным интегрированием по специальной сетке в объеме сферического образца. Поиск параметров функции коэффициента поглощения проводится нелинейным МНК.

Показано, что неоднородность поглощения в сферическом образце может оказывать существенное влияние на интенсивность рефлексов, регистрируемых при проведении дифракционного эксперимента. Установлено, что коэффициент ослабления дифрагированного пучка зависит от направления градиента коэффициента поглощения.

Для апробации предлагаемого метода учета поглощения рентгеновского излучения были получены кристаллические образцы с неоднородным распределением поглощающей способности в объеме на основе хлорида калия KCl, бромида калия KBr и их твердого раствора замещения  $KCl_xBr_{(1-x)}$ .

*Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в рамках госзадания № FSWR-2023-0035*

[1] Кудряшов М.В., Сомов Н.В. Заводская лаборатория: Диагностика материалов, 2022, 88 (11), 41-45

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, ЛЕГИРОВАННЫХ КАТИОНАМИ КОБАЛЬТА И НИКЕЛЯ

**Лебедев В.Н.<sup>1</sup>, Дейнеко Д.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия; vladimir.lebedev@chemistry.msu.ru

## SYNTHESIS AND STUDY OF ANTIBACTERIAL CALCIUM PHOSPHATES DOPED WITH COBALT AND NICKEL CATIONS

**Lebedev V.N.<sup>1</sup>, Deyneko D.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Moscow State University named after M.V. Lomonosov, Faculty of Chemistry, Moscow, Russia; vladimir.lebedev@chemistry.msu.ru

Керамические имплантаты на основе низкотемпературной модификации фосфата кальция  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  используются в регенеративной медицине для восстановления поврежденной костной ткани благодаря её химическому подобию минеральной составляющей настоящей кости человека [1]. Риск бактериальной инфекции в послеоперационном периоде требует применения антибиотиков, что остается сложной проблемой из-за резистентности бактерий и образования биопленок на поверхности имплантата. Следовательно, существует необходимость в разработке новых материалов, которые не только обладают биосовместимыми свойствами, но и проявляют ингибирование роста распространенных штаммов микроорганизмов.



Целью данного исследования являлось изучение влияния замещений ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на катионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , выявление влияния такого замещения на состав и структуру  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , а также на физико-химические и биологические свойства последних.

Твердые растворы  $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $x=0, 0.33, 0.5, 0.67, 1, 1.33, 1.58$ ) и  $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_7$  ( $x=0, 0.33, 0.5, 0.67, 1$ ) со структурой  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  были получены высокотемпературным твердофазным синтезом. Фазовый анализ и структурные исследования показали, что предел вместимости структуры  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  катионов никеля или кобальта составила 9.5 моль/%. При более высоких содержаниях, катионы  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  формируют примесные фазы после полного замещения октаэдрической позиции М5. Исследования на мезенхимальных стволовых клетках показали, что полученные образцы являются биологически совместимыми. Исследования на антибактериальную активность проводились на пяти различных штаммах микроорганизмов: *E.coli*, *S.aureus*, *E.faecalis*, *P.aeruginosa* и *C.albicans*.

Таким образом, цитосовместимые и антибактериальные свойства полученной серии твердых растворов  $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Ni}_x(\text{PO}_4)_7$  и  $\text{Ca}_{10.5-x}\text{Co}_x(\text{PO}_4)_7$ , делают данные фосфаты перспективными для создания антиинфекционных костных имплантатов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 23-73-10007).

[1] Walsh, W.R., Vizesi, F., Michael, D., Auld, J., Langdown, A., Oliver, R., Yu, Y., Irie, H., Bruce, W.  $\beta$ -TCP bone graft substitutes 570 in a bilateral rabbit tibial defect model. // *Biomaterials*. 2008. 29. P. 266–271.

ВЕЩЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ДРЕВНЕЙ КЕРАМИКИ ПАМЯТНИКА  
КОМСОМОЛЬСКОЕ 3 (КАРЕЛЬСКИЙ ПЕРЕШЕЕК)

Малярова А.Д.<sup>1</sup>, Кульков А.М.<sup>2</sup>, Корнеев А.В.<sup>1</sup>,  
Франк-Каменецкая О.В.<sup>1</sup>, Герасимов Д.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия. a.malyarova@mail.ru

<sup>2</sup> Ресурсный центр «Рентгенодифракционные методы исследования», Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия.

<sup>3</sup> Музей антропологии и этнографии Петра Великого (Кунсткамера) РАН, Санкт-Петербург, Россия.

<sup>5</sup> Отдел археологии МАЭ РАН, Университетская наб., д.3, 199034, Санкт-Петербург, Россия: dger@kunstkamera.ru

MATERIAL COMPOSITION OF THE ANCIENT POTTERY  
FROM THE KOMSOMOLSKOYE 3 SITE (KARELIAN ISTHMUS)

Malyarova A.D.<sup>1</sup>, Kulkov A.M.<sup>2</sup>, Korneev A.V.<sup>1</sup>,  
Frank-Kamenetskaya O.V.<sup>1</sup>, Gerasimov D.V.<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> Crystallography department, Institute of Earth Sciences, St. Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia.

<sup>2</sup> Research centre for X-ray Diffraction Studies, St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> Peter the Great Museum of Anthropology and Ethnography (Kunstkamera) RAS, St. Petersburg, Russia.

Археологический памятник Комсомольское 3, расположенный в восточной части Карельского перешейка, представляет остатки стратифицированного многослойного поселения, содержит материалы позднего мезолита – раннего железного века. Коллекция из 23 образцов пяти культурно-хронологических типов керамики была изучена методом порошковой рентгенографии (РФА), компьютерной микротомографии и порометрии. На поселении представлены типы керамики: 1 тип – ранняя гребенчатая (сперрингс) – ранний неолит (вт. пол. VI– нач. IV тыс. до н.э.); 2 тип – типичная гребенчато-ямочная – средний неолит (первая половина IV тыс. до н.э.); 3 тип – поздняя гребенчатая – поздний неолит (вт. пол. IV тыс. до н.э.) 4 тип – пелья – поздний неолит (конец IV – нач. III тыс. до н.э.); 5 тип – сетчатая – эпоха бронзы-раннего металла (конец III – I тыс. до н.э.). Результаты РФА показали, что образцы всех типов содержат кварц (преобладает), высокий альбит и максимальный микроклин в разных соотношениях, а также мусковит, амфибол (ряда тремолит-ферроактинолит) и глины смектит-хлоритового состава. Минеральный состав керамики (типа 1,2) указывает на добавление к глине дробленного гранита, пористость образцов – 18-20% (порометрия). Более молодая керамика типа 3 содержит много кварца, это пористая керамика (28-30%) с органикой и кварцевым песком. Есть сосуды с примесью кварцевого песка, без органики, пористость которых сопоставима с более древней. В одном из сосудов керамики типа 4 (пористость 28-30%) присутствует тальк и большое количество амфибола. Наиболее молодая керамика типа 5 по минеральному составу и пористости соответствует наиболее древней керамике (типы 1,2), но фазы лучше окристаллизованы, что может объясняться изменением технологии изготовления.

## НОВЫЕ МИКРОПОРИСТЫЕ СОЕДИНЕНИЯ УРАНА

Назарчук Е.В.<sup>1</sup>, Тагирова Я.Г.<sup>1</sup>, Сийдра О.И.<sup>1</sup> и Чаркин Д.О.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кафедра кристаллографии, Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет; e.nazarchuk@spbu.ru

<sup>2</sup>Химический факультет, Московский государственный университет; d.o.charkin@gmail.com

## NEW MICROPOROUS URANIUM COMPOUNDS

Nazarchuk E.V.<sup>1</sup>, Tagirova Y.G.<sup>1</sup>, Siidra O.I.<sup>1</sup> и Charkin D.O.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Crystallography, Saint-Petersburg State University; e.nazarchuk@spbu.ru

<sup>2</sup>Department of Chemistry, Moscow State University, d.o.charkin@gmail.com

Изучение процессов образования и преобразования природных и синтетических соединений урана в зонах окисления урановых месторождений и в результате техногенеза отработавшего ядерного топлива имеет фундаментальное и прикладное значение. Понимание путей и форм миграции урана, трансурановых элементов, а также сопутствующих им тяжелых металлов базируется на особенностях кристаллохимии образуемых ими фаз. Шестивалентный уран в структурах соединений, как правило, присутствует в виде линейного комплекса – уранил иона, координированного в экваториальной плоскости четырьмя, пятью или шестью лигандами. В следствии анизотропии длин связей полиэдры уранила преимущественно объединяются друг с другом или с полиэдрами других катионов по вершинам или ребрам экваториальной плоскости образуя широкий спектр слоистых топологий. Среди всех соединений уранила наибольшим топологическим разнообразием отличаются структуры с комплексами  $TO_4$  ( $T = S, Cr, Si, Ge, Se, Mo$ ) тетраэдров. Полимеризация тетраэдрических анионов, а также геометрическое подобие между группами  $T_2O_7$  и ребрами урановых полиэдров обеспечивают возможность формирования гетерополиэдрических каркасов в структурах этих соединений. Важнейшую роль в кристаллизации каркасных соединений играет методика синтеза. Изучение топологии соединений, последовательно кристаллизующихся из водных растворов, показывает, что вновь образованные фазы часто наследуют структурные элементы предшественников, такие примеры также отмечаются при изучении фазовых переходов в структурах соединений уранила.

В рамках настоящего доклада будет представлен обзор полученных нами микропористых хроматов, сульфатов, молибдатов, а также силикатов уранила. Проведена корреляция между способами получения, свойствами и особенностями их кристаллических структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 23-27-00153, <https://rscf.ru/project/23-27-00153/>. Рентгеновские исследования проведены с использованием оборудования РЦ СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

## СТРУКТУРА СЛОИСТЫХ ПОЛИУРАНАТОВ АММОНИЯ

Неволин Ю.М.<sup>1,2</sup>, Крот А.Д.<sup>1</sup>, Гербер Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИФХЭ РАН, Россия 117342, г. Москва, Ленинский пр-т 31к.4, somonka1@gmail.com

<sup>2</sup> МГУ им. М.В. Ломоносова, Россия 119991, г. Москва, Ленинские горы 1с.3

Полиураты аммония играют важную роль в атомной энергетике, тем не менее, ни химический состав, ни структура таких соединений не установлены однозначно. Несмотря на то, что данные соединения удается получить только в виде поликристаллических образцов, развитие физико-химических методов характеристики веществ сделало возможным получение структурной информации об уранатах аммония, что и обусловило научный интерес к этой теме [1].

В данной работе образцы были синтезированы путем добавления водного раствора аммиака к твердому  $UO_3$  с различным соотношением  $UO_3/NH_3$ . Смесь перемешивали при температуре  $40^\circ C$  в течение 28 и 166 дней. Осадки промыли и исследовали набором физико-химических методов, включая порошковую рентгеновскую дифракцию, просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), элементный анализ, инфракрасную спектроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния, а также EXAFS-спектроскопию.

Было обнаружено, что свойства продуктов реакции зависят как от соотношения  $UO_3/NH_3$ , так и от времени синтеза. Был установлен химический состав двух монофазных образцов:  $3UO_3 \cdot NH_3 \cdot 5H_2O$  и  $2UO_3 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$ . Все образцы обладают слоистой структурой, аналогичной скупиту – оксогидроксиду  $U(VI)$ , в которой межслоевые молекулы воды частично замещены катионом аммония  $NH_4^+$ . Данные порошковой рентгеновской дифракции были использованы для уточнения структуры, при этом была получена дополнительная кристаллографическая информация (Табл. 1).

**Табл. 1.** Результаты уточнения структуры полиуратов аммония

|                         | $3UO_3 \cdot NH_3 \cdot 5H_2O$ | $2UO_3 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$                |
|-------------------------|--------------------------------|---|
| Пространственная группа | Pnnn                           | I2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> |
| a, Å                    | 12.229(1)                      | 12.175(1)                                     |
| b, Å                    | 15.012(1)                      | 14.421(1)                                     |
| c, Å                    | 7.1327(8)                      | 7.0691(7)                                     |
| R <sub>p</sub>          | 0.0280                         | 0.0441  |
| R <sub>wp</sub>         | 0.0366                         | 0.0498  |

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда за счёт гранта № 21-73-00138*

[1] Leinders G., Acevedo B., Jutier F., Colak G., Verwerft M. // Inorg. Chem. 2023. 62. 9807-9817.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА СВИНЕЦ-СОДЕРЖАЩИХ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ МОЛИБДАТОВ $\text{Sm}_2\text{MoO}_6$

Орлова Е.И.<sup>1,2</sup>, Харитонов Е.П.<sup>1,2</sup>, Сорокина Н.И.<sup>1</sup>, Алексеева О.А.<sup>1</sup> и Воронкова В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия; agarova@polly.phys.msu.ru

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия; voronk@polly.phys.msu.ru

Флюоритоподобные молибдаты состава  $\text{Ln}_2\text{MoO}_6$  [1] могут быть синтезированы в двойных системах  $\text{Ln}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  с любым лантаноидом. Эти материалы, называемые также оксимолибдаты, известны благодаря люминесцентным свойствам, а в последние годы исследуются как смешанные кислород-ионные и электронные проводники. Недавние теоретические и экспериментальные работы [2] показали, что структура, полиморфизм и проводящие свойства оксимолибдатов чувствительны к размеру редкоземельного (РЗЭ) катиона, а также к различным гетеровалентным замещениям. В частности, замещение крупных РЗЭ, таких как лантан или неодим на свинец приводило к появлению в этих соединениях фазового перехода, сопровождавшегося резким увеличением проводимости [3]. В данной работе планируется синтезировать оксимолибдаты самария, легированные свинцом, в виде монокристаллов и поликристаллических образцов с целью изучения влияния свинца на гигроскопические, механические и проводящие свойства таких материалов, а также на их структуру.

Соединения  $\text{Sm}_2\text{MoO}_6$ , беспримесные и допированные свинцом, были получены твердофазным синтезом на воздухе в виде керамики и раствор-расплавной кристаллизацией в виде монокристаллов. Синтезированные образцы были проанализированы методами рентгеновского фазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии, термомеханического анализа, термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), импедансной спектроскопии в сухой и влажной средах. Структура полученных монокристаллических образцов была исследована с помощью рентгеноструктурного анализа.

Свинец-содержащие поликристаллические образцы составов  $(\text{PbO})_x(\text{Sm}_2\text{MoO}_6)_{(1-x)/2}$  ( $x = 0.03, 0.05, 0.1, 0.15$ ) разреза  $\text{Sm}_2\text{MoO}_6 - \text{PbO}$  в тройной системе  $\text{Sm}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3 - \text{PbO}$  изоструктурны (пр. гр.  $I2/c$ ) беспримесному моноклинному соединению  $\text{Sm}_2\text{MoO}_6$ . Установлено линейное расширение образцов указанных составов в температурном диапазоне 25-600 °С, определены коэффициенты термического расширения керамик. Методом термогравиметрии установлено, что в диапазоне температур 1050-1100°С Рb-содержащие оксимолибдаты теряют вес из-за сублимации свинца. Проводимость допированных свинцом керамик  $\text{Sm}_2\text{MoO}_6$  увеличивается на порядок величины по сравнению с беспримесным образцом и достигает  $10^{-3}$  См/см при 900 °С.

*Благодарности: настоящая работа выполнена в рамках проекта РНФ 23-12-00221.*

[1] Brixner L.H., Sleight A.W., Lics M.S. *J. Solid State Chem.*, 1972, 5, 186-190.

[2] Morkhova Y.A., Orlova E.I., Kabanov A.A. et al. *Solid State Ionics*, 2023, 400, 116337.

[3] Voronkova V., Orlova E., Kazakov S. et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2016, 2016, 1022-1029.

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ПРИРОДНОГО ВОЛЬФРАМИТА

Петрова С.А., Пикулин К.В. и Гуляева Р.И.

Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук  
Екатеринбург, Россия; e-mail: danaus@mail.ru

## HIGH TEMPERATURE STUDIES OF THERMAL EXPANSION OF NATURAL WOLFRAMITE

Petrova S.A. Pikulin K.V., and Gulyaeva R.I.

Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,  
Yekaterinburg, Russia; e-mail: danaus@mail.ru

Минерал вольфрамит  $\text{Fe}_x\text{Mn}_{1-x}\text{WO}_4$  представляет собой твердый раствор изоморфных соединений ферберита ( $\text{FeWO}_4$ ) и гюбнерита ( $\text{MnWO}_4$ ) [1]. Сведений о термическом расширении природного вольфрамита в литературе отсутствуют. Согласно [2], рассчитанные значения КТР для крайних членов изоморфного ряда моноклинной сингонии соответствуют 5,6 и  $5,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , соответственно для  $\text{FeWO}_4$  и  $\text{MnWO}_4$ . Целью работы явилось изучение термического расширения природных образцов вольфрамита моноклинной и триклинной модификаций.

Высокотемпературные исследования термического расширения проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре D8 ADVANCE, оснащенный высокотемпературной камерой НТК2000 (Anton Paar), при нагреве в гелии в интервале от 25 до 900 °С. Как известно структура вольфрамита при нормальных условиях - моноклинная с пространственной группой P2/c. При повышении давления наблюдается анизотропное сжатие структуры с образованием триклинной модификации (пространственная группа P1) [2].

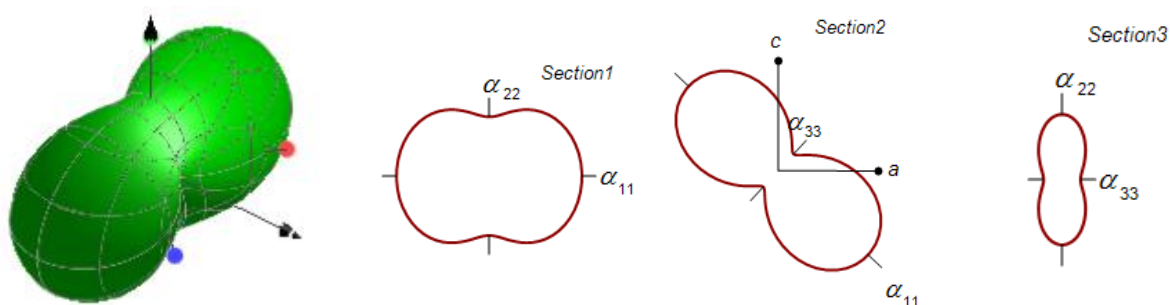


Рисунок. Фигура КТР и ее главные сечения для вольфрамита (P2/c) при 30°C.  
Shape of thermal expansion coefficients with projections for wolframite (P2/c) at 30°C.

*Работа выполнена по Государственному заданию ИМЕТ УрО РАН с использованием оборудования центра коллективного пользования «Урал – М».*

[1] Ivanov I.I., Petrov P.P. *Zap. Ross. Mineral. Obshch.*, 2017, 146(3), 35–45.

[2] Li H., Zhou S., Zhang S. *J. Solid State Chem.*, 2007, 180, 589-595.

СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ  $(\beta\text{-Ala})\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$  И  
 $(\beta\text{-Ala})\text{Cu}(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$

Позгалова Ю.С.<sup>1,2</sup>, Сийдра О.И.<sup>1</sup>, Гришаев В.Ю.<sup>1</sup>, Чаркин Д.О.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт наук о Земле, кафедра кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный университет; st087031@student.spbu.ru

<sup>2</sup> Институт химии силикатов имени Гребенщикова РАН

<sup>3</sup> Химический факультет, кафедра неорганической химии, Московский государственный университет

SYNTHESIS AND CRYSTAL STRUCTURES OF  $(\beta\text{-Ala})\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$  AND  
 $(\beta\text{-Ala})\text{Cu}(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$

Pozgalova Yu.S.<sup>1,2</sup>, Siidra O.I.<sup>1</sup>, Grishaev V.Yu.<sup>1</sup>, Charkin D.O.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Crystallography, Institute of Earth Sciences, Saint-Petersburg State University; st087031@student.spbu.ru

<sup>2</sup> Institute of Silicate Chemistry

<sup>3</sup> Faculty of Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, Moscow State University

Синтезированы методом изотермического испарения новый сульфат и селенат меди с бета аланином.  $(\beta\text{-Ala})\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$  кристаллизуется в триклинной сингонии:  $P-1$ ,  $a = 6.2479(2)$ ,  $b = 12.0019(4)$ ,  $c = 14.0344(4)$  Å,  $\alpha = 73.590(3)$ ,  $\beta = 81.582(3)$ ,  $\gamma = 75.953(3)^\circ$ ,  $V = 975.90(6)$  Å<sup>3</sup>,  $R1 = 0.024$ .  $(\beta\text{-Ala})\text{Cu}(\text{SeO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$  кристаллизуется в ромбической сингонии:  $Pna2_1$ ,  $a = 13.825(2)$ ,  $b = 7.310(2)$ ,  $c = 9.259(2)$  Å,  $V = 935.58(1)$  Å<sup>3</sup>,  $R1 = 0.042$ . Для новых соединений сняты Рамановские спектры, выполнен РФА и ЭДС. Проанализированы известные структуры сульфатов и селенатов переходных металлов с бета аланином.

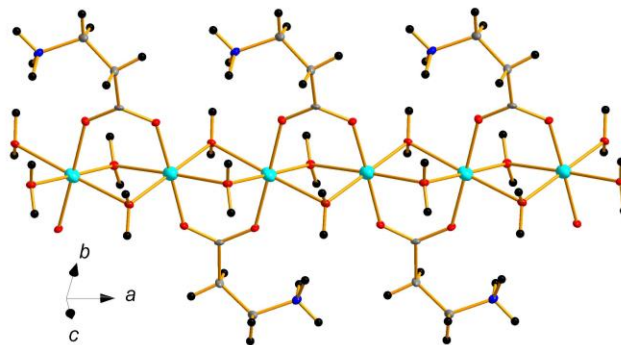


Рисунок 1. Цепочка в структуре  $(\beta\text{-Ala})\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$ .  
Figure 1. Chain in the structure of  $(\beta\text{-Ala})\text{Cu}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_3$ .

Работа выполнена на оборудовании ресурсных центров СПбГУ «Геомодель», «Микроскопии и микроанализа» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ МИНЕРАЛЬНЫХ ПИГМЕНТОВ

Рянская А.Д., Киселева Д.В. и Шагалов Е.С.

ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург; tosenka2008@gmail.com

THERMAL BEHAVIOUR OF IRON-CONTAINING MINERAL PIGMENTS  
Ryanskaya A.D., Kiseleva D.V. and Shagalov E.S.

IGG UB RAS; tosenka2008@gmail.com

Одними из главных проблем изучения природных пигментов в археологии являются вопросы происхождения и предварительного обжига красной охры, изготовленной на основе гематита или гетита. На Среднем и Южном Урале находится множество археологических памятников и погребений, в которых были обнаружены находки пигментов. В связи с этим, методом терморентгенографии были исследованы 7 природных пигментов различного окраса с целью локализации источников сырья и возможности определения их обжига.

Рентгенофазовый анализ выполнен на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000 с использованием излучения  $\text{CuK}\alpha$  и термоприставки Anton Paar NTK1200. Диапазон записи углов  $2\theta$  составлял от  $20^\circ$  до  $70^\circ$ , скорость съемки  $1^\circ/\text{мин}$ . Температура нагрева от  $25$  до  $1100^\circ\text{C}$ .

При термическом воздействии на образцы гематита наблюдается совершенствование кристаллической структуры в процессе его прокаливании. При этом увеличивается параметр ячейки  $a$  и объем ячейки.

Фазовый переход гетит-гематит в образцах гетита происходит в интервале температур  $200\text{-}300^\circ\text{C}$ . После разложения гетита, вероятно, образуется промежуточная фаза нестехиометрического состава («протогематит»). Параметр ячейки  $b$  гетита резко уменьшается в ходе фазового превращения, тогда как  $a$  и  $c$  продолжают увеличиваться. Согласно данным статьи [1] протогематит имеет дефицит железа и сохраняет остаточные гидроксильные группы для баланса заряда. С повышением температуры протогематит постепенно превращается в гематит. В результате вокруг кластеров гематита образуется межслоевое пространство (поры).

Полученные данные дают информацию о структурных преобразованиях гематита и гетита в процессе обжига и могут быть использованы для локализации источников сырья для археологических исследований.

## *Благодарности*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 22-18-00593.

[1] Alessandro F. Gualtieri and Paolo Venturelli. In situ study of the goethite-hematite phase transformation by real time synchrotron powder diffraction// American Mineralogist, Volume 84, pages 895–904, 1999.



## ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ КУЛАРИТА

Серебренникова П.С.<sup>1,2</sup>, Громилов С.А.<sup>1,2</sup>, Гриненко В.С.<sup>3</sup> и Угапьева С.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет; serebrennikova@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН; grom@niic.nsc.ru

<sup>3</sup>Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН; grinenkovs52@mail.ru;  
sargylana-ugapeva@yandex.ru

## STUDY OF THE COULARITE CRYSTAL STRUCTURE

Serebrennikova P.S.<sup>1,2</sup>, Gromilov S.A.<sup>1,2</sup>, Grinenko V.S.<sup>3</sup> and Ugapeva S.S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Novosibirsk State University; serebrennikova@niic.nsc.ru

<sup>2</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS; grom@niic.nsc.ru

<sup>3</sup>Diamond and Precious Metal Geology Institute SB RAS; grinenkovs52@mail.ru; sargylana-ugapeva@yandex.ru

Куларит – редкоземельный фосфат, структурный аналог моноцита [1] – рассматривается в качестве источника редкоземельных элементов.

В работе изучен образец куларита из россыпи р. Урасалах (бассейн р. Омолуй, хр. Кулар, Восточная Якутия, Северо-Восток России). По данным элементного анализа, проведенного на сканирующем электронном микроскопе, содержание элементов в исследуемом образце: Ce – 19.02, La – 3.46, Pr – 4.38, Nd – 24.41, Sm – 6.75, Gd – 2.04, P – 13.45, O – 27.31 %.

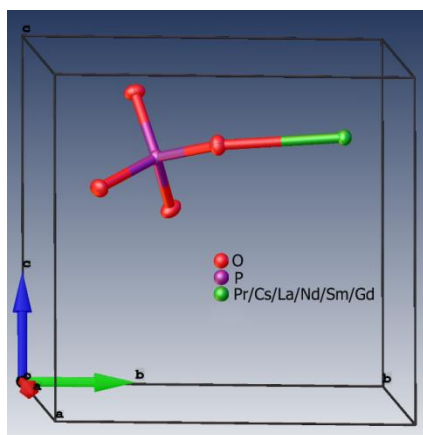


Рис. 1. Структура куларита  
Fig. 1. Kularite structure

Рентгенографическое исследование проведено на лабораторном дифрактометре Bruker D8 Venture (MoK $\alpha$ -излучение, микрофокусная трубка Incoatec I $\mu$ S 3.0, трехкрусный гониометр, детектор PHOTON III, разрешение 768 $\times$ 1024, размер пикселя 135 $\times$ 135 мкм<sup>2</sup>) в схеме Дебая-Шеррера, а также методом рентгеноструктурного анализа (РСтА) при комнатной температуре. Показано, что образец (зерно с характерной шагреновой поверхностью размером 0.2 мм) представляет собой монокристалл. По данным РСтА кристаллографические характеристики: пр. гр.  $P2_1/n$ ,  $a = 6.4765(2)$ ,  $b = 7.0207(2)$ ,  $c = 6.7975(2)$  Å,  $\beta = 103.581(1)^\circ$ . Рентгенофазовый анализ показал наличие примеси кварца. Структура куларита показана на рис. 1. Установлено, что вес тяжелого атома хорошо соответствует данным электронной микроскопии.

Проведено сравнение данных РСтА с результатами уточнения параметров элементарной ячейки по оригинальной методике [2].

*Благодарности.* Работа выполнена в рамках госзаданий ИГАБМ СО РАН, ИНХ СО РАН, и программы Приоритет-2030.

[1] Некрасова Р.А., Некрасов И.Я. Доклады Академии наук СССР, 1983, 268(3), 688-693.

[2] Serebrennikova P.S., Lobanov S.I., Sukhikh A.S., Isaenko L.I., Gromilov S.A. CrystEngComm., 2024, <https://doi.org/10.1039/D3CE01186K>.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ ОКСОБОРАТОВ  $Ln_2CaO(BO_3)_2$   
( $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd$ )

Сизов Г.С.<sup>1,2</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>1,2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>2</sup>,  
Галафутник Л. Г.<sup>2</sup>, Филатов С.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Россия; st087348@student.spbu.ru

<sup>2</sup> Институт химии силикатов РАН, Россия; rimma\_bubnova@mail.ru

HIGH-TEMPERATURE CRYSTAL-CHEMISTRY OF THE OXOBORATES

$Ln_2CaO(BO_3)_2$  ( $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd$ )

Sizov G.S.<sup>1,2</sup>, Krzhizhanovskaya M. G.<sup>1,2</sup>, Bubnova R.S.<sup>2</sup>, Galafutnik L.G.<sup>2</sup> and Filatov S.K.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia; st087348@student.spbu.ru

<sup>2</sup> Institute of Silicate Chemistry Rus. Acad. Sci., Russia; rimma\_bubnova@mail.ru

Методом твердофазных реакций получен ряд оксоборатов  $Ln_2CaO(BO_3)_2$  ( $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd$ ) и исследовано их термическое поведение в 30-1200°C. Для монокристаллов с  $Ln = Nd$  и  $Sm$  расшифрованы кристаллические структуры.

Рентгенография порошков и монокристаллов выполнена Rigaku Miniflex II ( $CuK\alpha$ , 30 кВ/15мА,  $\theta/2\theta$ ) и Rigaku XtaLAB Synergy-S ( $MoK\alpha$ , 50 кВ/1 мА), соответственно. Термическое поведение изучено на воздухе методом порошковой терморентгенографии (Rigaku Ultima IV,  $CuK\alpha$ , 40 кВ/30 мА,  $\theta/\theta$ ). Для обработки использованы комплексы PDXL2, Topas5, CrysAlis Pro, Olex2, RietToTensor.

Структура  $Eu_2CaO(BO_3)_2$  опубликована в работе [1]. Оксобораты  $Ln_2CaO(BO_3)_2$  ( $Ln = Nd, Sm, Gd$ ) изоструктурны  $Eu_2CaO(BO_3)_2$ , кристаллизуются в тригональной пространственной группе  $R\bar{3}c$ . Параметры и объем ячейки меняются линейно при уменьшении радиуса катиона от  $Nd$  ( $V=2587 \text{ \AA}^3$ ) к  $Gd$  ( $V=2485 \text{ \AA}^3$ ). Структура представлена псевдослоями из  $(Ln,Ca)O_9$  и трёхчленными кольцами из  $LnO_8$  в плоскости  $ab$ , чередующимися вдоль направления  $[001]$ . Треугольники  $BO_3$  расположены в плоскости  $ab$  в каналах параллельных оси  $c$ . По данным терморентгенографии все образцы стабильны в диапазоне 30-1100°C, максимальное расширение наблюдается вдоль оси  $c$  перпендикулярно плоскости треугольников и катионных слоев. Значения коэффициентов термического расширения для всех членов ряда близки между собой; средние КТР:  $\alpha_{11}=\alpha_{22}=7.7$ ,  $\alpha_{33}=24$ ,  $\alpha_V=39.4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ . По результатам монокристалльных исследований отмечено закономерное уменьшение средней длины связи  $(Ln,Ca)-O$ ,  $Ln-O$  в катионных полиэдрах при уменьшении радиуса катиона от 2.577 Å ( $Nd$ ) до 2.533 Å ( $Sm$ ) и от 2.467 Å ( $Nd$ ) до 2.439 Å ( $Sm$ ) для полиэдров  $(Ln,Ca)O_9$  и  $LnO_8$ , соответственно.

*Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект № 22-23-01133). Исследования проведены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.*

[1] Илюхин А.Б., Джурицкий Б.Ф. Ж. неорг. хим., 1993, 38 (6), 917-921.

## ТИПОМОРФИЗМ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ЗОН РАЗУПЛОТНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФУНДАМЕНТА ЮЖНО-ТАТАРСКОГО СВОДА (ПО МАТЕРИАЛАМ ГЛУБОКИХ И СВЕРХГЛУБОКИХ СКВАЖИН)

**Ситдикова Л.М.**

Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия,  
sitdikova8432@mail.ru

По данным многолетних исследований керна глубоких и сверхглубоких скважин кристаллического фундамента региона установлено, что метаморфические породы глиноземистой-высокоглиноземистой и мафит - кремнекислой формаций подвергнуты низкотемпературным гидротермально - метасоматическим процессам. Установлено развитие двух типов зон разуплотнения, сформированных в разные геодинамические этапы развития региона и, обуславливающие его пластинчато-чешуйчатое строение. В результате неустойчивого термодинамического и термохимического режимов вещество таких зон содержит комплекс глинистых минералов, не характерных для метаморфических пород глубин более 3,5 - 5,0 км. Вследствие некомпенсированности внешней и внутренней энергии минеральных комплексов, возникает избирательная дефектность в строении новообразованных минералов, что приводит к развитию разнообразных микроструктурных агрегатов вещества зон разуплотнений. Наиболее устойчивые элементы слоистых силикатов - кремнекислородные тетраэдры, а более подвержены деформациям их октаэдрические позиции и межслоевые пакеты. В результате периодических напряжений в породах происходили последовательные деформации элементарных сеток глинистых минералов с некомпенсированной структурой чередования слоев.

Выделены два комплекса: первый связан с ориентированным односторонним давлением, представлен глинистыми и стресс-минералами, наноразмерные величины которых позволяют сохранять энергетически высокоструктурную структуру. Это стабилизированные хлориты с ионами  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  в октаэдрах, с  $Fe^{2+}$  в бруситовом слое, смешанослойные фазы иллит-монтмориллонитов (с соотношением слоев 70:30), упорядоченные хлорит-монтмориллониты (корренситы) и стресс-минералы. Второй комплекс сложен диоктаэдрическими тонкодисперсными слюдами политаипа 1M, 1Md, нестабилизированными хлоритами с низким содержанием  $Fe^{3+}$  и  $Al^{3+}$  в октаэдрах, неупорядоченными хлорит-монтмориллонитами, биотит-вермикулитами. Термодинамические условия новообразованных минералов отражаются и на морфологических типах микроструктур упаковки пластин глинистых минералов (упорядоченных и неупорядоченных). Для их формирования необходимы энергетические затраты, внутрикристаллические напряжения, связанные с дефектами и несовершенством внутрикристаллической структуры глинистых минералов. Проведенные исследования свидетельствуют, что изучение типоморфных особенностей глинистых минералов и агрегатов их микроструктур может являться индикатором меняющихся термобарических полей в зонах разуплотнений, потенциальных коллекторских зон больших глубин.

[1] Ситдикова Л.М., Изотов В.Г. *Георесурсы*, 2003, 4, 17-22.

[2] Sitdikova L.M. *Abstr. Volum. VII Internat. Conf. IFP. Geofluids*. 2012. P.307-318.

$Cs_4Tm_2[Si_4O_{12}](OH)_2$  И  $Cs_4(Tm,Tb)_2[Si_4O_{12}](OH)_2$  – ДВОЙНИКИ МЕРОЭДРИИ

Топникова А.П.<sup>1</sup>, Болотина Н.Б.<sup>2</sup>, Белоконева Е.Л.<sup>1</sup>, Димитрова О.В.<sup>1</sup>, Волков А.С.<sup>3</sup>  
и Зорина Л.В.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова;  
nastya\_zorina@rambler.ru

<sup>2</sup> Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и  
фотоника” РАН

<sup>3</sup> Сколковский институт науки и технологий

<sup>4</sup> Институт физики твердого тела РАН

$Cs_4Tm_2[Si_4O_{12}](OH)_2$  И  $Cs_4(Tm,Tb)_2[Si_4O_{12}](OH)_2$  – TWINS OF MEROHERDRIA

Topnikova A.P.<sup>1</sup>, Bolotina N.B.<sup>2</sup>, Belokoneva E.L.<sup>1</sup>, Dimitrova O.V.<sup>1</sup>, Volkov A.S.<sup>3</sup> and  
Zorina L.V.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University; nastya\_zorina@rambler.ru

<sup>2</sup> Shubnikov Institute of Crystallography of FSRC "Crystallography and Photonics" RAS

<sup>3</sup> Skolkovo Institute of Science and Technology

<sup>4</sup> Institute of Solid State Physics RAS

Кристаллы новых силикатов  $Cs_4Tm_2[Si_4O_{12}](OH)_2$  и  $Cs_4(Tm,Tb)_2[Si_4O_{12}](OH)_2$  (пр.гр. *Pbam*) получены в гидротермальных условиях при температуре 280°C и давлении ~100 атм. Анионный радикал структур представлен изолированными четырехчленными кольцами из  $SiO_4$ -тетраэдров, перпендикулярными плоскости *ab* и ориентированными по плоскостям *ac* и *bc*. Октаэдры  $TmO_4(OH)_2$  и  $(Tm,Tb)O_4(OH)_2$  соединяются по вершинам в колонки, вытянутые вдоль оси *c*. Объединяясь с кольцами  $[Si_4O_{12}]$  они образуют смешанный микропористый каркас, в пустотах которого находятся атомы цезия. Выявлена структурная аналогия между ними и ранее изученными силикатами  $K_4Sc_2(OH)_2(Si_4O_{12})$  [1] и  $K_2Sc[Si_2O_6]F$  [2], а также выполнено сравнение с родственными структурами фресноита и тетрагонального мелилита. Понижение симметрии новых силикатов от тетрагональной до ромбической сопровождается двойникованием по утраченному элементу тетрагональной симметрии. Отклонения симметрии от тетрагональной проявляются в смещениях атомов из плоскостей симметрии, характерных для группы  $P4_2/mnm$  в “малой” ячейке, разворотах  $SiO_4$ -тетраэдров в кольцах и REE-октаэдров в колонках.

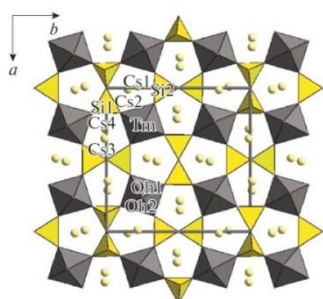
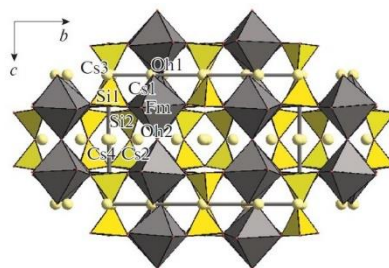


Рис. 1. Кристаллическая структура  $Cs_4Tm_2[Si_4O_{12}](OH)_2$  в двух проекциях.

Fig. 1. Crystal structure of  $Cs_4Tm_2[Si_4O_{12}](OH)_2$  in two projections.



[1] Пятенко Ю.А., Воронков А.А., Жданова Т.А. Докл. АН СССР, 1979, 248, 868.

[2] Hejny C., Kahlenberg V., Eberhard T., Krüger H. Acta Cryst. B, 2016, 72, 209.

## РЕНТГЕНОГРАФИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ АЛМАЗА – ЯКУТИТОВ

Угапьева С.С.,<sup>1</sup> Громилов С.А.,<sup>2</sup> Афанасьев В.П.,<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии алмаза и благородных металлов СО РАН; sargylana-ugapeva@yandex.ru

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН; grom@niic.nsc.ru

<sup>3</sup> Институт геологии и минералогии имени В.С. Соболева СО РАН; avp-diamond@mail.ru

### X-RAY OF POLYCRYSTALLINE AGGREGATES OF DIAMOND - YAKUTITES

Ugapeva S.S.<sup>1</sup>, Gromilov S.A.<sup>2</sup> and Afanasiev V.P.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Diamond and Precious Metal Geology Institute SB RAS; sargylana-ugapeva@yandex.ru

<sup>2</sup> Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, SB RAS; grom@niic.nsc.ru

<sup>3</sup> V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy, SB RAS; avp-diamond@mail.ru

Якутиты выделены в классификации Ю.Л. Орлова в качестве самостоятельной разновидности алмазов (XI), которая рассматривалась как «карбонадо с лонсдейлитом» [1]. Они найдены на обширной территории северо-востока Сибирской платформы к востоку и югу от Попигайской астроблемы. Наиболее удалённые их находки – в бассейне р. Келимьяр по северному обрамлению Оленёцкого поднятия на расстоянии ~550 км от кратера. Содержание якутитов в россыпях может составлять до 1 кар/м<sup>3</sup>. Алмазы данной разновидности представляют собой образования неправильной формы, иногда гексагональных очертаний, наследующие форму кристаллов графита [2].

В работе приводятся данные по изучению особенностей структуры поликристаллических агрегатов алмаза - якутитов из россыпей р. Эбелях. Исследования проводились на монокристалльном дифрактометре Bruker ApexDuo (CuK<sub>α</sub>-излучение, графитовый монохроматор, CCD-детектор). Анализ полученных дифракционных картин показал, что все изученные якутиты в основном являются поликристаллическими. Однако, среди них можно выделить отдельные группы, представляющие собой поликристаллы с включениями монокристаллических зерен алмаза, о чем свидетельствует появление на сплошных дифракционных дугах отдельных ярких точечных рефлексов и поликристаллы, образованные сильно разориентированными наноразмерными кристаллитами.

Полученные дифрактограммы якутитов различаются по соотношению интенсивностей рефлексов алмаза (111)D и лонсдейлита (100)L. В целом относительная интенсивность последнего не превышала 12 %. Ни в одном из изученных образцов графит не был обнаружен. Отсутствие (или крайне малое содержание) графита в якутитах, очевидно связано с тем, что они образовались в эпицентре взрыва при максимальных динамических параметрах, в результате чего практически весь графит перешёл в высокобарические фазы. В процессе выброса прошла закалка этого состояния.

*Благодарности.* Работа выполнена в рамках госзаданий ИГАБМ СО РАН, ИНХ СО РАН, ИГМ СО РАН.

[1] Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. – М.: Наука, 1984.

[2] Афанасьев В.П., Угапьева С.С., Елисеев А.П., Громилов С.А., Павлушин А.Д. Руды и металлы, 2019, №2. 30–37.

## ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В АНГИДРИТЕ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Упорова Н.С., Леонова Л.В., Гуляева Т.Я.

<sup>1</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН; [nuporova84@gmail.com](mailto:nuporova84@gmail.com)

### PHASE FORMATION IN ANHYDRITE AT HIGH TEMPERATURES

Uporova N.S., Leonova L.V. and Gulyaeva T.Ya

<sup>1</sup> Institute of Geology and Geochemistry UB RAS; [nuporova84@gmail.com](mailto:nuporova84@gmail.com)

Гипс представляет собой негорючий материал, кодируемый как A1 по стандарту EN 13501-1 (гипсовое вяжущее для прямого использования) [1]. Огнестойкость является важным преимуществом при использовании гипса в строительстве зданий, так как является противопожарным конструкционным материалом [1]. По этой причине гипсовые материалы широко используются для обеспечения пассивной защиты строительных материалов от огня [2]. Кристаллизационная вода в гипсе задерживает повышение температуры, поскольку часть тепловой энергии поглощается минералом с образованием бассанита ( $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ ) и, наконец, ангидрита при более высоких температурах ( $\text{CaSO}_4$ ). После полного обезвоживания материал по-прежнему ведет себя как пассивный элемент из-за негорючей природы  $\text{CaSO}_4$  и не выделяет вредных газов или дыма. Согласно [1, 3], чистый гипс инертен при температуре ниже 1200°C. Однако это несколько идеализированная картина. В настоящее время с каждым днем растет потребление как природного гипса, так и синтетического, которые в составе своем имеют примеси, добавки и модификаторы, влияющие на термоинертность гипса.

Использование рентгеноструктурного анализа (РСА) и термогравиметрического анализа (ТГ) дает ценную информацию о влиянии высоких температур на термически нестабильные минералы, содержащиеся в гипсах. Рентгенографический анализ является качественным методом распознавания гипса, бассанита и ангидрита, а также новых высокотемпературных фаз. Термогравиметрический анализ предоставляет данные количественного определения, если правильно выбраны скорость нагрева и является надежным маркером наличия примесных фаз в гипсе.

Результаты этого исследования расширяют знания об основных механизмах в природном безводном гипсе, приводящих к наблюдаемым изменениям в ангидрите при высоких температурах.

#### *Благодарности*

Работа выполнена в рамках темы Госзадания ИГГ УрО РАН № АААА-А124020300057-6 на оборудовании ЦКП «Геоаналитик» (ИГГ УрО РАН),

[1] Revuelta M. B. *Gypsum Products. Construction Materials Part of the Springer Textbooks in Earth Sciences, Geography and Environment book series (STEGE)*, 2021, 195–215.

[2] Doležalová M., Scheinherrová L., Krejsová J., Vimmrová A. *Constr. Build. Mater.*, 2018, 168, 82–90.

[3] Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. *Термический анализ минералов и горных пород.* // Л., «Недра». 1974. 399 с.

# РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Фазлитдинова А.Г.<sup>1</sup>, Тюменцев В.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Челябинский государственный университет; fazlitdinovaag@mail.ru

## X-RAY DIFFRACTION STUDIES OF CHANGES IN THE FINE STRUCTURE OF CARBON MATERIALS

Fazlitdinova A.G.<sup>1</sup>, Tyumentsev V.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Chelyabinsk State University; fazlitdinovaag@mail.ru

Методами рентгеноструктурного анализа изучены закономерности изменения тонкой структуры углеродных материалов, прошедших термообработку при 1000-3000°C. Показано, что профили дифракционных максимумов 002 образцов углеродного материала, прошедших высокотемпературную обработку, не симметричны [1, 2]. Это может быть обусловлено одновременным присутствием метастабильных углеродных фаз, отличающихся значением межплоскостного расстояния  $d_{002}^1 = 0,336$ ,  $d_{002}^2 = 0,337$ ,  $d_{002}^3 = 0,340$ ,  $d_{002}^4 = 0,3425$ ,  $d_{002}^5 = 0,3440$  и  $d_{002}^6 = 0,355/0,368$  нм. Анализ профилей асимметричных дифракционных максимумов 002 образцов углеродных материалов выполнен с помощью программы Origin.

Показано, что в материале углеродных волокон, прошедших термообработку при 2300-3000°C, наблюдаются три метастабильных состояния (суммарный максимум компонент разложения совпадает с экспериментальным профилем). Значения межплоскостных расстояний таких фазы размеры областей когерентного рассеяния определяются режимами термомеханической обработки.

В хорошо графитирующихся углеродных материалах (нефтяной и пековый коксы) в процессе термообработки в интервале температур 1100-2400°C также формируются не более трех метастабильных состояний, отличающихся размерами областей когерентного рассеяния. В материале на основе нефтяного высокосернистого кокса после обработки в интервале 1400 - 1600°C наряду с фазами, которым соответствуют значения  $d_{002}^5 = 0,3440$  и  $d_{002}^6 = 0,355/0,368$  нм, наблюдается фаза графит. При исследовании структурных преобразований материала на основе пекового кокса обнаружена аномально активная перекристаллизация при температуре обработки 1900°C, обнаруживаются достаточно крупные кристаллы метастабильного состояния с  $d_{002}^4 = 3,425 \text{ \AA}$ .

Таким образом, анализ профилей дифракционных максимумов углеродного материала позволяет получить данные о его тонкой структуре. В процессе высокотемпературной термомеханической обработки развивается рекристаллизация углеродного материала, сопровождающаяся формированием метастабильных состояний, структурные параметры которых зависят от температуры обработки.

[1] Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г. *ЖТФ*, 2016, 86 (3), 62-69;

[2] Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г. *Изв. вузов. Серия «Химия и химические технологии»*, 2022, 65 (3), 6-13.

СТРУКТУРА И ПОЛИМОРФИЗМ ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ОКСИФТОРИДОВ  
 $\text{MeLa}_4\text{Mo}_3\text{O}_{15}\text{F}$  (Me = Li, Na)

Харитоновна Е.П.<sup>1,2</sup>, Орлова Е.И.<sup>1,2</sup>, Новикова Н.Е.<sup>1</sup>, Антипин А.Н.<sup>1</sup>, Сорокина Н.И.<sup>1</sup>, Алексеева О.А.<sup>1</sup>, Воронкова В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия;

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия; harit@polly.phys.msu.ru

Флюоритоподобные кубические соединения семейства  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$  (Ln = La – Gd, пр. гр. *Pn-3n*) интересны как смешанные кислород-электронные проводники. Особенности структуры таких соединений является возможность взаимного замещения редкоземельного катиона и молибдена [1], а также возможность накопления кислорода в межузельных полостях структуры [2]. Последнее является причиной высокой кислородной проводимости интерстиционного типа. Также структура является устойчивой к введению различного рода замещений. В частности известно, что совместное допирование лантана щелочными катионами Me = Li, Na, K и кислорода фтором приводит к формированию твердых растворов с общей формулой  $\text{La}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16-x}\text{F}_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). Цель настоящей работы исследование фазообразования, структуры и полиморфизма оксифторидов  $\text{La}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16-x}\text{F}_x$  (Me = Li, Na) со структурой флюорита.

Соединения  $\text{La}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16-x}\text{F}_x$  в настоящей работе получены в виде поликристаллических образцов и монокристаллов. Рентгеновский фазовый анализ подтвердил, что структура соединений флюоритоподобная, изоструктурная кубическим соединениям семейства  $\text{Ln}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ . Термогравиметрия поликристаллических образцов показала, что оксифториды  $\text{La}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16-x}\text{F}_x$  термически стабильны в интервале температур 30 – 750 °С. При более высоких температурах наблюдается интенсивное испарение фтора. Соответственно для получения монокристаллов  $\text{La}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16-x}\text{F}_x$  были подобраны растворители (флюсы) в системах  $\text{Me}_2\text{MoO}_4 - \text{MeF}$  (Me = Li, Na). Преимуществами данных растворителей являются относительно низкая температура плавления (650 °С), высокая растворимость в флюсе исходного оксифторида  $\text{La}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16-x}\text{F}_x$  и хорошая растворимость самого флюса в воде. Монокристаллы, полученные таким методом, имели темно-желтую окраску и кубический габитус с ярко выраженными гранями {100}. Размеры кристаллов составили порядка 0.1 – 0.2 мм. Структурный анализ, проведенный на монокристаллах подтвердил, что структура соединений  $\text{La}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16-x}\text{F}_x$  кубическая флюоритоподобная и близка к  $\text{Nd}_5\text{Mo}_3\text{O}_{16}$ . Катионы Me = Li, Na занимают одну из позиций La. Анионы фтора были найдены в межузельной позиции, в интерстициях структуры. Замещение кислорода фтором приводит к появлению в образцах  $\text{La}_{5-x}\text{Me}_x\text{Mo}_3\text{O}_{16-x}\text{F}_x$  (Me = Li, Na) фазового перехода и возникновению гигроскопических свойств.

*Благодарности: настоящая работа выполнена в рамках проекта РНФ 23-12-00221.*

[1] Voronkova V.I., Leonidov I.A., Kharitonova E.P., et al. *Journal of Alloys and Compounds*. 2014, 615, 395–400.

[2] Antipin A.M., Sorokina N.I., Alekseeva O.A. et al. *Acta Crystallographica B*, 2015, 71. 186–193.



# ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГИДРАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПРОТОНА В МИКРОПОРИСТЫХ СИЛИКАТАХ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Чуканов Н.В.<sup>1</sup>, Расцветаева Р.К.<sup>2</sup>, Вигасина М.Ф.<sup>3</sup>, Аксенов С.М.<sup>4</sup>, Зубкова Н.В.<sup>3</sup>,  
Пеков И.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> ФИЦ Проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка

<sup>2</sup> НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия

<sup>3</sup> Московский государственный университет, Москва, Россия

<sup>4</sup> Геологический институт, ФИЦ Кольский научный центр РАН, Апатиты, Россия;

\*e-mail: aks.crys@gmail.com

Микропористые материалы, содержащие гидратированные силанольные группы Si–OH или гидратные комплексы протона  $H_{2n+1}O_n^+$ , включая  $H^+$  ( $n = 0$ ), оксоний ( $n = 1$ ), катионы Цунделя ( $n = 2$ ) и Айгена ( $n = 4$ ), привлекают внимание исследователей важными технологическими свойствами в качестве ионообменников и ионных проводников. Полученные экспериментальные данные и сравнение их с теоретическими расчетами показали, что рамановская спектроскопия является эффективным методом для идентификации характерных для этих комплексов чрезвычайно сильных водородных связей с расстояниями  $O \cdots O$  2.37–2.68 Å, что соответствуют частотам O–H-валентных колебаний в диапазоне 1300 – 3000  $cm^{-1}$ . Нижняя граница этого диапазона соответствует протону  $H^+$ , не образующему ковалентной связи с кислородом. Присутствие таких комплексов в микропористых силикатах служит геологическим индикатором того, что породы подвергались преобразованию в низкотемпературных гидротермальных условиях.

Ранее мы впервые использовали рамановские спектры при изучении водородных связей в ряде минералов группы эвдиалита [1]. В настоящей работе [2] мы успешно применили этот метод к членам групп эвдиалита, лабунцовита (рис. 1), ловозерита и содалита, в которых часть натрия замещена комплексами протона.

Данные для нозеана получены при поддержке РФФ (проект № 22-17-00006).

[1] Chukanov N.V., Vigasina M.F., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Mikhailova J.A., Pekov I.V. *J. Raman Spectrosc.* 2022. 53. P. 1188–1203.

[2] Chukanov N.V., Rastsvetaeva R.K., Zubkova N.V., Vigasina M.F., Pekov I.V., Zolotarev A.A., Mikhailova J.A., Aksenov S.M. // *J. Raman Spectrosc.*, 2024, P. 1–17.

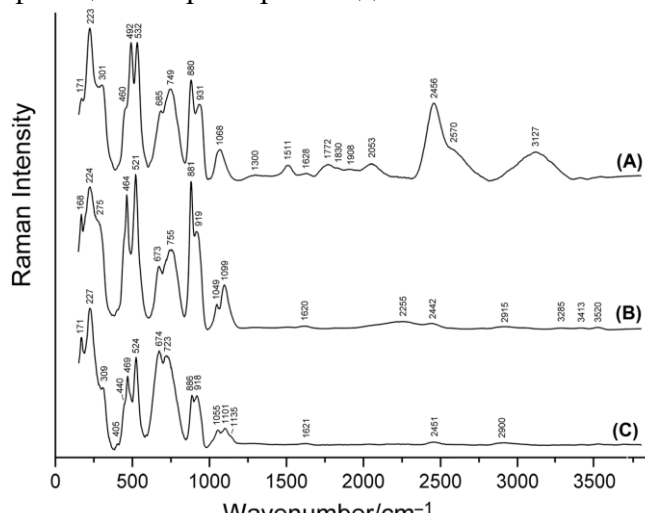


Рис. 1. Рамановские спектры измененных в гидротермальных условиях минералов группы лабунцовита: цефинита-Na (A), цефинита-Ca (B) и

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА ЭЛАСМОХЛОИТА

Шванская Л.В.<sup>1</sup>, Бушнева Т.Д.<sup>1</sup> и Иванова А.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова;  
lshvanskaya@mail.ru

<sup>2</sup> Федеральный научно-исследовательский центр Кристаллография и фотоника  
Российской академии наук

## CRYSTAL CHEMISTRY OF A SYNTHETIC ANALOGUE OF ELASMOCHLOITE

Shvanskaya L.V.<sup>1</sup>, Bushneva T.D.<sup>2</sup> and Ivanova A.G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> M.V. Lomonosov Moscow State University; lshvanskaya@mail.ru  
<sup>2</sup> FSRC Crystallography and Photonics RAS

Методом газотранспортной реакции в системе Na-Bi-Cu-S-O получены пластинчатые монокристаллы зеленого цвета с составом  $\text{Na}_3\text{Cu}_6\text{BiO}_4(\text{SO}_4)_5$ . Методами порошковой рентгенографии и монокристалльного рентгеноструктурного анализа установлено, что в полученном образце присутствует, как минимум две фазы, близкие по цвету и морфологии кристаллов, но отличающиеся кристаллографическими характеристиками. Фаза (I) характеризуется параметрами элементарной ячейки ( $a = 10.2068(2)$ ,  $b = 9.9885(2)$ ,  $c = 20.9214(4)$  Å,  $\beta = 101.945(2)$ ,  $V = 2086.76$  Å<sup>3</sup>), близкими к метрикам для минерала эласмохлоит фумарольного происхождения, кристаллизующегося в пространственной группе  $P2_1/n$  [1]. Фаза (II), по данным предварительного рентгеновского эксперимента имеет следующие параметры:  $a = 10.0083(4)$ ,  $b = 21.1025(8)$ ,  $c = 10.2376(3)$  Å,  $\beta = 90.679(4)^\circ$ ,  $V = 2162.03$ . Экспериментальный набор интенсивностей дифракционных отражений получен на дифрактометре XtaLAB Synergy-DW с детектором HYPHX-Arc 150 (излучение MoK $\alpha$ , графитовый монохроматор) при 297 К. Установленная модель кристаллической структуры (II) в пространственной группе  $P2_1/n$  уточнена до  $R_1$ -фактора расходимости 0.11. Заметим, что для минеральной фазы структурная модель уточнена до  $R_1 \sim 21\%$ , что связано со склонностью к двойникованию и к расщеплению кристаллических зерен.

В кристаллической структуре (II) можно выделить два чередующихся вдоль оси  $b$  слоевых фрагмента: (1) медно-висмутового, состоящего из  $[\text{BiO}_4\text{O}_2]$  полиэдров,  $[\text{CuO}_5]$  тетрагональных пирамид и  $[\text{CuO}_4]$  квадратов и (2) натриевого слоя из  $[\text{NaO}_5]$  и  $[\text{NaO}_6]$  полиэдров. Между слоями располагаются сульфатные тетраэдры. Отличие кристаллических структур фазы (II) и природного эласмохлоита связано с различным строением натриевого слоя и искажением и взаимным расположением псевдотетрагональных медно-висмутовых слоев. В синтетическом аналоге слоевые фрагменты связаны винтовой осью  $2_1$  (осью моноклинности), практически перпендикулярной плоскости слоя. В структуре эласмохлоита ось моноклинности параллельна слоям. Высока вероятность обнаружения новых полиморфных разновидностей эласмохлоита, связанная с его слоистым строением.

*Работа выполнена в рамках госбюджетной темы АААА-А16-116033010121-7.*

[1] Pekov I.V., Britvin S.N., Agakharov A.A., Vigasina M.F., Sidorov E.G. *Eur. J. Mineral.*, 2019, 31, 1025–1032.

## ПРОГРАММА СЕЛЕКТИВНОЙ РЕНТГЕНОФАЗОВОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА

**Якимов И.С.<sup>1</sup>, Залого А.Н.<sup>2</sup>, Безрукова О.Е.<sup>2</sup>, Дубинин П.С.<sup>2</sup>, Самойло А.С.<sup>2</sup>,  
Носков М.В.<sup>2</sup>, Хлыстов Д.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск; i-s-yakimov@yandex.ru

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, Красноярск; zaloga@yandex.ru

## PROGRAM FOR SELECTIVE X-RAY PHASE IDENTIFICATION OF MINERAL COMPOSITION

**Yakimov I.S.<sup>1</sup>, Zaloga A.N.<sup>2</sup>, Bezrukova O.E.<sup>2</sup>, Dubinin P.S.<sup>2</sup>, Samoilo A.S.<sup>2</sup>,  
Noskov M.V.<sup>2</sup>, Khlystov D.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Siberian Federal University, Krasnoyarsk; i-s-yakimov@yandex.ru

<sup>2</sup> Siberian Federal University, Krasnoyarsk; zaloga@yandex.ru

Основной проблемой рентгенофазовой идентификации (ФИ) минерального состава руд и продуктов из пререработки являются различия между дифрактограммой образца и эталонами из баз профильных данных (PDF ICDD и др.) из-за нестехиометрии и структурных дефектов минеральных фаз образца относительно эталонных фаз. В этих случаях вместо однозначной идентификации производится отбор из списков спектрально близких фаз-претендентов, а интерактивный выбор истинных фаз из списков становится слишком трудоемким и не всегда достоверным. Для решения этой проблемы нами разработаны метод селективной кластерной ФИ и информационно-поисковая система РФА [1]. ИПС РФА может использовать базу PDF2 ICDD или свободную базу COD.

ИПС РФА основана на языке поисковых запросов, который базируется на математической теории исчисления предикатов. Каждый запрос представляет собой поисковую программу ФИ, которая составляется автоматически в результате манипуляций мышью на окнах с дифрактограммой, и может включать значения спектральных и химических критериев отбора фаз, неидентифицированные пики и т.п. Метод кластерной ФИ основан на том, что по запросу по отмеченному пику в кластер со списком фаз-претендентов может попадать только одна истинная фаза. После автораспортировки списка по обобщенному спектральному критерию соответствия с дифрактограммой она располагается в одной из первых позиций в кластере и легко визуально идентифицируется [1]. Метод многократно повышает оперативность и достоверность ФИ и обеспечивает уверенность в том, что ни одна истинная фаза не была пропущена в процессе идентификации. Масштабные коэффициенты обнаруженных фаз используются для автоматического КРФА по мультирефлексионному методу корундовых чисел [2]. Метод обеспечивает лучшую точность КРФА, чем традиционный, т.к. масштабные коэффициенты могут определяться по совокупностям пиков фаз, а лучшие эталонные спектры, находящиеся при поиске вверху списка кандидатов (кластера), обычно имеют и более адекватные значения корундовых чисел. Из данных КРФА вычисляется количественный элементный состав образца, позволяющий проводить контроль по данным хим. анализа. Качество ФИ и КРФА

сложного минерального состава золотосодержащих сульфидных руд и продуктов их обогащения можно оценить в [3].

[1] Якимов И.С., Дубинин П.С., Залого А.Н., Пиксина О.Е. *Журн. структур. химии*, 2011, 52(2), 319–325.

[2] Yakimov I.S., Dubinin P.S., Piksina I.S. *Inorg. Materials*, 2011, 47(15), 1681–1686.

[3] Якимов И.С., Кирик С.Д., Дубинин П.С. и др. *Стандартные образцы*, 2015, 1, 3–15.

*Физика и спектроскопия минералов /  
Physics and spectroscopy of minerals*

# JEWELRY GARNET OF THE KITEL DEPOSIT (KARELIA): COMPOSITION AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES

Lyutoev V.P.<sup>1</sup>, Makeyev A.B.<sup>2</sup>, Terekhov E.N.<sup>3</sup>

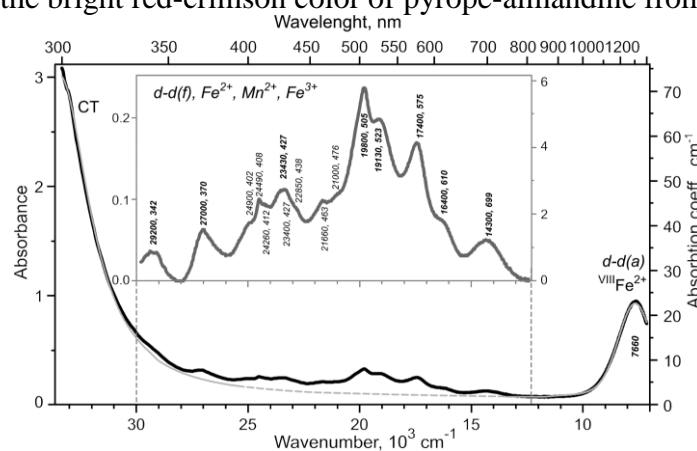
<sup>1</sup>IG FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar, Russia; vlutoev@geo.komisc.ru

<sup>2</sup>IGEM RAS, Moscow, Russia; abmakeev@igem.ru

<sup>3</sup>GIN RAS, Moscow, Russia; tereh@ilran.ru

There are many different rocks with garnet in the eastern part of the Baltic Shield, but only one deposit of jewelry garnet is known – the Kitel deposit, located in the Northern Ladoga region. The garnets of this deposit have bright red-crimson color, the size of the jewelry part does not exceed 1 cm. We have studied the chemical composition, impurity elements, mineral inclusions, spectroscopic properties (FTIR, Mössbauer and optical spectroscopy) of garnet jewelry crystals [1]. The data obtained can be used in work on the identification of the place of origin of archaeological finds, but it may help to explain the reasons for the appearance of garnet jewelry differences. The garnet crystals have a pyrope-almandine composition ( $\text{Alm}_{75-80}\text{Pir}_{15-14}\text{Sps}_{7-4}\text{Grs}_{3-2}$ ) with a weakly pronounced zonal composition: towards the edges of the grains, the content of Ca and Mn decreases towards the edges of the grains, and the content of Fe and Mg increases. This zonality is characteristic of the processes of progressive metamorphism of the rocks in which garnets were formed.

Optical absorption spectra of garnet plates in the visible region of light indicate that  $\text{Fe}^{2+}$  ions in dodecahedral positions, to a lesser extent dodecahedral  $\text{Mn}^{2+}$  and octahedral  $\text{Fe}^{3+}$  ions, are responsible for the bright red-crimson color of pyrope-almandine from the Kitel deposit.



Optical absorption of the Kitel garnet ( $d = 0.41$  mm). The inset shows the range of 330-830 nm after removing the background;  $d-d(f)$  and  $d-d(a)$  are bands of forbidden and spin-allowed electronic  $d-d$  transitions of ions  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

Thus, a "portrait" of the typomorphic features of the jewelry garnet from the deposit was obtained. This portrait will help to recognize historical finds of faceted or cabochonized almandine in jewelry and church utensils not only in Russia, but also in Europe, to which this jewelry material was exported for the whole XVII century.

The research was carried out within the framework of the research topics of the state task of IG FRC Komi SC UB RAS, IGEM RAS and GIN RAS.

[1] Lyutoev V.P., Makeyev A.B., Terekhov E.N. Lithosphere (Russia), 2023, 23(2), 247-269, <https://doi.org/10.24930/1681-9004-2023-23-2-247-269>.

## DEFECTS IN CO<sub>2</sub>-DIAMONDS: EPR, CATHODOLUMINESCENCE AND ABSORPTION SPECTROSCOPY

Vyatkin S.V.<sup>1</sup>, Shiryaev A.A.<sup>2</sup>, Hainschwang T.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Moscow State University, Geology Dept; vyt\_box@mail.ru

<sup>2</sup> Frumkin Institute of Physical chemistry and electrochemistry RAS; a\_shiryaev@mail.ru

<sup>3</sup> GGTL Laboratories, Gnetsch, Liechtenshtein

Infra-red (IR) spectra of some natural diamond single crystals show strong features due to CO<sub>2</sub> absorption [1,2]. Detailed studies using Infra-red microscopy [3] and Transmission Electron microscopy [4] reveal that the “CO<sub>2</sub>-diamonds” contain numerous nanosized precipitates of CO<sub>2</sub>-I phase (CO<sub>2</sub> ice), most likely formed during exsolution of oxygen impurity from diamond lattice. Spectroscopic properties of such diamonds are still insufficiently understood and, in particular, possibility of spectroscopic detection of oxygen lattice impurity remains elusive. We present results of investigation of a collection of CO<sub>2</sub>-diamonds using several spectroscopic methods: Electron paramagnetic resonance (EPR), cathodoluminescence, IR-vis absorption.

EPR spectroscopy shows that all studied samples contain paramagnetic defects, presumably comprising oxygen and nitrogen atoms: OK1 (C-N-C-O-C) and N3 (C-N-O-C) (EPR notation) [5,6]. In contrast to common natural diamonds, in the studied crystals these defects are more abundant than single substitutional nitrogens (the P1 defect): concentration of the O-related defects reach 3-4 at. ppm, whereas P1 is present at level of 0.1 ppm and less. The OK1 and N3 defects are also present in a CO<sub>2</sub>-diamond showing lonsdaleite feature in IR spectra. Broad correlation of concentration of the OK1 and N3 paramagnetic defects with oxygen concentration measured in the same samples using Secondary Ions mass-spectrometry [7] give additional support to models of these centers involving oxygen. Presumably, the main fraction of oxygen in diamond lattice is non-paramagnetic and only coupling with N makes it detectable using EPR.

Some studied diamonds show broad absorption band at ~490 nm, possibly related to structural oxygen. However, the correlation of its strength with the EPR signal is weak.

One of the samples shows very strong CO<sub>2</sub> IR absorption and its one-phonon region show lonsdaleite-related features, highly unusual for natural single crystals. This sample is characterized by weak purple cathodoluminescence and a peculiar EPR line, likely comprising two components related to point defects and dislocations.

[1] Chinn I., A Study of Unusual Diamonds from the George Creek K1 Kimberlite Dyke, PhD Thesis, University of Cape Town, 1995 .

[2] Hainschwang T. et al., *Diam. Relat. Mater.* 2008, 17(3), 340–351.

[3] Barannik E.P., Shiryaev A.A., Hainschwang T., *Diam. Relat. Mater.* 2021, 113 108280.

[4] Shiryaev A.A. et al., *Carbon Trends* 2023, 11, 100270.

[5] Newton M.E., Baker J.M. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1989, 1, 10549–10561.

[6] Van Wyk J.A. et al. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1992, 4, 2651-2662.

[7] Shiryaev A.A. et al., *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2010, 22, 045801-045806

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ВОПРОСЫ МИКРОЗОНДОВОГО НЕИЗОТОПНОГО U-Th-Pb<sub>tot</sub>-ДАТИРОВАНИЯ МОНАЦИТА

Булатов В.А.<sup>1</sup>, Замятин Д.А.<sup>1</sup>, Вотяков С.Л.<sup>1</sup>, Прибавкин С.В.<sup>1</sup>, Коровин Д.Д.<sup>1</sup>,  
Смирнов В.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ИГГ УрО РАН, г. Екатеринбург; vladislavtalica@gmail.com

В работе представлено описание алгоритма и реализованных аналитических методик микрозондового неизотопного U-Th-Pb<sub>tot</sub>-датирования монацита микронного размера, включающие (1) исследование внутренней текстуры зерен на основе их картирования по параметрам колебательной моды  $\nu_1(\text{PO}_4)$  в спектре комбинационного рассеяния света; (2) анализ особенностей кристаллохимии минерала, его авторадационного разупорядочения и характеристик внутренней текстуры зерен с использованием моделирования в программе Casino v2.51 [1] для оценки областей генерации рентгеновского излучения, пространственного разрешения микрозонда и корректного определения состава; (3) дискриминацию зон и их датирование, оценку доз автооблучения и соотношения радиационного и химического факторов структурного разупорядочения. По результатам модельных расчетов показано, что минимальный размер зерна монацита в силикатной матрице для выполнения корректного анализа составляет порядка 2 и 2.5 мкм при диаметре зонда 10 и 1000 нм, соответственно. Апробация алгоритма и аналитических методик выполнена на примере международного образца сравнения монацита Trebilcock [2], а также образцов монацита из лейкогранитов Пещернинского штока и Шарташского массива (Средний Урал) [3-4]. Показано, что монациты относятся к Се-разновидности со смешанным чералит-хаттонитовым типом изоморфизма; выполнено картирование зерен по линиям  $\text{CeLa}$ ,  $\text{YLa}$ ,  $\text{ThMa}$ ,  $\text{UM}\beta$ ,  $\text{PbMa}$ . Показано, что параметры моды  $\nu_1(\text{PO}_4)$  определяются суперпозиционным влиянием химического и радиационного разупорядочения минерала; проанализированы карты зерен по параметрам моды. С учетом данных картирования выполнены датировки зерен; для монацита Trebilcock данные удовлетворительно согласуются с литературными; датировки уральских образцов монацита согласуются с изотопными U-Pb-датировками сосуществующего циркона. Рассмотрены перспективы использования описанного алгоритма и методик для U-Th-Pb<sub>tot</sub>-датирования монацита и других высокоурановых и высокоторийевых минералов-геохронометров..

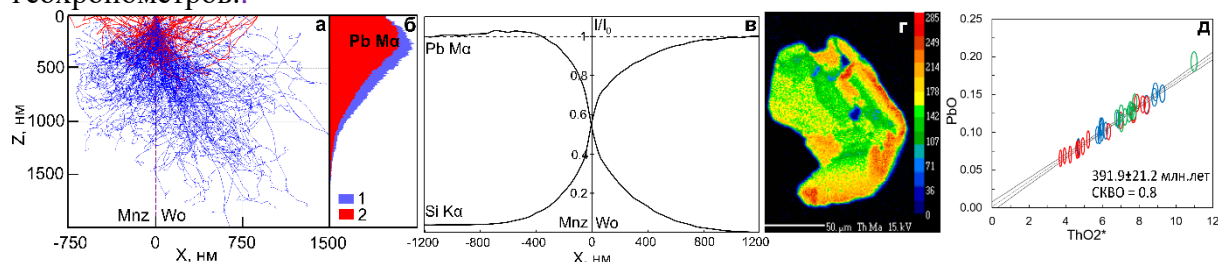


Рис. Траектории распространения электронов по глубине на границе монацит-волластонит (синие – электроны, рассеянные в минерале; красные - BSE) (а); распределение рентгеновского излучения  $\text{PbMa}$  (1-2 – генерированное и вышедшее из монацита;  $U=15$  кэВ) (б); модельный профиль интенсивности линий  $\text{PbMa}$  и  $\text{SiKa}$  на границе монацит-волластонит (в); карта распределения  $\text{ThMa}$  в зерне монацита из лейкогранитов Пещернинского штока (г) и соответствующая диаграмма  $\text{ThO}_2^*$  vs.  $\text{PbO}$  (д).



Fig. Trajectories of electron distribution along the depth at the monazite-wollastonite boundary (blue – electrons scattered in the mineral; red - BSE) (a); distribution of X-ray Pb  $M\alpha$  (1-2 - generated and emitted from monazite; U=15 keV) (b); model intensity profile of Pb  $M\alpha$  and Si  $K\alpha$  lines at the boundary monazite-wollastonite (c); a map of the distribution of Th  $M\alpha$  in monazite grains from the leucogranites of the Cave stock (d) and the corresponding diagram  $ThO_2^*$  vs.  $PbO$  (e).

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН (№124020300057-6 и №123011800012-9) в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН.*

[1] Joy D.C. Monte Carlo Modeling for Electron Microscopy and Microanalysis / New York: Oxford University Press, 1995. 216 p.

[2] Tomascak, P.B., Krogstad, E.J., Walker, R.J., 1996. U-Pb Monazite Geochronology of Granitic Rocks from Maine: Implications for Late Paleozoic Tectonics in the Northern Appalachians. *J. Geol.* 104 (2), 185–195.

[3] Коровин Д.Д., Смирнов В.Н. Первая U-Pb (SHRIMP-II) датировка гранитов Рефтинского массива (Восточная зона Среднего Урала) // *Известия Коми НЦ УрО РАН*, 2023, № 2 (60). С. 14–23.

[4] Вотьяков С.Л., Прибавкин С.В., Замятин Д.А. Химическое датирование циркона из гранитных пегматитов Шарташского Массива (Средний Урал) // *Доклады РАН*. 2016. Т. 470. С. 83–86.

БЕЗВОДНЫЕ ФОСФАТЫ ЖЕЛЕЗА И НАТРИЯ В САМОРОДНОМ ЖЕЛЕЗЕ  
ВУЛКАНИЧЕСКИХ ПОРОД О. ДИСКО, ГРЕНЛАНДИЯ

Верещагин О.С.<sup>1</sup>, Хмельницкая М.О.<sup>1</sup>, Власенко Н.С.<sup>1</sup>,  
Панькин Д.В.<sup>1</sup>, Бочаров В.Н.<sup>1</sup>, Горелова Л.А.<sup>1</sup>, Бритвин С.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный Университет, Университетская наб. 7-9,  
Санкт-Петербург 199034, Россия; o.vereshchagin@spbu.ru

ANHYDROUS IRON AND SODIUM PHOSPHATES IN NATIVE IRON-BEARING  
VOLCANIC ROCKS OF DISKO ILAND, GREENLAND

Vereshchagin O.S.<sup>1</sup>, Khmel'nitskaya M.O.<sup>1</sup>, Vlasenko N.S.<sup>1</sup>,  
Pankin D.V.<sup>1</sup>, Bocharov V.N.<sup>1</sup>, Gorelova L.A.<sup>1</sup>, Britvin S.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Saint Petersburg State University, University Embankment 7-9, St. Petersburg 199034,  
Russia; o.vereshchagin@spbu.ru

Безводные Na-Fe фосфаты типичны для богатых железом систем: из 18 известных минералов только 3 (ферроаллюодит, граттаролаит и родоликоит) обнаружены в породах без самородного железа. Графтонит, саркопсид, каренвебберит и маричит обнаружены как в земных породах без самородного железа, так и в обогащенных металлом метеоритах [1]. Кабаловит, набатеит, фосфоциклит-(Fe) были обнаружены в земных породах с самородным железом [2]. Элалиит и элькинстантонит, галилеит, панетит, ксенофиллит – в железных метеоритах.

Методами зондового микроанализа, спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) и дифракции отраженных электронов (EBSD) исследовано 5 образцов вулканических пород о. Диско, Гренландия. Фосфаты представлены фторапатитом и безводными фосфатами железа. Фторапатит образует идиоморфные кристаллы в самородном железе и зерна неправильной формы размером до 50 мкм на контактах металла и силикатов. Безводные фосфаты железа образуют зерна неправильной формы размером до 20 мкм и встречаются только внутри самородного железа. Изученные минералы имеют ряд характерных для ортофосфатов КР-полос. Основываясь на данных о безводных Na-Fe фосфатах [3], мы можем разделить изученные фазы на 3 группы: (1) стеклоподобные («стекло»), (2) меррилитоподобные («мерриллит») и (3) графтонитоподобные («графтонит»). Повышенное содержание щелочей характерно только для «стекла», тогда как между «мерриллитом» и «графтонитом» заметных различий нет. Сходный состав фосфатов не позволяет различить их исключительно на основании данных химического анализа; без учета спектроскопических / рентгеновских данных точная диагностика не представляется возможной.

*Благодарности.*

Авторы благодарят З. Филь (Музей Естественной истории, Дания) за предоставленные образцы. Работа выполнена с использованием аналитических возможностей ресурсного центров СПбГУ «Геомодель» и «Нанофотоника». Исследования поддержаны грантом Российского Научного Фонда (№ 23-77-10025).

[1] Sharygin V.V. Meteor. Planet. Sci., 2019, 54.

[2] Britvin S.N. et al. CNMNC Newsletter 67. Eur. J. Mineral., 2022, 34.

[3] Litasov K.D., Podgornykh N.M. J. Raman Spectrosc., 2017, 48, 1518–1527.

# К ОПИСАНИЮ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ТРИКЛИННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Дрожилкин П.Д., Сомов Н.В., Чупрунов Е.В.

ННГУ им. Н.И. Лобачевского, pddrozhilkin@yandex.ru

## TOWARDS A DESCRIPTION OF PHASE TRANSITIONS IN TRICLINIC MOLECULAR CRYSTALS

Drozhilkin P.D., Somov N.V., Chuprunov E.V.

Lobachevsky State University, pddrozhilkin@yandex.ru

Согласно феноменологической теории Ландау, фазовый переход 2-го рода сопровождается искажением симметрии физической системы. Степень искажения атомной структуры кристалла описывается некоторым малым параметром порядка. Группа симметрии, описывающая низкосимметричную фазу  $H$  и группа симметрии высокосимметричной фазы  $G$  соотносятся как группа-подгруппа  $H \subset G$  [1].

В [2] в качестве параметра порядка была предложена величина  $1 - \eta$ , где  $\eta$  – степень инвариантности электронной плотности кристалла, относительно некоторого изометрического преобразования

$$\eta_{g_i}[\rho(\vec{x})] = \frac{\int_V \rho(\vec{x}) \rho(g_i \vec{x}) dV}{\int_V \rho^2(\vec{x}) dV}, \quad (1)$$

где  $\rho(\vec{x})$  – функция распределения электронной плотности кристалла,  $\vec{x}$  – радиус-вектор элементарной ячейки,  $V$  – объем элементарной ячейки,  $g_i$  – оператор симметрии, описывающий изометрическое преобразование электронной плотности  $g_j \in G \wedge g_j \notin H$ .

Из 318992 записей триклинных структур, представленных в CCDC [3], фазовый переход второго рода отмечается авторами в 6 кристаллах (17 записей). Еще в 35 кристаллах (97 записей), отмечается фазовый переход, но его характер однозначно не определен. Для каждого отмеченного фазового перехода вычислялся функционал (1) в программе *PseudoSymmetry Studio* [4]. Поиск операторов, относительно которых псевдоинвариантна электронная плотность низкосимметричной фазы, проводился для записей, температура получения структуры в которых наиболее близка к температуре перехода. В результате было установлено, что в структурах, которые претерпевают классический фазовый переход 2-го рода, степень инвариантности электронной плотности характеризуется высокими значениями ( $\eta > 0.9$ ) и выполняется соотношение группа-подгруппа.

*Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках госзадания № FSWR-2023-0035.*

[1] Ландау Л.Д. *ЖЭТФ*, 1937, Т. 7, 1–19

[2] Чупрунов Е.В., и др. *Кристаллография*. 1988. Т. 33. №3. 759

[3] Allen F. H. *Acta. Cryst. B.*, 2002, V. 58, 380–388

[4] Сомов Н.В., Чупрунов Е.В. *Кристаллография*. 2014. Т. 59. №1. 151–153

# ДИАГНОСТИКА ФАЗ ДОЧЕРНИХ МИНЕРАЛОВ РАСПЛАВНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ В ОЛИВИНЕ МАНТИНЬИХ КСЕНОЛИТОВ МЕТОДОМ КОНФОКАЛЬНОЙ МИКРОСПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА

Дымшиц А.М.<sup>1</sup>, Шарыгин И.С.<sup>1</sup> и Головин А.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт земной коры Сибирского отделения  
Российской академии наук, Иркутск, Россия; adymshits@crust.irk.ru

<sup>2</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева  
Сибирского отделения Российской академии наук,  
Новосибирск, Россия

В работе приводятся результаты изучения вторичных раскристаллизованных расплавных включений в оливине ксенолита деформированного перидотита из кимберлитовой трубки Комсомольская-Магнитная (Верхнемунское кимберлитовое поле, Якутия) [1]. Для диагностики фаз дочерних минералов расплавных включений был использован метод конфокальной микроспектроскопии комбинационного рассеяния света с использованием системы Horiba Jobin Yvon LabRAM HR800 с лазером 532 нм в Институте геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН. Достоинством метода является его пространственное разрешение в 1–2 мкм, что позволяет анализировать включения без их вывода на поверхность, а также дает возможность изучать несколько включений в одном зерне, когда они находятся на разной глубине в минерале-хозяине. Для многих водорастворимых минералов такой способ изучения предпочтителен, так как они могут быть легко разрушены при пробоподготовке. Трудностью такого подхода является то, что измеряемый спектр содержит пики оливина (минерала-хозяина), что может затруднять идентификацию минералов во включении.

На основе оценки давлений и температур минеральной ассоциации ксенолита, было показано, что образец был вынесен с глубин более 200 км (6.4 ГПа и 1380°C). Среди дочерних минералов расплавных включений были диагностированы монтичеллит, флогопит, тетраферрифлогопит  $\text{KMg}_3(\text{Fe}^{3+})\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ , апатит, афтиталит  $\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$ , беркеит  $\text{Na}_6\text{CO}_3(\text{SO}_4)_2$  и карбонаты: кальцит, ньеререйт  $(\text{Na}, \text{K})_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$ , шортит  $\text{Na}_2\text{Ca}_2(\text{CO}_3)_3$  и эйтелит  $\text{Na}_2\text{Mg}(\text{CO}_3)_2$ . Также были получены КР-спектры отдельных дочерних фаз, в которых присутствуют сильные пики на 1002 и 1013  $\text{cm}^{-1}$ . Они могут отвечать наиболее интенсивным пикам бассанита  $\text{Ca}(\text{SO}_4) \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  и целестина  $\text{SrSO}_4$ , соответственно. Также была диагностирована фаза, в которой присутствуют пики на 1006 и 1066  $\text{cm}^{-1}$ , что свидетельствует о том, что это, вероятно, сульфато-карбонат.

Большое количество щелочных карбонатов во включениях свидетельствует о щелочно-карбонатном составе расплава (кимберлитовой магмы), который контактировал с мантийным ксенолитом при его транспортировке к поверхности [1].

*Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 20-35-70058, а также при поддержке базовых проектов ИЗК СО РАН и ИГМ СО РАН*

[1] Sharygin I.S., Golovin A.V., Dymshits A.M. et al. *Doklady Earth Science*, 2021, 500, 842–847

МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ ГРАНАТ  $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ : СИНТЕЗ,  
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Желунцын И.А.<sup>1</sup>, Вотяков С.Л.<sup>1</sup>, Михайловская З.А.<sup>1</sup>, Панкрушина Е.А.<sup>1</sup>,  
Голобородский Б.Ю.<sup>2</sup>, Мильдер О.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого (УрО РАН),  
Екатеринбург, Россия;

<sup>2</sup> Институт физики металлов имени М.Н. Михеева (УрО РАН), Екатеринбург, Россия;  
E-mail: jelunitsyn@yandex.ru

HIGH-ENTROPY IRON GARNET  $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ : SYNTHESIS,  
STRUCTURE AND SPECTROSCOPIC PROPERTIES

Zhelunitsyn I.A.<sup>1</sup>, Votyakov S.L.<sup>1</sup>, Mikhailovskaya Z.A.<sup>1</sup>, Pankrushina E.A.<sup>1</sup>, Goloborodsky  
B.Y.<sup>2</sup>, Milder O.B.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> A. N. Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry of the Ural Branch of the Russian  
Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia;

<sup>2</sup> M.N. Mikheev Institute of Metal Physics of Ural Branch of Russian Academy of Sciences,  
Yekaterinburg, Russia;  
E-mail: jelunitsyn@yandex.ru

В докладе рассматриваются вопросы синтеза, исследования особенностей структуры и свойств многокомпонентного граната  $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2})_3Fe_5O_{12}$ , полученного методом глицин-нитратного пиролиза и соосаждения. Аттестация образцов выполнена с использованием данных сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, мессбауэровской и рамановской спектроскопии. Выполнено сопоставление свойств с однокомпонентными гранатами  $Me_3Fe_5O_{12}$  ( $Me=Y, Eu, Gd, Dy, Er$ ). Во всех гранатах зерна имеют округлую или стержнеобразную форму и размеры 1-2 мкм; зерна многокомпонентного граната формируют агломераты. Структурный анализ подтвердил преимущественное наличие гранатовой фазы с незначительным (менее 1-2 %) содержанием фазы  $Fe_2O_3$ ; методом Ритвельда для  $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  выявлено искажение октаэдра  $FeO_6$  в результате расщепления позиции центрального иона на шесть эквивалентных. В мессбауэровском спектре выделено пять (I-V) секстетов линий лоренц-гауссовой формы, образующих два подспектра от Fe в тетра- и октаэдрических позициях (рис.1а-б). Значения сверхтонкого поля  $H$  (кЭ), изомерного сдвига  $IS$  относительно металлического Fe и квадрупольного расщепления  $QS$  (мм/с), площади  $S$  (%) и ширины первой (шестой) линий секстета  $W_{1,6}$  (мм/с) составляют для  $^{56}Fe$  – 393.3(3), 0.157(3), -0.106(7), 37.63, 0.52(1) (секстет I); 394.6(4), 0.140(6), 0.26(1), 13.95, 0.33(1) (секстет II); 408.4(6), -0.026(7), 0.26(1), 8.31, 0.29(2) (секстет III) и для  $^{57}Fe$  – 476.2(4), 0.435(5), -0.29(1), 8.61, 0.25(1) (секстет IV); 488.8(2), 0.350(2), 0.118(4), 31.5, 0.34(1) (секстет V) при соотношении ширин  $W_{1,6}:W_{2,5}:W_{3,4}=1:0.86:0.77$ . Средние значения  $H$  и  $IS$  согласуются с таковыми, полученными ранее для YIG [1]. Анализ мессбауэровских и рамановских данных (рис.1в), в том числе последних с использованием статистического параметра  $\Delta\text{сиг}$  указывает на наличие локальных искажений

структурных полиэдров  $Y(Ln)O_8$ ,  $FeO_6$  ( $FeO_4$ ), вероятно, связанных с высокоэнтропийным эффектом [2].

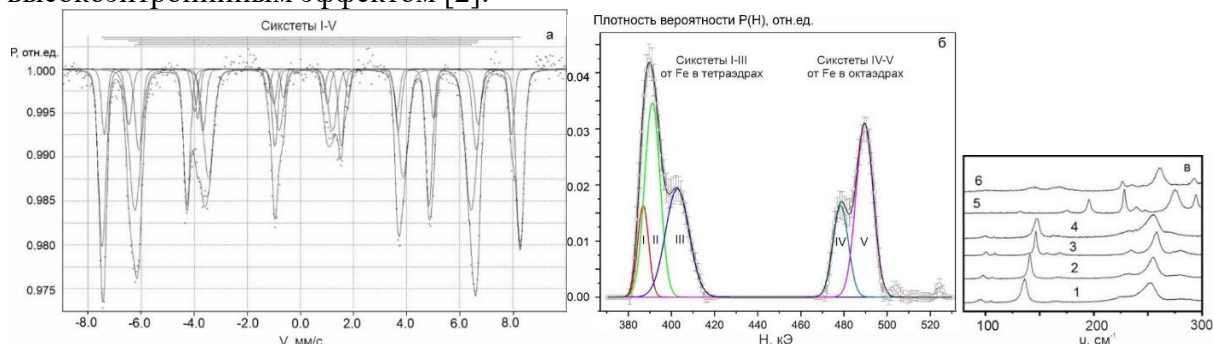


Рис. 1. Мессбауэровский спектр  $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  и его разложение на секстеты I-V (а) (спектрометр SM-2201, сцинтилляционный резонансный детектор БДГРС-2, число каналов накопления 4096); расчетная функция распределения - плотность вероятности  $P(H)$  в спектре с разложением на вклады, соответствующие секстетам I-V (б); фрагменты рамановского спектра  $Me_3Fe_5O_{12}$  ( $Me = Er, Dy, Gd, Eu, Y$ ) (1-5) и  $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  (6) (в).  $T=300$  К.

Fig 1. Mössbauer spectrum of  $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  and its decomposition into sextets I-V (a) (spectrometer SM-2201, scintillation resonance detector BDGRS-2, number of accumulation channels 4096); calculated distribution function - probability density function  $P(H)$  in the spectrum with decomposition into contributions corresponding to sextets I-V (b); fragments of Raman spectrum of  $Me_3Fe_5O_{12}$  ( $Me = Er, Dy, Gd, Eu, Y$ ) (1-5) and  $(Y_{0.2}Gd_{0.2}Er_{0.2}Eu_{0.2}Dy_{0.2})_3Fe_5O_{12}$  (6) (в).  $T=300$  K.

[1] Kostishin V. G. et al. *Solid State Phys.*, 2020, 62, 1156-1164.

[2] Dąbrowa J. et al. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2021, 41(6), 3844-3849.

Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН в рамках темы № 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН.

## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИТА ИЗ КИМБЕРЛИТОВ

Зинчук Н.Н.

Западно-Якутский научный центр (ЗЯНЦ) АН РС (Я), nnzinchuk@rambler.ru

«Спектроскопические свойства кальцита из кимберлитов»

Zinchuk N.N. «Spectroscopic properties of calcite from kimberlites»

По данным электронно-зондового анализа наиболее характерными примесями в кальцитах из кимберлитов являются марганец ( $\text{MnO}=0-0,37\%$ ), магний ( $\text{MgO}=0,04-0,34\%$ ), железо ( $\text{FeO}=0-0,13\%$ ), кобальт ( $\text{CoO}=0-0,46\%$ ), свинец ( $\text{PbO}=0,22\%$ ) и медь ( $\text{CuO}=0-0,09\%$ ). При спектральном анализе прозрачных образцов кальцита примесь Sr (0-600 г/т) фиксируется постоянно. Сравнительное исследование рентгенолюминесцентных характеристик кальцитов и некимберлитового генезиса (из карбонатитов и месторождений гидротермального и осадочного происхождения). Анализ полученных результатов и литературных данных показал, что люминесценция подавляющего большинства генетических разновидностей кальцита связана с двумя регулярными центрами:  $\text{Mn}^{2+}$  (полоса излучения с  $\lambda_m = 630$  нм), имеющая примесной характер ( $\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Ca}$ ) и решеточными центрами  $\text{O}^{2-}$  ( $\lambda_m = 430$  нм), обусловленными дефектами заряда на кислороде анионного комплекса  $\text{CO}_3^{2-}$ . Полоса излучения центров  $\text{O}^{2-}$  выражена обычно на два-три порядка слабее, чем таковая центров  $\text{Mn}^{2+}$ . Отмечено увеличение интенсивности излучения центров  $\text{Mn}^{2+}$  в направлении от высоко- к низкотемпературному кальцитообразованию, от ранних генераций к поздним, от внутренних зон кристаллов к внешним. Помимо кальцитов с центрами излучения  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{O}^{2-}$  среди природных кальцитсодержащих парагенезисов установлены разновидности этого минерала, содержащие незначительные концентрации и редкоземельных центров излучения:  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ . Последние в кальцитах некимберлитового происхождения зафиксированы только в спектрах фотолюминесценции и встречаются редко. Классический двухполосный спектр РЛ-излучения отмечен для ряда образцов кальцита из кимберлитов и во всех выделениях минерала ранней генерации из мегаксенолита вмещающих пород в западном теле трубки Удачная (Якутия). В изученных образцах в различной степени проявлено излучение оптически-активных центров (ОАЦ), связанных с редкоземельными ионами –  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$ . Излучение  $\text{Ce}^{3+}$  представлено характерной двойной полосой с  $\lambda_m = 340-370$  нм и фиксируется в большинстве изученных образцов от уровня следов до четко выраженного разрешаемого двухполосного излучения. Ионы  $\text{Ce}^{3+}$  во многих кальциевых минералах служат наиболее чувствительными индикаторами наличия примесных структурных TR-ионов, особенно при низком их содержании. Более интересным в плане оценки состава TR-элементов представляется изучение ионов  $\text{Dy}^{3+}$ , идентифицируемое по двум группам линий (переходы  ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$  и  ${}^6\text{H}_{13/2}$ ) в области 480 и 580 нм (интенсивность излучения оценивалась в нашем случае по первой группе, где отмечается минимальное перекрытие излучением основных центров). Излучение  $\text{Dy}^{3+}$  не вполне синхронизируется с аналогичными особенностями  $\text{Ce}^{3+}$  и даже может отсутствовать или превалировать над последним. Излучение  $\text{Gd}^{3+}$ , выявленное нами впервые, фиксируется по линии 312 нм (переход  ${}^6\text{P}_{7/2} \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ ), и его интенсивность коррелируют с излучением центров  $\text{Dy}^{3+}$ . Проведенными исследованиями показано, что кальцит в кимберлитах можно отнести к «сквозным», но полигенным образованиям магматического процесса, всестороннее исследование которых может дать интересную информацию о природе и специфике этого процесса на различных этапах. Важно при

этом выяснять, несет ли кальцит того или иного этапа или стадии кимберлитобразования информацию о составе глубинного водно-силикатно-карбонатного флюида или отражает только геохимическую специализацию вмещающих диатремы пород.

## ОЦЕНКА ДИАГЕНЕТИЧЕСКИХ ПРЕОБРАЗОВАНИЙ БИОПАТИТА НА ПРИМЕРЕ ЗУБА ЧЕЛОВЕКА (РАННИЙ ЖЕЛЕЗНЫЙ ВЕК, САРГАТСКАЯ КУЛЬТУРА)

**Киселева Д.В.<sup>1</sup>, Червяковская М.В.<sup>1</sup>, Червяковский В.С.<sup>1</sup>, Окунева Т.Г.<sup>1</sup>, Солошенко Н.Г.<sup>1</sup>, Булатов В.А.<sup>1</sup>, Грачев М.А.<sup>2</sup>, Карапетян М.К.<sup>3</sup>, Шарапова С.В.<sup>4,5</sup>, Шагалов Е.С.<sup>1,6</sup>**

<sup>1</sup> ИГГ УрО РАН; podarenka@mail.ru

<sup>2</sup> Омский государственный педагогический университет

<sup>3</sup> НИИ и Музей антропологии МГУ им. М.В. Ломоносова

<sup>4</sup> Институт истории и археологии УрО РАН

<sup>5</sup> Уральский гуманитарный институт УрФУ

<sup>6</sup> Уральский государственный горный университет

## ASSESSMENT OF DIAGENETIC TRANSFORMATION OF BIOAPATITE BY THE EXAMPLE OF A HUMAN TOOTH (EARLY IRON AGE, SARGAT CULTURE)

Kiseleva D.V.<sup>1</sup>, Chervyakovskaya M.V.<sup>1</sup>, Chervyakovskiy V.S.<sup>1</sup>, Okuneva T.G.<sup>1</sup>, Soloshenko N.G.<sup>1</sup>, Bulatov V.A.<sup>1</sup>, Grachyov M.A.<sup>2</sup>, Karapetian M.K.<sup>3</sup>, Sharapova S.V.<sup>4,5</sup>, Shagalov E.S.<sup>1,6</sup>

<sup>1</sup> IGG UB RAS; podarenka@mail.ru

<sup>2</sup> Omsk State Pedagogical University

<sup>3</sup> Research Institute and Museum of Anthropology, Moscow State University

<sup>4</sup> Institute of History and Archeology UB RAS

<sup>5</sup> Ural Humanitarian Institute, Ural Federal University

<sup>6</sup> Ural State Mining University

Изотопный состав стронция  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  скелетных тканей (зубов и костей) позволяет получать информацию о миграциях и происхождении человека и животных. Изотопное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ , характерное для конкретного региона проживания, не фракционирует при поступлении из подстилающих пород через почву и пищевую цепочку (растительность – травоядное животное – человек/хищник) в костные (зубные) ткани человека и животных, при этом Sr замещает Ca в кристаллической решетке карбонат-гидроксилапатита – основного минерального компонента скелетных тканей.

На примере образца зуба человека из погребения в кургане (ранний железный век, Омская обл.) с использованием метода ЛА-ИСП-МС и ЭЗМА оценена пригодность его различных структурных элементов (эмали и дентина) для дальнейшего изотопного анализа стронция. Проведено микроэлементное картирование фрагмента зуба. Показано отсутствие значимых диагенетических изменений эмали зуба, для которой методом МК-ИСП-МС после хроматографического выделения проведен изотопный анализ стронция. Показана перспективность предлагаемого подхода для реконструкции тафономических условий среды захоронения, что может внести вклад в выявление и изучение условий, способствующих сохранению целостности скелетных тканей и археологической информации. *Работа поддержана грантом РФФ № 22-18-00593.*



## ИЗУЧЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ МИКРОСТРУКТУР КВАРЦА МЕТОДОМ $\mu$ FTIR

Кунгулова Э.Н.<sup>1</sup>, Бибко А.А.<sup>1</sup> и Шендрик Р.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Томский государственный университет; elvirakungulova@mail.ru

<sup>2</sup> Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

### STUDY OF QUARTZ DEFORMATION MICROSTRUCTURES BY THE $\mu$ FTIR METHOD

Kungulova E.N.<sup>1</sup>, Bibko A.A.<sup>1</sup> and Shendric R.Yu.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tomsk State University; elvirakungulova@mail.ru

<sup>2</sup> Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS

Проведено изучение деформационной микроструктуры жильного кварца методом инфракрасной спектроскопии с Фурье преобразованием ( $\mu$ FTIR) и сопоставление полученных результатов с данными, полученными методом дифракции отраженных электронов (EBSD). Рассмотрены агрегаты кварца с проявлениями разной степени пластической деформации, которая выражается в присутствии дофинейских двойников, малоугловых границ, полос деформации и зерен рекристаллизации. При использовании метода  $\mu$ FTIR в каждой точке области картирования рассчитывалось отношение интенсивностей пика  $1180\text{ см}^{-1}$  и провала  $1160\text{ см}^{-1}$  и определялось отклонение оси  $c$  от перпендикуляра к снимаемой плоскости образца в соответствии с методикой, описанной в работе [1]. Отклонение оси  $c$  зерна от перпендикуляра к снимаемой плоскости образца при помощи EBSD рассчитывается по прямой полюсной фигуре [0001].

Полученные результаты показали хорошую сходимость, что позволяет использовать  $\mu$ FTIR отражения при фиксировании границ между областями с разной ориентацией оси  $c$  кварца. Однако, спектроскопия отражения дает только информацию об ориентации кристалла кварца по оси  $c$  относительно перпендикуляра к плоскости съемки, не учитывая при этом направление отклонения и поворот вокруг оси  $c$ . Из этого следует, что получить истинную ориентацию кристалла опираясь только на данные  $\mu$ FTIR нельзя. Так, например, при помощи  $\mu$ FTIR не представляется возможным идентифицировать двойники дофинейского типа, которые выражаются в виде поворота вокруг оси  $c$  на  $60^\circ$ . Истинную ориентацию кристалла можно получить при помощи EBSD, где ориентация кристалла определяется тремя углами Эйлера. Соответственно, исходя из всего вышесказанного, можно сделать заключение, что метод  $\mu$ FTIR отражения подходит для идентификации зерен, однако для анализа деформационных микроструктур необходимо использовать этот метод в сочетании с EBSD.

*Исследования выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета. Центр поддержан Грантом Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации №. 075-15-2021-693 (№ 13.ЦКП.21.0012).*

[1] Tappert M. C., Rivard B., Tappert R., Feng J. Using reflectance spectroscopy to estimate the orientation of quartz crystals in rocks *The Canadian Mineralogist*, 2013, 51(3), 405-413  
Tappert et al. 2013

ОСОБЕННОСТИ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АЛМАЗОВ ТИПА IIa ИЗ  
АЛЛЮВИАЛЬНЫХ РОССЫПЕЙ ЗАПАДНОГО ПРИУРАЛЬЯ

Лебеде́нко А.В.<sup>1,2</sup>, Клепи́ков И.В.<sup>1,2,3</sup>, Васи́льев Е.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия,  
a.lebedenko@spbu.ru

<sup>2</sup>Российский Технологический Университет МИРЭА, Москва, Россия

<sup>3</sup>ООО НПК “Алмаз”, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

PECULIARITIES OF PHOTOLUMINESCENCE OF IIa-TYPE DIAMONDS FROM  
ALLUVIAL PLACERS OF THE WESTERN URAL REGION

Lebedenko A.V.<sup>1,2</sup>, Klepikov I.V.<sup>1,2,3</sup>, Vasiliev E.A.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Saint-Petersburg State University, Saint-Petersburg, Russia, a.lebedenko@spbu.ru

<sup>2</sup>Russian Technological University MIREA, Moscow, Russia

<sup>3</sup>OJSC NPK Almaz, Saint-Petersburg, Russia

<sup>4</sup>Saint-Petersburg Mining University, Saint-Petersburg, Russia

Алмазы IIa это самый низкопримесный тип данного минерала, применяющийся в сфере высоких технологий и при изготовлении бриллиантов наивысших характеристик. Однако в литературных источниках не хватает информации по наличию и распределению центров фотолюминесценции (ФЛ) в таких алмазах. Авторами проведено исследование особенностей фотолюминесценции четырех кристаллов алмаза типа IIa из современных аллювиальных россыпей Западного Приуралья, массой 20-166 мг. Спектры ФЛ регистрировали на спектрометре Renishaw In Via при 77 К при возбуждении лазерами 488 и 785 нм, объектив X5, в диапазоне 490—1050 нм.

При возбуждении 488 нм, на спектрах ФЛ наиболее интенсивной системой является N3 (2 атома азота и вакансия), также наблюдается свечение азот-вакансионного центра NV<sup>0</sup> (575 нм) и системы 3Н. Помимо этих центров, во всех кристаллах отмечена интенсивная линия вакансионного центра GR-1 в нейтральном зарядовом состоянии (742.7 нм). Данные системы ФЛ достаточно часто регистрируются в природных алмазах. Спектры ФЛ при возбуждении 785 нм позволили выявить более характерные и редкие особенности кристаллов: отчетливо регистрируются системы линий 815, 822+825+827, 828, 834, 837, 840, 845, 853, 964, 972, 975, 996 нм. Интерпретация и расшифровка этих полос требует проведения дополнительных исследований.

Исследования особенностей спектров ФЛ алмазов типа IIa из аллювиальных россыпей Западного Приуралья показали, что в таких кристаллах: 1) методом ФЛ детектируются азот-вакансионные центры; 2) при возбуждении 785 нм регистрируется характеристичная система полос, не обнаруженная в литературных источниках и требующая дальнейшей расшифровки.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант 21-77-20026.*

## ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ СИСТЕМА 603/700/787 НМ В АЛМАЗЕ

Лепеха С.В.<sup>1</sup>, Васильев Е.А.<sup>2</sup>, Зедгенизов Д.А.<sup>1</sup>, Савченко С.С.<sup>3</sup> и Вайнштейн И.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН; Lepekha@igg.uran.ru

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский горный университет; simphy12@mail.ru  
ЗНОЦ НАНОТЕХ, Уральский федеральный университет

## PHOTOLUMINESCENT SYSTEM 603/700/787 NM IN DIAMOND

S.V. Lepekha<sup>1</sup>, E.A. Vasilev<sup>2</sup>, D.A. Zedgenizov<sup>2</sup>, S. S. Savchenko<sup>3</sup> and I. A. Wainstein<sup>3</sup>

<sup>1</sup> The Institute of Geology and Geochemistry UB RAS; Lepekha@igg.uran.ru

<sup>2</sup> Saint-Petersburg Mining University; simphy12@mail.ru

<sup>3</sup> NANOTECH Centre, Ural Federal University

Совместное присутствие бесфононных линий (БФЛ) 603, 700 и 787 нм в спектрах фотолюминесценции (ФЛ) природных кристаллов алмаза неоднократно отмечалось ранее в работах [1-3]. На основании изучения довольно постоянного соотношения интенсивностей 1:1.3:13 БФЛ и близких оптических свойств, БФЛ 603, 700 и 787 нм принято считать системой [1, 2, 3].

Однако, помимо низкотемпературных уровней эмиссии 2.054 эВ (603 нм); 1.77 эВ (700 нм) и 1.575 (787 нм), в системе присутствуют электронные переходы 2.12 эВ (583.6 нм) и 1.888 эВ (656.5 нм), излучение которых наблюдается в спектрах ФЛ при комнатной температуре. В спектрах поглощения система не наблюдается как для  $T = 300$  К, так и для  $T = 7$  К. Сравнение спектров возбуждения и эмиссии БФЛ 656 и 700 нм указывает на взаимосвязь электронных переходов, которые могут быть интерпретированы, как спин-запрещённый 2.054 эВ и разрешённый 2.124 эВ переходы. Подобная ситуация наблюдается для излучательных переходов 1.888 и 1.77 эВ с возбуждённым уровнем 2.86 эВ. Излучательный переход 787 нм происходит с возбуждённого уровня 2.496 эВ и вероятно имеет другой механизм люминесценции.

*Работа выполнена в рамках темы № 123011800012-9 государственного задания ИГГ УрО РАН и гранта РФФИ 21-77-20026. И.А.В. и С.С.С. благодарят за поддержку Министерство науки и высшего образования РФ, проект FEUZ-2023-0014.*

*Измерения спектров поглощения проводились в НОЦ НАНОТЕХ, УрФУ. Часть спектров фотолюминесценции записана на оборудовании ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН. Спектры возбуждения и эмиссии получены в ЛИВС ЦКП, СПГУ.*

[1] С.П. Плотникова, Ю. А. Клюев, И.А. Парфианович. Мин. журн., 1980, 2 (4), 75-80.

[2] Г. Б. Бокий, Г. Н. Безруков, Ю. А. Клюев, А. М. Налетов, В. И. Непша. *Природные и синтетические алмазы* (Наука, М., 1986)

[3] L. Tretiakova. Eur. J. Mineral., 2009, 21, 43-50.

[4] K. Iakoubovskii, G.J. Adriaenssens. Diamond Relat. Mater., 2002, 11 (1), 125-131.

## ВЛИЯНИЕ НА МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ СОСТАВ И КРИСТАЛЛОХИМИЮ МИНЕРАЛОВ КЛИМАТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ

Мороз Т.Н.<sup>1</sup>, Пальчик Н.А., Жмодик С.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск;  
moroz@igm.nsc.ru

## INFLUENCE OF CLIMATIC CHANGES ON THE MINERALOGICAL COMPOSITION AND CRYSTAL CHEMISTRY OF MINERALS

Moroz T.N.<sup>1</sup>, Palchik N.A.<sup>1</sup>, Zhmodik S.M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch of the Russian Academy of  
Sciences, Novosibirsk, Russia; moroz@igm.nsc.ru

Кристаллохимические особенности минералов - индикаторов самых разнообразных физико-химических и термодинамических процессов в морских, озерных донных осадках, из районов, существенно отличающихся по условиям среды их формирования, аллювиальных отложений ручьёв бассейна р. Яна (Куларский хребет, Якутия) изучены комплексом физико-химических методов. Исследования показали, что основную информацию об изменениях климата в ансамбле глинистых минералов несут иллит-сметтит и иллит. Увеличение концентрации смектитовых слоев в иллит-сметтите соответствует потеплению и увлажнению климата., что надежно фиксирует не только продолжительные, но и кратковременные климатические события. Карбонаты реагируют быстрее на изменения окружающей среды, чем трансформация иллит-сметтитовой компоненты [1, 2]. Теплые и влажные интервалы в климатической летописи характеризуются повышенным содержанием таких элементов как Br, Ca, U, Ca/K, Sr/Rb, Sr/Ti, Y/Rb, холодные K, Ti, La, Ce, Th, Ni, Cr [1, 2]. Образование многих осадочных пород сегодня связывают с деятельностью микробов. Древние микробные сообщества участвуют как в образовании многих минералов, так и в их трансформации [3-5]. Микро-спектроскопия комбинационного рассеяния света микроорганизмов, внедренных в минеральную матрицу, открывает новые возможности в изучении изменений климата. Цианобактерии являются идеальными модельными организмами для изучения реакции на геохимические и климатические изменения [4, 5].

*Благодарности* Исследование выполнено в рамках государственного задания ИГМ СО РАН и частично при финансовой поддержке РФФ, проект №23-63-10017.

[1] Palchik N.A., Moroz T.N. et al. In: “*Minerals: structure, properties, methods of investigation*”. Eds.: Votyakov S. et al. Springer. 2020. p.161-168.

[2] Солотчин П.А., Солотчина Э.П. и др. *Геол. и геофиз.*, 2023, 64(9), 1318-1329.

[3] Alekseev A.O., Alekseeva T.V., Gerasimenko L.M. et al. In: “*Biogenic—abiogenic interactions in natural and anthropogenic systems, Lecture notes in earth system sciences*” Eds.: Frank-Kamenetskaya O.V. et al. Springer. 2016. p. 29-42.

[4] Moroz T.N., Edwards H.G.M., Zhmodik S.M. *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomolec. Spectroscopy*, 2021, 250, 119372.

[5] Zhmodik S.M., Rozanov A.Yu., Lazareva E.V. et al. *Doklady Earth Sciences*, 2024. DOI: 10.1134/S1028334X24601494.

## ВЛИЯНИЕ КОНТАКТОВОГО МЕТАМОРФИЗМА НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШУНГИТОВЫХ ПОРОД

**Мошников И.А., Ковалевский В.В.**

ИГ КарНЦ РАН; igorm@krc.karelia.ru

## THE EFFECT OF CONTACT METAMORPHISM ON THE ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF SHUNGITE ROCKS

Moshnikov I.A., Kovalevski V.V.

IG KarRC RAS; igorm@krc.karelia.ru

Шунгитовые породы (ШП) - группа углеродсодержащих вулканогенно-осадочных и осадочных докембрийских пород Карелии. Важным направлением их использования является применение в составе композитных электропроводящих материалов для создания радиоэкранирующих конструкций. Основная электрофизическая характеристика таких материалов определяется эффективностью экранирования, выражаемой в децибелах (дБ). Одним из природных факторов, влияющих на формирование ШП и на их электрофизические свойства, является контактовый метаморфизм. Для оценки влияния структурного состояния метаморфизованного углеродистого вещества (УВ) и ШП на электрофизические свойства были отобраны три образца с содержанием углерода ~ 20% из зон контактов с интрузиями на разных уровнях одной скважины. Электронномикроскопическое исследование отобранных ШП показало, что надмолекулярная структура УВ с глубины 64.8м характеризуется наличием полых наносфер размерами ~ 100нм. УВ образца с глубины 36.7м определяется обычной для шунгитов глобулярной структурой с размером глобул в пределах 20-40нм. В образце с глубины 23.4м хорошо представлены волокнистые или лентоподобные образования УВ. С помощью рамановской спектроскопии, используя УВ в качестве геотермометра, установлена пиковая температура метаморфизма отобранных ШП, составившая в ряду образцов 23.4/36.7/64.8м соответственно 350/370/410°C. Также показаны различия в упорядочении УВ исследованных ШП по размерам области когерентного рассеяния в плоскости слоя ( $L_a$ ) и средней непрерывной длине графенового слоя, включая извилистость ( $L_{eq}$ ). Для образцов с глубин 23.4/36.7/64.8м значения структурных параметров составили соответственно  $L_a \sim 2.0/2.6/3.6$ нм и  $L_{eq} \sim 2.5/4.3/6.5$ нм.

Оценка эффективности экранирования пород показала различия между отобранными образцами. Для образца с глубины 23.4м наблюдались наиболее низкие значения эффективности экранирования: ~ 35дБ при частоте 100кГц и ~ 36дБ при 1ГГц. Для образца с глубины 36.7м наоборот наиболее высокие значения: ~ 49дБ (100кГц) и ~ 69дБ (1ГГц). Для образца с глубины 64.8м значения составили ~ 45дБ (100кГц) и ~ 57дБ (1ГГц). Более высокие значения эффективности экранирования для образцов с глубин 36.7м и 64.8м, особенно на высоких частотах, видимо, связаны с надмолекулярной структурой углерода выбранных ШП. Возможно, на высоких частотах значительный вклад в эффект экранирования вносит процесс многократного внутреннего отражения электромагнитной волны на границах нанопор, образованных углеродными слоями. Таким образом, можно отметить, что условия формирования ШП, оказывающие влияние на надмолекулярную структуру углерода, влияют и на их электрофизические свойства.

# ТИОИНДАТЫ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ: РТ-ЗАВИСИМАЯ РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Панкрушина Е.А.<sup>1</sup>, Чареев Д.А.<sup>2</sup>, Рогинский Е.М.<sup>3</sup>, Печурин М.С.<sup>1</sup>, Вотяков С.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН, г. Екатеринбург; pankrushina@igg.uran.ru

<sup>2</sup> Институт экспериментальной минералогии РАН, г. Черноголовка

<sup>3</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

## ALKALI METAL THIOINDATES: PT-DEPENDENTS RAMAN SPECTROSCOPY, QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

Pankrushina E.A.<sup>1</sup>, Chareev D.A.<sup>2</sup>, Roginskii E.M.<sup>3</sup>, Pechurin M.S.<sup>1</sup> and Votyakov S.L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB of RAS, pankrushina@igg.uran.ru

<sup>2</sup> Institute of Experimental Mineralogy RAS, Chernogolovka

<sup>3</sup> Ioffe Institute RAS, St. Petersburg

Развитие концепции фононной инженерии ангармоничности (anharmonicity engineering) и ее подходов (описание фононных спектров, их зависимости от температуры, давления и других факторов), являются определяющими при объяснении механизмов теплового расширения, теплопроводности, при объяснении свойств материалов. Рамановская спектроскопия предоставляет ту же информацию о фононном ангармонизме, что и неупругое рассеяние нейтронов, но с рядом преимуществ: высокое разрешение и возможность изучения микронных образцов. Система  $M_2S - In_2S_3$  давно вызывает интерес в химии твердого тела, однако о свойствах тионидатов щелочных металлов  $MIn_5S_8$  (M - щелочной металл) практически нет информации в литературе. Цель работы – в рамках развития направления инженерии ангармоничности на примере синтетических  $KIn_5S_8$ ,  $RbIn_5S_8$ ,  $CsIn_5S_8$  изучить проявления динамических и термодинамических свойств в рамановской спектроскопии за рамками гармонической модели. В данной работе представлены первые результаты экспериментального и теоретического исследования на кристаллах  $KIn_5S_8$ ,  $RbIn_5S_8$ ,  $CsIn_5S_8$  по данным РТ-зависимой рамановской спектроскопии и DFT. Рассмотрены вопросы электронных и фононных свойств. Полученные результаты позволят расширить представление о подобных материалах, предложить перспективы их применения, а также продвинуться в развитии концепций инженерии ангармоничности.

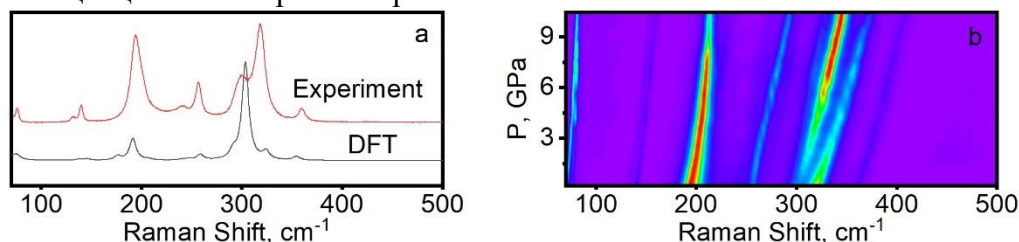


Рис. Экспериментальный и расчетный рамановский спектр  $RbIn_5S_8$  (a), 2D-диаграмма изменения рамановского спектра  $RbIn_5S_8$  от 0 до 10 ГПа (b).

Fig. Experimental and calculated Raman spectrum of  $RbIn_5S_8$  (a), 2D diagram of the  $RbIn_5S_8$  Raman spectrum change from 0 to 10 GPa (b). Работа выполнена в рамках г/б темы ИГГ УрО РАН №123011800012-9.

# КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ ПРИРОДНОГО ФЕНАКИТА $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ : РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, *ab initio* РАСЧЕТЫ

Печурин М.С.<sup>1</sup>, Панкрушина Е.А.<sup>1</sup>, Рогинский Е.М.<sup>2</sup>, Вотяков С.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия

## COMPREHENSIVE STUDY OF PHENAKITE $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ RAMAN SPECTRA: EXPERIMENT AND *ab initio* CALCULATIONS

Pechurin M.S.<sup>1</sup>, Pankrushina E.A.<sup>1</sup>, Roginskii E.M.<sup>2</sup>, Votyakov S.L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB of RAS, Ekaterinburg

<sup>2</sup> Ioffe Institute RAS, St. Petersburg

Настоящая работа продолжает многочисленные исследования особенностей структуры фенакита  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  с использованием рамановской спектроскопии и *ab initio* расчетов. Впервые получены поляризованные рамановские спектры природного фенакита Малышевского месторождения (Урал, Россия). В работе представлены результаты расчетов электронной и фоновой структуры. Проанализирована зонная структура минерала, плотность состояний  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  по данным DFT. С использованием данных DFT рассчитана дисперсия фононов вдоль высокосимметричной траектории ( $\Gamma$ -L-T-P0- $\Gamma$ -F) при нулевом давлении. Показано, что акустические ветви лежат в положительной области частот. Из-за низкой частоты, состояние фонона в L-точке зоны Бриллюэна потенциально можно определить как мягкую моду. Детальный анализ плотности фоновых состояний и закономерностей смещения атомов кристаллической структуры  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$  показывает, что его колебательные моды неверно интерпретировать с точки зрения внутренних и внешних колебаний тетраэдров  $\text{SiO}_4$ , а следует рассматривать как обширную деформацию кристалла. С помощью анализа функций Ванье можно предсказать наиболее интенсивные моды в рамановских спектрах. Последние должны включать колебания со смещением атомов по связи O-Si (O-Be), т.е. в плоскости структурной единицы  $\text{Si}-\text{O} \langle \text{Be} \rangle$ , за счет максимального изменения поляризуемости при изменении длины связей.

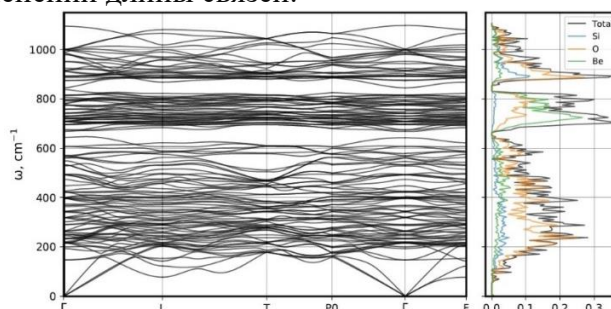


Рис. Дисперсия фоновых ветвей и фоновая плотность состояний атомов фенакита, построенная по всей зоне Бриллюэна.

Fig. Dispersion of phonon branches and joined phonon density of states of phenakite atoms, plotted over the entire Brillouin Zone.

Работа выполнена в рамках з/б темы ИГГ УрО РАН №123011800012-9.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ЭДИНГТОНИТЕ ИЗ ЩЕЛОЧНЫХ ПЕГМАТИТОВ МАССИВА  
ИНАГЛИ (ЯКУТИЯ): ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ

Радомская Т.А.<sup>1</sup>, Гавриленко В.В.<sup>1</sup>, Шендрик Р.Ю.<sup>1</sup>, Канева Е.В.<sup>1</sup>,  
Митичкин М.А.<sup>1</sup> и Шарыгин И.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт геохимии им А.П. Виноградова СО РАН; radomskaya@igc.irk.ru

<sup>2</sup> Институт земной коры СО РАН

NEW DATA ABOUT EDINGTONITE FROM ALKALINE PEGMATITE OF THE INAGLI  
MASSIF (YAKUTIA): CHEMICAL COMPOSITION AND RAMAN SPECTROSCOPY

Radomskaya T.A.<sup>1</sup>, Gavrilenko V.V.<sup>1</sup>, Shendrick R.Yu.<sup>1</sup>, Kaneva E.V.<sup>1</sup>, Mitichkin M.A.<sup>1</sup> and  
Sharygin I.S.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Vinogradov Institute of Geochemistry, Siberian Branch the Russian Academy of Sciences;  
radomskaya@igc.irk.ru

<sup>2</sup> Institute of the Earth's Crust, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences

Эдингтонит  $Ba[Al_2Si_3O_{10}] \cdot 4H_2O$  является редким бариевым цеолитом. Маломощные прожилки щелочных натролит-ортоклазовых пегматитов с эдингтонитом вскрыты скважинным бурением на глубине 320 м среди дунитов щелочно-ультрасосновного концентрически-зонального массива Инагли (Алданский щит). Эдингтонит был обнаружен в виде мелких (0,1 до 0,5 мм) кристаллов призматически-тетраэдрического габитуса в микропустотах, заполненных радиально-лучистыми агрегатами иннелита и призматическими кристаллами натролита. Также эдингтонит встречается как продукт замещения кимрита. В свою очередь по эдингтониту образуется томсонит-Са.

Электронно-зондовый рентгеноспектральный микроанализ (ИГХ СО РАН) показал следующий состав эдингтонита (среднее и пределы вариаций по 3 анализам, мас. %):  $SiO_2$  37,51 (37,30–37,63);  $BaO$  30,26 (27,66–31,83);  $Al_2O_3$  21,85 (21,57–22,20);  $Na_2O$  0,31(0,27–0,34);  $SrO$  0,1 (следы–0,18). Эмпирическая формула, рассчитанная по результатам анализа на 20 анионов, соответствует  $(Ba_{1,87}Na_{0,10}Sr_{0,01})_{\Sigma=1,98}[(Al_{4,08}Si_{5,95})_{\Sigma=10,03}O_{20}] \cdot 5,08H_2O$ .

На спектрах комбинационного рассеяния света полосы с высокой и средней интенсивностью в диапазоне ниже  $447\text{ см}^{-1}$  обусловлены внешними колебаниями тетраэдров в  $(Si,Al)O_4$  ( $TO_4$ ). Самая интенсивная полоса на  $536\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям четверных алюмосиликатных колец, образующих каналы вдоль  $[110]$ . В области  $981\text{--}1066\text{ см}^{-1}$  обнаружены полосы, связанные с деформационными модами О-Т-О и модами внешних колебаний тетраэдров  $TO_4$  с частотой  $723\text{ см}^{-1}$  и валентные Т-О колебания. Наблюдается основная интенсивная полоса О-Н в области  $3482\text{ см}^{-1}$  [1].

Исследование проведено в рамках выполнения государственного задания по Проекту № 0284-2021-0007 с использованием оборудования ЦКП "Изотопно-геохимических исследований" ИГХ СО РАН и ЦКП "Геодинамика и геохронология" ИЗК СО РАН (грант № 075-15-2021-682).

[1] Goryainov S.V., Smirnov M.V. *European Journal of Mineralogy*, 2001, 13, 507–519.



ПРИМЕНЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ В КОНСТРУКЦИИ КРИСТАЛЛИЗАТОРА ДЛЯ  
МЕТОДА СКОРОСТНОГО ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОСЕКТОРИАЛЬНЫХ  
КРИСТАЛЛОВ ТИПА KDP

**Севрюкова А.Н., Наумов А.А., Грибко В.В. и Прохоров А.П.**

Институт прикладной физики РАН, ул. Ульянова, 46, 603950, Нижний Новгород,  
Россия; sevriukova@ipfran.ru

APPLICATION OF MATERIALS IN THE CONSTRUCTION OF A CRYSTALLIZER  
FOR THE METHOD OF RAPID GROWING OF MONOSECTORAL KDP TYPE  
CRYSTALS

Sevryukova A.N., Naumov A.A., Gribko V.V. and Prokhorov A.P.

Institute of Applied Physics, Russian Academy of Sciences, st. Ulyanova, 46, 603950, Nizhny  
Novgorod, Russia, sevriukova@ipfran.ru

Разработана методика проверки на применимость материалов, используемых при изготовлении деталей установки кристаллизатора, контактирующих с раствором в процессе роста кристаллов типа KDP методом скоростного выращивания профилированных и заданным образом ориентированных моносекториальных кристаллов. Критерием применимости материала по данной методике служит значение величины "мертвой зоны" раствора не более  $0,6^{\circ}\text{C}$ . Показана возможность использования ряда конструкционных материалов (ABS пластика, полипропилена и поликарбоната), являющихся альтернативной заменой материалам, не прошедшим контроль согласно данной методике. Получен кристалл дигидрофосфата калия габаритами  $620 \times 560 \times 72 \text{ мм}^3$ , выращенный в кристаллизаторе, собранном на основе материалов, предварительно прошедших предварительную проверку. Величина порога лучевой прочности данного кристалла составляет  $30 \text{ Дж/см}^2$ . Значимость разработанной методике оценки пригодности используемых материалов в конструкциях кристаллизатора добавляет работы с дейтерированными растворами дигидрофосфата калия (DKDP). Получение кристаллов DKDP высокого оптического качества является актуальной задачей в связи с развитием мощных лазерных систем, пиковая мощность которых достигает мультитераваттного уровня. В настоящее время ведутся работы по созданию в России многоканального лазерного комплекса экзаваттного уровня мощности - проект XCELS (eXawatt Center for Extreme Light Studies) [1]. Поддержано Министерством науки и высшего образования РФ (проект № FFUF-2024-0038), «Лазерные системы с высокой пиковой и средней мощностью в ближнем и среднем инфракрасном диапазоне и их использование для исследования взаимодействия мощного оптического излучения с веществом»

*Авторы выражают благодарность Ким Е.Л., Чупрунову Е.В. за обсуждение работы и ценные замечания.*

[1] Хазанов Е. А., Шайкин А. А., Костюков И. Ю., Гинзбург В. Н. и др., "XCELS – Международный центр исследований экстремальных световых полей". Квантовая электроника, 2023, 53:2, 95–122.

## СПЕКТРОСКОПИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В СКАПОЛИТАХ

Шендрик Р.Ю.<sup>1,2</sup>, Богданов А.И.<sup>1</sup>, Чуканов Н.В.<sup>2,3</sup>, Канева Е.В.<sup>1</sup>, Радомская Т.А.<sup>1</sup>,  
Панкрушина Е.А.<sup>4</sup>, Панкратов В.<sup>5</sup> и Пеков И.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН; r.shendrik@gmail.com.

<sup>2</sup> Геологический факультет Московского государственного университета им М. В. Ломоносова.

<sup>3</sup> Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН.

<sup>4</sup> Институт геологии и геохимии им. А. Н. Заварицкого УрО РАН.

<sup>5</sup> Институт физики твердого тела Латвийского университета

## SPECTROSCOPY OF COLOR CENTERS IN SCAPOLITES

Shendrik R. Y.<sup>1,2</sup>, Bogdabov A. I.<sup>1</sup>, Chukanov N. V.<sup>2,3</sup>, Kaneva E. V.<sup>1</sup>, Radomskaya T. A.<sup>1</sup>,  
Pankrushina E. A.<sup>4</sup>, Pankratov V.<sup>5</sup> and Pekov I. V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Vinogradov Institute of geochemistry SB RAS; r.shendrik@gmail.com

<sup>2</sup>Faculty of Geology, Lomonosov Moscow State University.

<sup>3</sup>Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry, RAS.

<sup>4</sup>Zavaritsky Institute of Geology and Geochemistry, UB RAS.

<sup>5</sup>Institute of Solid State Physics, University of Latvia.

В работе представлено комплексное исследование центров окраски в различных природных скаполитах, проведенное методами колебательной и оптической спектроскопии, а также теоретическим квантово-химическим расчетом.

Установлено, что синяя окраска мейонита вызвана радиационно-наведенными анион-радикалами  $(\text{CO}_3)^{\ast-}$  [1]. Экспериментально получен спектр комбинационного рассеяния данных центров окраски. Квантово-химические расчеты показали, что энергия электронных и колебательных переходов в этих центрах зависит от соотношения Na/Ca в ближайшем окружении  $(\text{CO}_3)^{\ast-}$ .

Также в работе рассматриваются электронные и колебательные свойства других внекаркасных компонентов, которые могут вызывать окраску или люминесценцию минералов группы скаполита: F-центры, анион-радикалы  $\text{S}_2^{\ast-}$  и  $\text{S}_3^{\ast-}$ . Методами квантовой химии проведены расчеты и интерпретация их электронных и колебательных спектров.

Впервые получены данные о собственной люминесценции скаполитов, вызванной межзонным возбуждением в области вакуумного ультрафиолета. Обнаружено, что возбуждение от каркаса может передаваться на внекаркасные компоненты  $(\text{CO}_3)^{2-}$  и  $(\text{S}_2)^{\ast-}$ , при этом наблюдается люминесценция. Также распад электронных возбуждений приводит к образованию центров окраски.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ 22-17-00006, <https://rscf.ru/project/22-17-00006>.*

1] Shendrik, R., Kaneva, E., Pankratova, V., Pankrushina, E., Radomskaya, T., Gavrilenko, V., Loginova, P. and Pankratov, V., Chem. Phys. Lett., 2024, 838, 141081.

КОНФОКАЛЬНАЯ ОПТИЧЕСКАЯ МИКРОСПЕКТРОСКОПИЯ В ЗАДАЧАХ  
ИССЛЕДОВАНИЯ РАДИАЦИОННОГО И ХИМИЧЕСКОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ  
МИНЕРАЛОВ И ИХ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ

Щапова Ю.В.<sup>1</sup>, Вотяков С.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН; shchapova@igg.uran.ru

CONFOCAL OPTICAL MICROSPECTROSCOPY FOR THE INVESTIGATION  
OF RADIATION AND CHEMICAL DISORDERING IN MINERALS AND THEIR  
SYNTHETIC ANALOGUES

Shchapova Yu.V.<sup>1</sup>, Votyakov S.L.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Geology and Geochemistry of the UB RAS; shchapova@igg.uran.ru

Структурное разупорядочение характерно для природных кристаллов на уровне ближнего, среднего, дальнего порядка; оно представлено собственными и примесными n-мерными (n=0-3) дефектами, позиционным и композиционным беспорядком твердых растворов, структурными напряжениями и деформациями, областями нано- и микрофазовой неоднородности, в т.ч. аморфизации. Степень и тип разупорядочения определяются как кристаллохимическими и термодинамическими характеристиками минералов, так и P,T-условиями их образования и постростовыми воздействиями. Расшифровка неупорядоченных структур – необходимый этап восстановления геологической истории минералов (радиационной дозы, термических и высокобарических воздействий, окислительно-восстановительной обстановки) и прогнозирования свойств минералоподобных материалов в различных условиях. Исследовано разупорядочение силикатных (циркон), фосфатных (монацит, апатит), оксидных (шпинель) минералов, алмаза методом конфокальной оптической спектроскопии (комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции) в диапазоне T = 8 – 770 К с высоким спектральным (от 0.5 см<sup>-1</sup>), пространственным (от 1 мкм) разрешением и анализом поляризации. В U, Th-содержащих цирконе и монаците установлены эволюция структуры разупорядоченной фазы и изменение ангармоничности колебаний с ростом радиационной дозы. Анализ T-поведения специфического для аморфных сред бозонного пика (60–70 см<sup>-1</sup>) в цирконе показал наличие структурных напряжений до ~1ГПа за счет несоответствия КТР и сжимаемости сосуществующих аморфной и кристаллической фаз. Люминесценция таких цирконов предложена как критерий подбора референсных образцов для ЛА-ИСП-МС анализа изотопного состава U-Pb и Lu-Hf. Установлена зависимость колебательных и люминесцентных свойств многокомпонентных монацитоподобных керамик LnPO<sub>4</sub> (Ln=La-Dy) от средней величины структурных искажений и конфигурационной энтропии твердых растворов. В природной и синтетической шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> определено влияние катионного беспорядка на динамику решетки, фотолюминесценцию и оптическую прозрачность. Для природных алмазов реализована процедура визуализации структурных дефектов, напряжений, разориентировок с определением статистических характеристик их распределения; последние могут быть использованы в качестве одного из типоморфных признаков коренного источника алмазов при сопоставлении образцов. *Работа выполнена в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН в рамках государственного задания ИГГ УрО РАН по темам № 123011800012-9 и 124020300057-6.*

*Дифракционные и спектроскопические  
методы в технологической минералогии /  
Diffraction and spectroscopic methods in  
technological mineralogy*

# X-RAY NATURAL CIRCULAR DICHROISM IMAGING OF MULTIFERROIC CRYSTALS

Platunov M.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Synchrotron radiation facility SKIF, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS;  
m.s.platunov@srf-skif.ru

The  $\mathbf{REFe}_3(\text{BO}_3)_4$  compounds possess a huntite-type non-centrosymmetric trigonal structure that consists of helical chains of edge-sharing  $\text{FeO}_6$  octahedra running along the  $c$ -axis of the crystal, interconnected by two kinds of  $\text{BO}_3$  triangles and  $\mathbf{REO}_6$  distorted prisms. In the case of  $\mathbf{RE} = \text{Sm}$ , the structure is described by the space group  $R32$ . Since the space group  $R32$  is not centrosymmetric, there should exist two chiral atomic arrangements, left- and right-handed. In addition, the existence of inversion twins in these crystals can strongly affect electric polarization, i.e. the electric polarization can be suppressed by the existence of inversion twins possessing opposite orientation of polarization for the same spin configuration. For the  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  crystals, the magnetoelectric measurements have already revealed that there is disagreement with each other in the maximum magnetoelectric polarization values [1-3]. Sometimes repeated measurements of the same crystals show different polarization temperature dependencies [1].

Here we have studied structural domain distribution in a multiferroic  $\text{SmFe}_3(\text{BO}_3)_4$  crystal using x-ray natural circular dichroism (XNCD) effect. XNCD [4] is defined as a difference in absorption cross sections for right  $\sigma+$  and left  $\sigma-$  circularly polarized X-rays beams. And it is a relatively novel powerful method, which can provide a plain procedure for enantiomorphous identification using the process of high-throughput mapping. Moreover, XNCD makes it possible to determine the absolute configuration of chiral crystals similarly to natural circular dichroism or optical rotation in visible but with an element selectivity that is inherent to X-ray spectroscopy. This experimental approach can change and improve significantly our understanding of the crystallographic orientation of the racemic single crystals [5].

This work was performed within the framework of budget project for Synchrotron radiation facility SKIF, Boreskov Institute of Catalysis.

- [1] A. L. Freydmann, D. A. Erofeev, V. L. Temerov, I. A. Gudim, *Journal of Applied Physics* 2018, 124(13), 134101.
- [2] A. A. Mukhin, G. P. Vorob'ev, V. Y. Ivanov, A. M. Kadomtseva, A. S. Narizhnaya, A. M. Kuz'menko, I. A. Gudim, *JETP Letters* 2011, 93(5), 275-281.
- [3] A. I. Popov, D. I. Plokhov, A. K. Zvezdin, *Phys. Rev. B* 2013, 87, 024413.
- [4] A. Rogalev, J. Goulon, F. Wilhelm, A. Bosak, in *Magnetism and Synchrotron Radiation: New Trends, X-Ray Detected Optical Activity*, Vol. 133 (Eds: E. Beaurepaire, H. Bulou, F. Scheurer, J.-P. Kapler), Springer, Berlin, Heidelberg, Germany 2010, pp. 169-190.
- [5] Platunov, M.S., Gudim, I.A., Ovchinnikova, E.N., Kozlovskaya, K.A., Wilhelm, F., Rogalev, A., Hen, A., Ivanov, V.Y., Mukhin, A.A. and Dmitrienko, V.E., 2021. *Crystals*, 11(5), p.531.

# МИНЕРАЛОПОДОБНЫЕ ФАЗЫ ДВУХВАЛЕНТНОГО СВИНЦА – ПРОДУКТЫ ИЗМЕНЕНИЯ СВИНЦОВЫХ ЗАЛИВОК НА АРХИТЕКТУРНЫХ ОБЪЕКТАХ САНКТ-ПЕТЕРБУРГА

**Агапова А.В., Сийдра О.И.**

Институт наук о Земле, Кафедра кристаллографии, Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Российская Федерация; agarova19@gmail.com

Металлический свинец применяется в качестве заливок для герметизации швов между блоками горных пород, используемых при возведении архитектурных сооружений. Использование свинца между каменными блоками позволяет компенсировать с течением времени их просадку и наклон. Помимо этого, по сравнению с цементами, свинец очень пластичен и не подвержен разрушению под воздействием температурных перепадов и атмосферных факторов. При этом, свинец является токсичным металлом, на поверхности которого образуются вторичные плёнки и корки оксидных свинцовых минеральных фаз. Такие фазы, помимо ухудшения декоративных качеств облика зданий, могут являться серьезным фактором ухудшения экологической обстановки из-за высокой мобильности вторичных кислородсодержащих соединений свинца. На сегодняшний день отсутствует информация о составе и структурных особенностях таких соединений. Единственной работой по определению вторичных свинцовых продуктов между блоками из габбро является исследование, опубликованное в 2009 г. [1].

Целью данной работы являлось изучение продуктов изменения свинца на архитектурных объектах г. Санкт-Петербурга. В качестве тестовых образцов были отобраны свинцовые заливки с гранитного цоколя здания Городской Думы. Образцы отобраны с разной высоты от тротуара. Первая серия проб отобрана с высоты 1 – 1.5 м, а вторая серия - с высоты 4 м. Помимо атмосферных факторов и выхлопов автотранспорта следует отметить сильное влияние противогололёдных реагентов на скорость и интенсивность изменения свинца на небольшой высоте от тротуара.

По результатам порошковой рентгенографии, Рамановской спектроскопии и ЭДС анализа в первой серии определены следующие фазы: мандипит  $Pb_3O_2Cl_2$ , дамараит  $Pb_3O_2(OH)Cl$ , абеллаит  $NaPb_2(CO_3)_2(OH)$ , кальцит  $CaCO_3$ , зонально обогащенный свинцом,  $NaPb_5(CO_3)_4(OH)_3$ , церуссит  $PbCO_3$  и гидроцеруссит  $Pb_3(CO_3)_2(OH)$ . Во второй серии определены церуссит  $PbCO_3$ , массикот  $PbO$  и хрутфонтейнит  $Pb_3O(CO_3)_2$ . Первая серия вторичных фаз свинца существенно обогащена хлором и натрием.

Выявление продуктов преобразования свинца на архитектурных объектах может способствовать разработке защитных паст и плёнок на поверхности свинцовых швов.

Работа выполнена на оборудовании ресурсных центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Геомодель».

[1] Matović, V., Vasković, N., Erić, S., Srećković-Batoćanin, D. Interaction between binding materials—the cause of damage to gabbro stone on the monument to the unknown soldier (Serbia). *Environmental Earth Sciences*, 2009, 60, 1153-1164.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ КАРБОНАТ-ИОНА В ГИДРОКСИЛАПАТИТЕ МЕТОДАМИ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Буравлева Ю.А.<sup>1</sup>, Корнеев А.В.<sup>1</sup>, Кузьмина М.А.<sup>1</sup>, Куранов Г.Л.<sup>2</sup>, Пихур О.Л.<sup>3</sup> и  
Франк-Каменецкая О.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет; st088234@student.spbu.ru

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”;  
g\_kuranov@mail.ru

<sup>3</sup> Курский государственный медицинский университет; oruhk@mail.ru

## CARBONATE DETERMINATION IN HYDROXYLAPATITE BY VIBRATIONAL SPECTROSCOPY METHODS

Buravluova Y. A.<sup>1</sup>, Korneev A. V.<sup>1</sup>, Kuz'mina M. A.<sup>1</sup>, Kuranov G. L.<sup>2</sup>, Pikhur O. L.<sup>3</sup>, and  
Frank-Kamenskaya O. V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg State University; st088234@student.spbu.ru

<sup>2</sup> St. Petersburg Electrotechnical University “LETI”; g\_kuranov@mail.ru

<sup>3</sup> Kursk Medical State University; oruhk@mail.ru

В последние годы определение  $\text{CO}_3^{2-}$ -иона в природных и синтетических гидроксилатах (ГАП) чаще всего производится с использованием методов колебательной спектроскопии [1, 2]. Однако, достоверность и точность получаемых данных часто вызывает вопросы из-за неоднозначности идентификации и способа обработки линий. В задачу данной работы входило провести сравнительный эмпирический анализ возможностей определения содержания  $\text{CO}_3^{2-}$ -иона в ГАП методами ИК- и КР-спектроскопии и разработать оптимальный алгоритм определения количественных характеристик спектров для решения данной задачи.

Методом осаждения из водного раствора были синтезированы ГАП с содержанием  $\text{CO}_3^{2-}$ -иона от 2.4 до 6.55 вес. % (определено методом газообъемного анализа). Произведена многовариантная обработка их ИК- и КР-спектров и построены соответствующие калибровочные прямые для определения содержания  $\text{CO}_3^{2-}$ -иона. На заключительном этапе работы, полученные регрессионные уравнения были протестированы на ГАП зубных тканей и кардиолитов, и была оценена относительная погрешность полученных данных.

По итогам работы был предложен алгоритм определения содержания  $\text{CO}_3^{2-}$ -иона в ГАП по ИК- и КР-спектрам, который позволяет получать воспроизводимые результаты с известной погрешностью.

*Благодарности*

*Работа выполнена в РЦ СПбГУ: РДМИ, Геомодель и РЦММ.*

[1] Krajewski A., Mazzocchi. m Buildini P. L., Ravaglioli A., Tinti A. M, Taddei P., Fagnano C. J. *Mol. Struc.*, 2005, 744-747, 221-228.

[2] Grunenwald A., Keyser C., Sautereau A. M., Crubezy E., Ludes B., Drouet C. J. *Archaeol. Sci.*, 2014, 49, 134-141.

## СИНТЕЗ СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОРИСТЫХ СТЕКОЛ

**Коробатова Н.М., Королева О.Н.**

*Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН,  
г. Миасс; n.korobatova@yandex.ru*

В последнее время значительно возрос интерес к стеклянным матрицам, поскольку они могут служить основой при синтезе наноструктурированных систем, в том числе стеклокристаллических композитов [1, 2]. Цель данной работы заключалась в разработке методики синтеза композиционных материалов, на основе пористых стекол, насыщенных Cs, и получении соответствующих стеклокристаллических образцов. Исходные щелочные борогерманосиликатные стекла были синтезированы путем плавления шихты с последующей закалкой на воздухе. Методом разделения фаз с последующим кислотным травлением были получены пористые материалы с диаметром пор от 1,3 до 5,5 нм. Пористые характеристики были определены методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Насыщение пористых стекол происходило путем последовательной пропитки-сушки материала водным раствором, содержащим ионы цезия. Сухие насыщенные стекла были спрессованы в таблетки диаметром 1,5 см, которые затем отжигались для консолидации пор [3].

Методом сканирующей микроскопии было определено равномерное распределение атомов цезия в стеклянной матрице (рис.), при этом содержание цезия достигает 3 ат. %. Согласно полученным спектрам комбинационного рассеяния и дифрактограммам, кристаллическая фаза в материале представлена нитратом цезия [3].

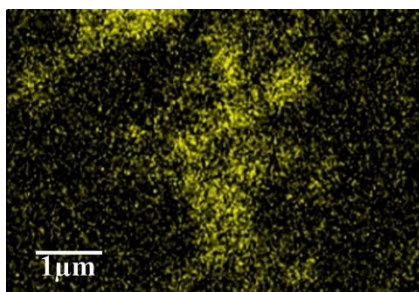


Рисунок. Карта распределения Cs в стеклокристаллическом материале.

*Авторы благодарят РНФ за финансовую помощь (проект № 22-17-20005).*

### Литература:

- [1] A.Y. Milinskiy, S.V. Baryshnikov, I.A. Chernechkin, Dielectric and Thermal Properties of Cesium Nitrate–Porous Glass Nanocomposite, Russian Physics Journal, 2023, 65, 1431-1435.
- [2] G. Pant, B. Krishna, N. Abed, A. Nagpal, A. V, A. Meheta, Advances in Dental Materials: Bioactive Glass and Ceramic Composites: A Review, E3S Web of Conferences, 2024, 505, 01026.
- [3] O.N. Koroleva, L.A. Nevolina, N.M. Korobatova, Glass-Containing Matrices Based on Borosilicate Glasses for the Immobilization of Radioactive Wastes, Journal of Composites Science, 2023, 7, 505.



## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗРАЗЦОВОГО ДЕКОРА МЕТОДАМИ ОПТИЧЕСКОЙ И ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Лобзова Р.В.<sup>1</sup>, Лисенкова Ю.Ю.<sup>2</sup>, Морозова Е.А.<sup>1</sup>, Михайлова А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Государственный научно-исследовательский институт реставрации (ГОСНИИР), Москва; lobzovarv@mail.ru

<sup>2</sup> Независимый исследователь; ulia\_lisenkova@mail.ru

Предметами настоящих исследований являлись фрагменты полихромных (от трех до пятицветных) рельефных и гладких расписных (трехцветных) изразцов из коллекции Тотемского музейного объединения (ТМО). Коллекция керамики ТМО славится уникальными предметами, например, изделиями из «луженой» красноглиняной керамики, среди которых можно выделить глиняный самовар, получивший премию на выставке в Вологде в 1842 г., печные трубы («трубаки») [1], кирпичи, а также фрагменты изразцового декора и др. Особенности вещественного состава некоторых изделий, при изготовлении которых использовалось местное глинистое сырье, были нами ранее рассмотрены в работе [2]. Данный проект посвящен результатам исследования рельефного полихромного фрагмента изразцового брака, найденного среди отходов кирпичных заводов. Этот фрагмент отличается от остальных технологическими особенностями и наличием в понижениях рельефа поверхностных наслоений, а также остатков суглинка - вероятного источника сырья для изготовления изразцов.

Пробы и шлифы изучались методами минералого-петрографического анализа (стереомикроскоп Leica EZ4 D (Германия) и поляризационный микроскоп OLYMPUS BX-51 (США)), сканирующей электронной микроскопии (Hitachi TM4000 Plus) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (приставка Quantus 75 (Bruker)).

Изучение глазурного покрытия выявило свинцово-алюмосиликатный-кремнистый состав; цветовые переходы от зеленых к бирюзовым и синим оттенкам обусловлены наличием элементов - хромофоров переменной валентности - главным образом, меди, в ассоциации с хромом, железом и кобальтом. Отмечается примесь олова, распределение которого неравномерно и часто приурочено к участкам с повышенным содержанием калия. Установлено присутствие свинца в контактной зоне с черепком в ассоциации с натрием. Цек редкий, поры мелкие, в незначительном количестве, сосредоточены в нижней части глазурного покрытия, что свидетельствует о хорошо высушенном изделии.

Черепок красный, слоистой структуры, с преобладанием зерен кварца разного размера и форм и примесью полевого шпата, метаглинистых стяжений и углеродистых включений. Сохранились остатки новообразований, сложенных тонкозернистым кальцитом, и поверх него суглинка, состав которого сходен с черепком.

[1] Гросс А.В. *Русский Север-2023: проблемы изучения и сохранения историко-культурного наследия*, 2023, 145-156.

[2] Лисенкова Ю.Ю., Лобзова Р.В. и др. *Русский Север-2024: проблемы изучения и сохранения историко-культурного и природного наследия*, 2024, 160-166.

## ПРИРОДА ОКРАСКИ СОДАЛИТА ИЗ ТИКШЕОЗЕРСКОГО МАССИВА.

Попова Е.А.<sup>1</sup>, Шендрик Р.Ю.<sup>2</sup>, Перова Е.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7-9,  
Санкт-Петербург, 199034, Россия, st087231@student.spbu.ru, e.perova@spbu.ru

<sup>2</sup>Институт геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН, ул. Фаворского стр. 1А, Иркутск,  
664033 Россия, r.shendrik@gmail.com

## THE NATURE OF COLORATION OF SODALITE FROM THE TIKSHEOZERSKY MASSIF.

Popova E.A.<sup>1</sup>, Shendrik R.Yu.<sup>2</sup>, Perova E.N.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup>Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS, Irkutsk, Russia

Содалит является одним из главных породообразующих минералов щелочных габброидов Тикшеозерского массива, расположенного в Северной Карелии. В породе минерал своим ярко-синим цветом, он развивается по канкриниту, причём в зависимости от степени замещения цвет содалита варьирует от светло-голубого до насыщенно-синего, и представлен ксеноморфными выделениями размером от 0,3 до 2 см. Данную породу можно использовать как декоративный камень, и научный интерес заключается в исследовании природы яркой окраски содалита в ней. Образцы были предоставлены Н. И. Фришманом.

Тикшеозерский массив входит в состав Карело-Кольской провинции ультраосновных-щелочных пород и карбонатитов. Содалит находится в ассоциации с канкринитом, доломитом, альбитом, эгирином и флогопитом. Второстепенными минералами являются: ильменит, магнетит, шамозит, анальцим, натролит, фосфаты, кальцит, к аксессуарным минералам относятся пирротин, халькопирит, пирит, колумбит, циркон, эдингтонит (?), анкилит  $-(La)?$  и барит. Диагностика содалита подтверждена порошковой рентгенографией, рамановской и инфракрасной спектроскопией.

Традиционно синюю окраску содалита связывают либо с наличием сульфидной серы в виде анионного радикала  $S_3^-$ . В изучаемых образцах содержания серы ниже предела обнаружения. В Рамановских спектрах также не наблюдаются характерные для  $S_3^-$  анионных радикалов полосы. В инфракрасных спектрах поглощения наблюдаются полосы, связанные с валентными колебаниями в оксалатных и карбонатных  $(CO_3)^{2-}$  группах. Ранее образцы из группы содалита, содержащие карбонатные анионы, были обнаружены на вулканических комплексах Айфель и Олдойньо-Ленгаи [1]. Наличие таких комплексов в структуре содалита может свидетельствовать о высокотемпературной переработке породы. Именно наличие карбонатных групп в содалите может быть причиной его синей окраски. Она связана с радиационными парами дефектов: дырочными центрами карбонатными анион-радикалами  $(CO_3)^{*-}$  и электронными – F-центрами. Тем не менее нельзя исключать, что центры окраски связаны с интерстициальным кислородом.

Все аналитические исследования проводились в ресурсных центрах СПбГУ: «Рентгенодифракционные методы исследования», «Микроскопии и микроанализа» и «Геомодель», и в центре коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» ИГХ Со РАН.

[1] Anatoly N. Zaitsev, Olga A. Zaitseva, Alexander K. Buyko, Jörg Keller, Jurgis Klaudius, and Andrei A. Zolotarev Gem-Quality Yellow-Green Haüyne from Oldoinyo Lengai Volcano, Northern Tanzania. *Gems and Gemology* 2009, 45(3):200-203.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВАЛЕНТНОГО СОСТОЯНИЯ СЕРЫ В ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ РУДАХ НА WDXRF-СПЕКТРОМЕТРЕ СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM

**Пьянкова Л.А., Леванова О.В., Антонова А.А., Букин К.В.**

ООО «НПО «СПЕКТРОН»; pyankova.l@spectronxray.ru

## DETERMINATION OF SULFUR OXIDATION STATE IN GOLD ORES BY THE WDXRF SPECTROMETER SPECTROSCAN MAXS-GVM

Pyankova L.A., Levanova O.V., Antonova A.A., Bukin K.V.

«SPECTRON», Ltd.; pyankova.l@spectronxray.ru

Рентгенофлуоресцентный метод анализа, широко применяемый для определения серы в минеральных объектах, позволяет получить информацию, как о валовом содержании серы в пробе, так и о её валентном состоянии. Соотношение сульфидной и сульфатной серы в рудах – важный показатель для регулирования процесса бактериального выщелачивания сульфидных золотосодержащих руд, их хвостов и концентратов.

Валентное состояние серы в пробе может определяться по валентным сдвигам положения  $K\alpha$  и  $K\beta$ -линий на спектрах флуоресценции, по наличию или отсутствию сателлитных пиков (рисунок 1а), по соотношению интенсивностей линий  $K$ -серии (рисунок 1б) [1, 2], причём при эквивалентном содержании серы в образцах, интенсивность линии флуоресценции  $S K\alpha$  в сульфатах будет выше, чем в сульфидах.

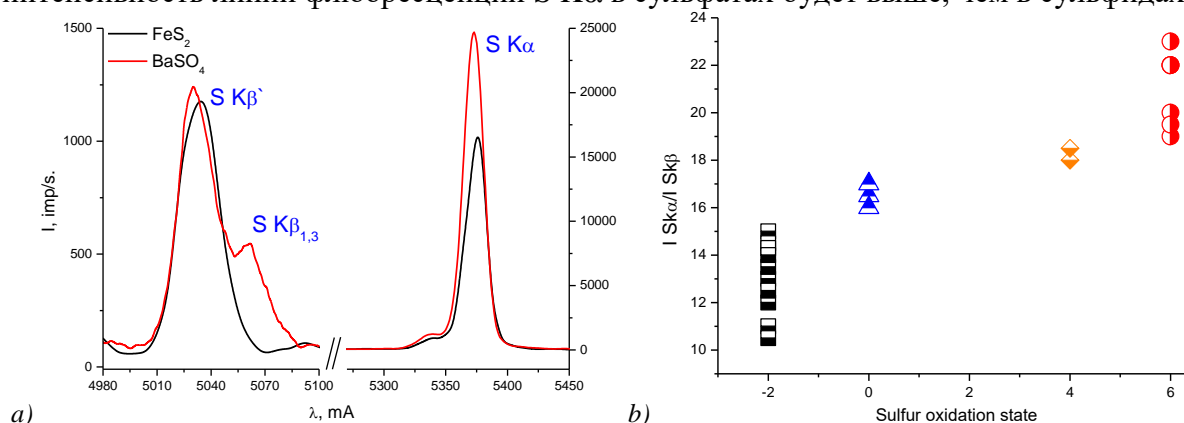


Рисунок 1– (а) пики флуоресценции  $S$  в  $FeS_2$  и  $BaSO_4$ , (б) зависимость отношения интенсивностей линий  $SK\alpha/SK\beta$  от валентного состояния серы.

*Figure 1 – (a) The S fluorescence peaks of FeS<sub>2</sub> and BaSO<sub>4</sub>, (b) correlation between S Kb/S Ka peaks intensities ratio and sulfur oxidation state.*

Исследование образцов Олимпиадинского рудника (Красноярский край), полученных на WDXRF-спектрометре СПЕКТРОСКАН МАКС-GVM (энергетическое разрешение 10 кэВ на SKa) показало, что, образцы однозначно группируются по степени окисления серы, в том числе и по соотношению интенсивностей основных линий флуоресценции.

[1] Чубаров В. М. // Вопросы естествознания, 2015, 2, 73–76.

[2] Sánchez E., etc // Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, 34(2), 274–283.

## СРАВНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СТЕКЛА И СТЕКЛОКЕРАМИКИ СИСТЕМЫ Na<sub>2</sub>O-Cs<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>

**Штенберг М.В., Неволina Л.А. и Королева О.Н.**

ИОУ ФНИЦ МиГ УрО РАН, г. Миасс; shtenberg@mineralogy.ru

## COMPARISON OF CHEMICAL STABILITY OF GLASS AND GLASS-CERAMICS OF THE Na<sub>2</sub>O-Cs<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> SYSTEM

Shtenberg M.V., Nevolina L.A. and Koroleva O.N.

Institute of Mineralogy SU FRC MG UB RAS, Miass; shtenberg@mineralogy.ru

Боросиликатные стекла широко применяются для иммобилизации радиоактивных отходов [1]. Однако в последнее время многие исследователи предлагают использовать стеклокерамические материалы [2]. Нами были синтезированы 3 стекла системы Na<sub>2</sub>O-Cs<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> с соотношением Na<sub>2</sub>O/Cs<sub>2</sub>O от 1/3 до 3/1, из которых впоследствии были получены образцы стеклокерамики петруггическим методом при медленном охлаждении расплава. Для сравнения химической устойчивости были проведены эксперименты по выщелачиванию образцов в соответствии с методикой по ГОСТ Р 52126-2003. Растворы анализировали на ICP-OES спектрометре Varian 720-ES и ICP-MS спектрометре Agilent 7700х. Образцы стекол продемонстрировали нелинейную зависимость химической устойчивости от содержания Cs<sub>2</sub>O. Из стекол менее устойчивым оказался образец 2Na2Cs50, наиболее химически устойчивым является стекло 3Na1Cs50. Часть образцов стеклокерамики с большим содержанием цезия разрушились при выщелачивании за счет высокой растворимости цезийсодержащих фаз. Образец 3Na1Cs50-М после термического воздействия показал большую химическую устойчивость, чем исходное стекло соответствующего состава. Нормированные значения концентрации натрия в растворе для образца 3Na1Cs50-М сопоставимы со соответствующими значениями, полученными для натриево-боросиликатного стекла без добавления цезия. По данным рентгенофазового анализа и сканирующей электронной микроскопии в двух образцах стеклокерамики присутствует фаза боросиликата цезия состава CsBSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Образцы стеклокерамики с высоким содержанием цезия демонстрируют повышенную растворимость относительно

исходных стекол. При небольшом количестве цезия в исходном стекле, отжиг способствует улучшению химической устойчивости, что вероятно, связано с структурными преобразованиями в сетке стекла.

*Благодарности*

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 22-17-20005 (<https://rscf.ru/project/22-17-20005/>).

[1] Jantzen S.M., Ojovan M.I. *Russ. J. Inorg. Chem.*, 2019, 64, 13, 1611-1624.

[2] Ojovan M.I., Petrov V.A., Yudintsev S.V. *Sustainability*, 2021, 13, 4117.

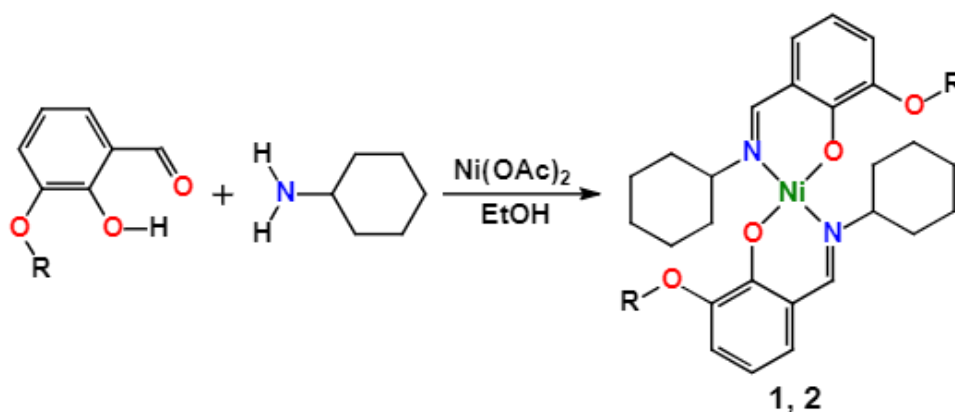
*Генетическая кристаллохимия / Genetic  
crystal chemistry*

# SYNTHESIS AND MOLECULAR DOCKING STUDIES OF THE NICKEL(II) CHELATES WITH CYCLOHEXYL CONTAINING SCHIFF BASES

Panova E.V., Safin D.A.

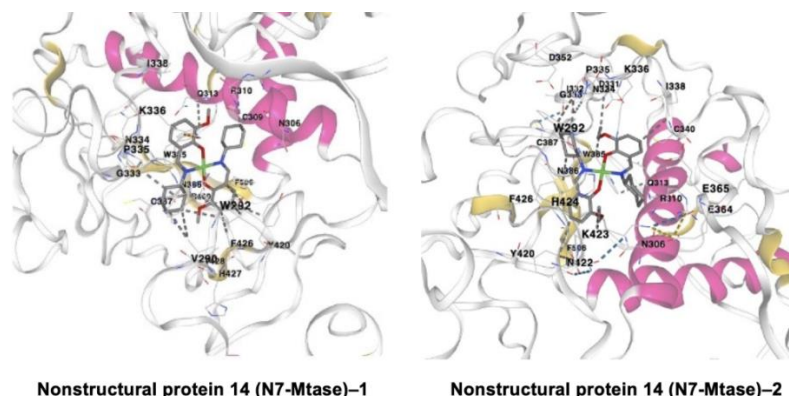
University of Tyumen, Volodarskogo Str. 6, 625003 Tyumen, Russia  
Postgraduate student  
elizaveta.v.panova99@gmail.com

In this work, two nickel(II) coordination compounds,  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{I}})_2]$  (**1**) and  $[\text{Ni}(\text{L}^{\text{II}})_2]$  (**2**) ( $\text{HL}^{\text{I}}$  = N-cyclohexyl-3-methoxysalicylideneimine;  $\text{HL}^{\text{II}}$  = N-cyclohexyl-3-ethoxysalicylideneimine), were obtained from a one-pot synthetic procedure by reacting cyclohexylamine, 3-methoxy- or 3-ethoxysalicylaldehyde and  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$  in EtOH (Scheme 1) [1]. The final products were obtained as single crystals suitable for single-crystal X-ray diffraction.



**Scheme 1.** Synthesis of the complexes (R = Me (**1**), Et (**2**)).

Both complexes were probed *in silico* as potential inhibitors of a series of the SARS-CoV-2 proteins using a molecular docking approach. It was established that both **1** and **2** can potentially inhibit of the applied proteins. The best results ( $-10.6$  kcal/mol for **1** and  $-9.5$  kcal/mol for **2**) were found for the Nonstructural protein 14 (N7-Mtase) (Fig. 1). Thus, both complexes **1** and **2** are of interest as potential agents against COVID-19.



**Figure 1.** Intermolecular interactions in complexes of **1** and **2** with SARS-CoV-2 proteins with the best binding energies.

## References

[1] *Inorg. Chem. Commun.* **2024**, DOI: 10.2139/ssrn.4744877

# КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ГЛАУКОНИТА

Никулин И.И.

ООО «СН ГМ», г. Москва

В разрезе палеогена Приволжской моноклинали отмечаются как минимум три слоя развития глауконитизации, регистрирующих важнейшую роль быстро меняющихся климатических условий в его образовании. Отложение осадков происходило вблизи областей трещинного вулканизма в субэвральном или очень мелководных условиях. Об этом свидетельствуют и вышележащие осадки, представленные аргиллитами с остатками мелководной фауны.

Нами разработана методика кристаллохимической дискриминации изученных зерен палеоценового глауконита, по которой они занимают промежуточный ряд между условно железистыми и алюминиевыми гидрослюдами (рисунок). От иллита он отличается наличием большего количества трехвалентного железа, а от селадонита – значительным замещением кремния алюминием. На диаграмме тренд кристаллической эволюции прослеживается от сильно смектитизированного глауконита как начального этапа его образования до минералов со значительным содержанием калия, отражающих продолжительные условия его формирования, что прослеживается через геологические условия его нахождения в тех или иных водоемах. Смена геологического характера седиментации обусловлена тектонически индуцированным углублением.

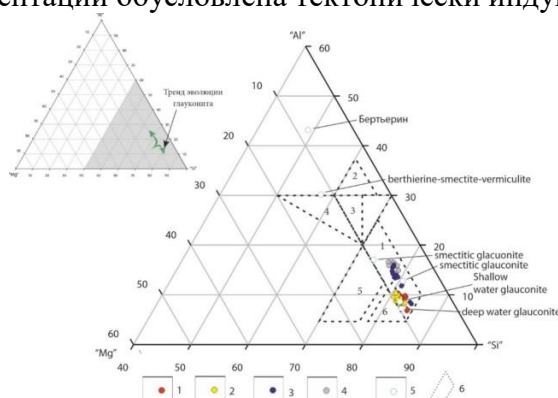


Рисунок. Дискриминационная диаграмма зерен глауконита и их парагенетических ассоциаций. 1 – СС-270,8; 2 – Д71-269,1; 3 – Д71-268,1; 4 – 13-277,0; 5 – глауконит и бертьерин из энциклопедии (Huggett, 2013, 6 анализов); 6 – поля ковариаций химических составов: 1 – поле зерен глауконита палеогена (Bansal, 2018, 32 анализа; Симакова, 2020, 9 анализов); 2 – железистого иллита (Bandopadhyay, 2007, 73 анализа); 3 – Al-глауконит-сколита (Бушарина, 2002, 5 анализов); 4 – одинита (Harding-Nash, 2014, 3 анализа); 5 – нонтронита (Дир, 1966; Додатко, 1969; Дриц и Коссовская, 1990; Никулин, 2008; Chi Ma, 1998, 19 анализов); 6 – селадонита (Дорфман, 1965, 3 анализа). Атомные количества: «Si» =  $\text{SiO}_2$ , «Al» =  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ , «Mg» =  $\text{MgO} + \text{MnO}$ .



ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНЫЕ ГЕНЕТИЧЕСКИЕ РЯДЫ МИНЕРАЛОВ КОЛЬСКОЙ  
ЩЕЛОЧНОЙ ПРОВИНЦИИ

Паниковровский Т.Л.<sup>1,2</sup>, Яковенчук В.Н.<sup>1</sup>, Золотарев А.А. мл.<sup>2</sup>, Пеков И.В.<sup>3</sup> и  
Кривовичев С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ФИЦ КНЦ РАН; t.panikorovskii@ksc.ru, v.yakovenchuk@ksc.ru, s.krivovichev@ksc.ru

<sup>2</sup> СПбГУ; a.zolotarev@spbu.ru

<sup>3</sup> МГУ; igorpekov@mail.ru

GENETIC SERIES OF MINERALS OF THE KOLA ALKALINE PROVINCE

Panikorovskii T.L.<sup>1,2</sup>, Yakovenchuk V.N.<sup>1</sup>, Zolotarev A.A.<sup>2</sup>, Pekov I.V.<sup>3</sup> and Krivovichev  
S.V.<sup>2</sup>

FRS KCS RAS; t.panikorovskii@ksc.ru, v.yakovenchuk@ksc.ru, s.krivovichev@ksc.ru

<sup>2</sup> SPbSU; a.zolotarev@spbu.ru

<sup>3</sup> MSU; igorpekov@mail.ru

Для Ловозёрского и Хибинского щелочных массивов характерны процессы посткристаллизационных преобразований первичных минералов без кардинальных изменений кристаллической структуры. Данные процессы обычно сопровождаются реакциями природного катионного обмена. Для образованных таким путём минералогических видов, выдающийся отечественный минералог А.П. Хомяков [1] ввёл понятие трансформационных минералов.

Изначально им были выделены несколько серий минералов, в которых каждый последующий был результатом преобразования предыдущего: ломоносвит → мурманит, паракелдышит → келдышит, цирсианит → ловозерит, казаковит → тисанит, капустинит → литвинскит.

В последние годы нами был накоплен значительный объем фактического материала по каркасным и слоистым -титано-, -цирконосиликатам, показано наличие серий эпистолит → звягинит [2], мурманит → вигришинит [3], мурманит → кальциомурманит [4]. Предложен механизм образования шкатулкалита [5]. А также рассмотрена эволюция минералов группы иванюкита [6], келдышита, линтисита. Произведённые исследования позволили разработать концепцию трансформационных минералов, которая будет представлена в докладе.

*Работа была выполнена в рамках государственного задания 122022400093-9.*

[1] Ivanov I.I., Petrov P.P. *Zap. Ross. Mineral. Obshch.*, 2017, 146(3), 35–45.

[1] Khomyakov A.P. Oxford, U.K.: Clarendon Press, 1995. 224 p

[2] Lykova, I.S., Pekov, I.V., Chukanov, et al., *Eur. J. Mineral.*, 2016, 28, 835–845.

[3] Pekov I.V., Britvin S.N., Zubkova N.V., et al., *Zap. Ross. Mineral. Obshch.*, 2012. 141(4), 12-27.

[4] Pekov I.V., Lykova I.S., Chukanov N.V. et al., *Zap. Ross. Mineral. Obshch.*, 2014, 143(2), 45-63.

[5] Zolotarev, A.A., Selivanova, E.A., Krivovichev, S.V., et al., *Minerals.*, 2018, 8, 303.

[6] Panikorovskii T.L., Yakovenchuk V.N., Yanicheva N.Yu., et al., *Mineralogical Magazine*. 2021, 85, 607–619.

МЕТОДОЛОГИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БЕРИЛЛИЕВОГО ИНДИАЛИТА И  
ГЕНЕТИЧЕСКИ СВЯЗАННЫХ С НИМ ФАЗ В РАБОТАХ М.А. МИХАЙЛОВА

Печерская С.Г.

ИГХ СО РАН; svelta@igc.irk.ru

METHODOLOGY FOR STUDYING BERYLLIAN INDIYLITE AND GENETICALLY  
ASSOCIATED PHASES IN THE M.A. MIKHAILOV WORKS

Pecherskaya S.G.

IGC SB RAS; svelta@igc.irk.ru

Михаил Алексеевич Михайлов работал в ИГХ СО РАН с 1971 года, по окончании кафедры кристаллографии геологического факультета Ленинградского государственного университета. Область его основных научных интересов включала кристаллохимию силикатов, в частности, кольцевых. Исследования М. А. Михайлова отличаются комплексным взглядом на поиск закономерностей взаимоотношений в системе порождающий расплав – среда – кристалл. Обоснована новизна соединения  $Mg_2BeAl_2Si_6O_{18}$ , получившего название бериллиевый индиалит (**БИ**) [1], установлена его структура [2], получены данные по их взаимной растворимости БИ и изоструктурных фаз [3], проведено сравнительное исследование их элементарных ячеек [4]. Изучение результатов синтеза БИ при вариациях начальных условий, среды минералообразования, режимов синтеза, компонентов шихты обусловило поиск причин осуществления того или иного сценария кристаллизации. Предложено понятие *кристаллохимического зародыша*: ассоциация минимального числа полиэдров, задающая структурный тип соединения, формирующегося в среде выбранного состава, Т-Р и агрегатного состояния вещества [5]. Сформулирована обобщающая цель исследований: поиск всего спектра кристаллохимических зародышей, порождающих ту или иную кристаллическую фазу. Предложена концепция *фазовых портретов вещества*: описание локального, фазового и текстурного уровней организации ионов, составляющих это вещество при заданном давлении (Р) [6]. Найдена генетическая связь между фазами со структурой  $\beta$ -кварца, петалита и БИ [7].

[1] Михайлов М.А., Демина Т.В. *Тез. докл. VI Всес. совещ. «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов»*, Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1988, с.163-164.

[2] Смолин Ю.И., Шепелев Ю.Ф., Михайлов М.А. и др. *Кристаллография*, 1999, 44(3), 454-457.

[3] Демина Т.В., Михайлов М.А. *Минерал. журн.*, 1993, 15(1), 61-70.

[4] Михайлов М.А., Демина Т.В. *Зап. Всерос. минерал. об-ва*, 1998, СХХVII(3), 22-37.

[5] Михайлов М.А. *Мат-лы Междунар. минерал. семинара "Минералогическая интервенция в микро- и наномир"*, Сыктывкар, 9-11 июня, 2009, с. 50-53.

[6] М.А. Михайлов *Тез. докл. Всерос. со-вещ. «Современные проблемы геохимии»*, Иркутск, 22-26 окт. 2012. – С. 288-291.

[7] Мамонтова С. Г., Михайлов М. А., и др. *Кристаллография*, 2015, 60(1), 21–27.

МОДУЛЬНЫЕ СТРУКТУРЫ  $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ ,  $Na_4Ca(SO_4)_6$ , РЯДОВ  $A_2SO_4$  ( $A = Na, K, Rb, Cs$ ): НАСЛЕДОВАНИЕ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РАЗУПОРЯДОЧЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ

Шаблинский А.П.<sup>1,2</sup>, Филатов С.К.<sup>2</sup>, Бирюков Я.П.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Шорец О.Ю.<sup>1</sup> и Демина С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, РАН; shablinskii.andrey@mail.ru

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет; filatov.stanislav@gmail.com

$K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ ,  $Na_4Ca(SO_4)_6$ ,  $A_2SO_4$  SERIES ( $A = Na, K, Rb, Cs$ ) MODULAR STRUCTURES: INHERITANCE FROM HIGH-TEMPERATURE DISORDERED MODIFICATION

Shablinskii A.P.<sup>1,2</sup>, Filatov S.K.<sup>2</sup>, Biryukov Y.P.<sup>1</sup>, Bubnova R.S.<sup>1</sup>, Shorets O.Yu.<sup>1</sup> and Demina S.V.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Silicate Chemistry of the RAS; shablinskii.andrey@mail.ru

<sup>2</sup> Saint Petersburg State University; filatov.stanislav@gmail.com

Идея модулярного дизайна кристаллов в настоящее время стремительно развивается. Обычно выбор структурного модуля бывает затруднителен, если не известны модулярные серии для сходных соединений или минералов. Согласно [1], фундаментальный строительный блок (ФВБ) представляет собой прочно связанную единицу внутри структуры, которую можно рассматривать как неорганический аналог молекулы в органической структуре. ФВБ обычно представляет собой гомо- или гетерополиэдрический кластер координационных полиэдров с наиболее прочными связями связь-валентность в структуре [1].

Кристаллические структуры ряда  $Na_2SO_4$ - $K_2SO_4$  и  $Ca_2SiO_4$  были рассмотрены нами как модульные [2]. Микроблок, модуль [ $M(TO_4)_6$ ], или структурная единица, состоящая из октаэдра, имеющего шесть общих углов с шестью соседними тетраэдрами, который впервые был идентифицирован в [3], рассматривался, как унаследованный фрагмент кристаллических структур из неупорядоченной родительской структуры. Описана взаимосвязь между «материнским» микроблоком и микроблоками, образующимися при охлаждении от высокой температуры. На основе этого соотношения были получены пятнадцать возможных типов модулей при сохранении тригональной симметрии микроблоков. Результаты подтверждены экспериментальными данными: исследованы полиморфные превращения  $K_2Na_8Ca(SO_4)_6$ ,  $Na_4Ca(SO_4)_6$ , рядов  $A_2SO_4$  ( $A = Na, K, Rb, Cs$ ) методами высокотемпературной монокристаллической и порошковой терморентгенографии.

*Работа выполнена при поддержке РФФ (№23-77-10066) и с использованием оборудования СПбГУ РЦ РДМИ.*

[1] Hawthorne F.C. *Acta Crystallogr.*, 1994, B50, 481–510.

[2] Shablinskii A.P., Filatov S.K., Biryukov Y.P. *Phys. Chem. Miner.*, 2023, 50, 30.

[3] Воронков А.А., Илюхин В.В., Белов Н.В. *Кристаллография*, 1975, 20, 556–

566.

БРЭДЛИИТ И БОНШТЕДТИТ ВО ВКЛЮЧЕНИЯХ В МИНЕРАЛАХ ИЗ ПОРОД  
ЩЕЛОЧНО-КАРБОНАТИТОВЫХ МАССИВОВ РОССИИ: ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ  
И РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

**Шарыгин В.В.**

Институт геологии и минералогии им. В.С.Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия,  
sharygin@igm.nsc.ru

BRADLEYITE AND BONSHTEDTITE IN MINERAL-HOSTED INCLUSIONS FROM  
ROCKS OF RUSSIAN ALKALINE-CARBONATITE MASSIFS: CHEMICAL  
COMPOSITION AND RAMAN SPECTROSCOPIC STUDIES

Sharygin V.V.

V.S.Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Novosibirsk, Russia,  
sharygin@igm.nsc.ru

Натровые карбонофосфаты (брэдлиит, бонштедтит, сидоренкит) – это очень редкие минералы и наиболее характерны для щелочных пород и карбонатитов. Кристаллохимические и другие характеристики этих минералов изучены достаточно хорошо [1-5]. Недавние исследования показали, что брэдлиит  $\text{Na}_3\text{Mg}(\text{CO}_3)(\text{PO}_4)$  и бонштедтит  $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{PO}_4)(\text{CO}_3)$  являются обычными компонентами моно- и полифазных включений в минералах карбонатитов и других пород щелочно-карбонатитовых массивов [5-9]. Из-за малых размеров включений ( $<20 \mu\text{m}$ ) диагностика всех фаз иногда сильно затруднена. Элементные карты и рамановские спектры помогают их лучшей идентификации. Данная работа посвящена обзору всех находок брэдлиита и бонштедтита во включениях в минералах щелочно-карбонатитовых массивов России. Эти фазы выявлены во включениях в луешите, магнетите и пирите карбонатитов Салланлатви [5-6], в оливине, магнетите и бадделеите карбонатитов и фоскоритов Ковдора [7-8], в оливине карбонатитов Белой Зимы [9], в магнетите карбонатитов Гули [7], в пирите силикатно-карбонатных пород Средней Зимы и в пирите карбонатитов Чуктукона. В целом, оба карбонофосфата достаточно хорошо различаются по составу и рамановским спектрам, при этом наблюдаются отклонения в сторону крайних членов (брэдлиит, бонштедтит, до 20 мол.%) и сидоренкита (до 5 мол.%).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (грант № 23-17-00098, сканирующая микроскопия) и гос.задания ИГМ СО РАН (№ 122041400312-2, оптическая микроскопия, Рамановская спектроскопия).*

- [1] Fahey J.J., Tunell G. *Am. Mineral.*, 1941, 26, 646-650.
- [2] Khomyakov A.P. et al. *Zap. Vsesoyuz. Mineral. Obshch.*, 1982, 111(4), 486-490.
- [3] Tkhy S.T.L., Nadezhina T.N. et al. *Mineral. Zhur.*, 1984, 6, 79-84.
- [4] Krivovichev, S.V., Chernyatieva, A.P. et al. *Geol. Ore Dep.*, 2013, 55, 669-675.
- [5] Kozlov, E.N., Fomina, E.N. et al. *Eur. J. Mineral.*, 2021, 33, 283–297.
- [6] Zaitsev A.H. et al. *Phoscorites and Carbonatites from Mantle to Mine: the Key Example of the Kola Alkaline Province*, London, UK, 2004, 201–245.
- [7] Kamenetsky V.S., Doroshkevich A.G. et al. *Elements*, 2021, 17, 307-314.
- [8] Шарыгин В.В. *17<sup>я</sup> ТБГ Конф.*, ГИН СО РАН, Улан-Удэ, 2016, 174-176.
- [9] Sharygin V.V., Doroshkevich A.G. *J. Geol. Soc. India*, 2017, 90(11), 524-530.

*Экспериментальная минералогия и  
кристаллохимия высоким температур и  
давлений / Experimental mineralogy and non-  
ambient crystal chemistry*

## FEATURES OF THERMAL BEHAVIOUR OF NATURAL PYRITE

**Klyushnikov A.M., Pikalov S.M., and Selivanov E.N.**

Institute of Metallurgy, Ural Branch, RAS, 101 Amundsen St,  
Yekaterinburg, 620016 Russia; amk8@mail.ru

The composition of natural pyrite has been studied by atomic emission spectroscopy, X-ray powder diffraction, scanning electron microscopy, and X-ray energy dispersive spectroscopy. According to high-temperature X-ray powder diffraction data, the phase transformations of the grinded (<0.1 mm) sample in air were studied. It is shown that heating up to 500 °C leads to its oxidation with the formation of a mixture of magnetite (up to 44.5 wt %) and hematite (up to 55.5 wt %). The low ignition temperature (360–400 °C) is explained by the oxidation of sulfur impurity. Using the results of a full-profile analysis of X-ray powder diffraction data performed by the Rietveld method, the parameters of the pyrite unit cell are determined (Fig. 1), and the coefficients of thermal expansion of the pyrite are calculated. Empirical equations describing the change in the lattice period of pyrite when heated in air in the range of 20–380 °C are proposed. The linear coefficient of the actual thermal expansion ( $9.72 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ) is close to the known estimates. Above 234 °C, the effect of chemical expansion is noted, which increases the coefficient of thermal expansion up to  $62.96 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$  near 380 °C. A significant increase in interatomic distances can affect the adsorption capacity of pyrite, which determines its catalytic activity as applied to the decomposition of nitrogen oxides.

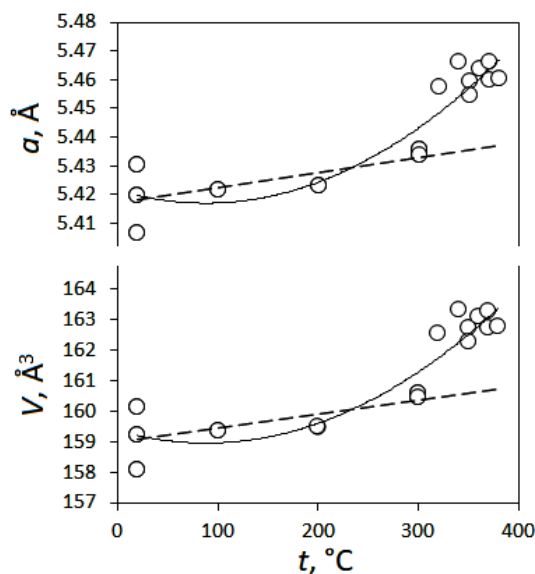


Fig. 1. Temperature changes in the parameters of the pyrite unit cell: circles are experimental data; dotted lines are the results of approximation of experimental data at 20–300 °C, extrapolated to the range of 300–380 °C; solid lines are the results of approximation of experimental data at 20–380 °C

*The work was carried out according to the State assignment for IMET UB RAS (State registration number of the topic: 122020100404-2).*

STRUCTURAL PROPERTIES AND HP-HT STABILITY OF DENSE K-Ca  
CARBONATES AS PART OF DEEP CARBON CYCLE

Likhacheva A.Yu.<sup>1</sup>, Rashchenko S.V.<sup>1</sup>, Romanenko A.V.<sup>1</sup>, Semerikova A.I.<sup>1</sup>,  
Miletich R.<sup>2</sup>, Milos S.<sup>2</sup>, Goryainov S.V.<sup>1</sup>, Arefiev A.V.<sup>3</sup>, and Shatskiy A.F.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SD RAS, Novosibirsk, Russia;  
alih@igm.nsc.ru

<sup>2</sup>Institut für Mineralogie und Kristallographie, Vienna, Austria; [ronald.miletich-pawliczek@univie.ac.at](mailto:ronald.miletich-pawliczek@univie.ac.at), [sofija.milos@univie.ac.at](mailto:sofija.milos@univie.ac.at)

<sup>3</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, Russia;  
shatskiyantof@gmail.com

Alkali carbonates present an essential but still poorly investigated part of the deep carbon cycle related to the formation and evolution of the mantle carbonatite magmas. There is no definite view of the presence of alkali carbonates in the mantle as stable phases or simply as daughter products within the crystallization sequence of alkali melts. The recent discovery of a number of double K-Ca carbonates in the high-pressure experiments [1,2] stimulates a search for the potassium-bearing phases stable in the mantle conditions. The crystal structures of some of these new phases, namely  $K_2Ca_3(CO_3)_4$  [3,4],  $K_8Ca_3(CO_3)_7$  and  $K_2Ca_2(CO_3)_3$  were solved by the authors.

Here we present the results of *in situ* single-crystal X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies of the double K-Ca carbonates with different K:Ca stoichiometry (2:2, 2:1, 2:3, 8:3) in the *P* range up to 20 GPa (room *T*) and at simultaneously high *P,T* conditions up to 10 GPa / 400 °C. We characterize the structure compression mechanism and discuss relative compressibility of structure units in alkali-bearing carbonates.

There is a certain agreement between the *P,T* conditions of synthesis of the double K-Ca carbonates [1,2] and their HP-HT stability explored *in situ*. The most promising phases, with respect to their occurrence in deep Earth, are a disordered modification of  $K_2Ca_3(CO_3)_4$  and  $K_8Ca_3(CO_3)_7$ . Besides, we show the expansion of baric stability of trigonal bütschliite,  $K_2Ca(CO_3)_3$ , with temperature [5], which confirms its importance as a constituent of carbonate inclusions in deep minerals.

*This work is financially supported by the joint RFBR-FWF grant project (# 21-55-14001 and I 5046-N) and performed on state assignment of IGM SB RAS. We acknowledge the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) for the provision of synchrotron beamtime (proposal ES-1061).*

[1] Shatskiy A., Litasov K.D., Palyanov Y.N., Ohtani E. *Am. Mineral.*, 2016, 101(2), 437–447.

[2] Arefiev A.V., Shatskiy A., Podborodnikov I.V., Rashchenko S.V., Chanyshv A.D., Litasov K.D. *Phys. Chem. Miner.*, 2019, 46, 229–244.

[3] Rashchenko S.V., Shatskiy A.F., Ignatov M.A., Arefiev A.V., Litasov K.D. *CrystEngComm*, 2021, 23 (38), 6675–81.

[4] Rashchenko S.V., Ignatov M.A., Shatskiy A.F., Arefiev A.V., Litasov K.D. *J. Appl. Cryst.* (in press)

[5] Likhacheva A.Yu., Milos S., Romanenko A.V., Goryainov S.V., Semerikova A.I., Rashchenko S.V., Miletich R., Shatskiy A. *J. Raman Spectr.*, 2023, 1. <https://doi.org/10.1002/jrs.6654>

## BEHAVIOUR OF TRACE ELEMENTS IN SHOCK TRANSFORMATION OF ZIRCON TO REIDITE

**Shiryaev A.A.<sup>1</sup>, Averin A.A.<sup>1</sup>, Zhukov A.N.<sup>2</sup>, Yakushev V.V.<sup>2</sup>, Yapaskurt V.O.<sup>3</sup>,  
Safonov O.G.<sup>4,3</sup>, Bychkov A.Yu.<sup>3</sup>, Lomonosov I.V.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Frumkin Institute of Physical chemistry and electrochemistry RAS; a\_shiryaev@mail.ru

<sup>2</sup> FRC PCP MC RAS; azhukov@icp.ac.ru

<sup>2</sup> Moscow State University, Geology department

<sup>4</sup> Institute of experimental mineralogy RAS; oleg@iem.ac.ru

Above ~8 GPa zircon transforms to reidite [1,2], a high pressure polymorph with scheelite-type structure and density ~9% higher than zircon. Many important features of this transformation remain insufficiently constrained [2,3], in particular, behavior of trace elements. We report results of investigation of a zircon single crystal experimentally shocked at pressures of 14 and 50 GPa using complementary spectroscopic methods and XRD. The 1.44 mm-thick slabs cut from slightly cracked Mud Tank (Australia) zircon single crystal were shock-compressed in recovery ampoules using a planar loading scheme [4].

The initial specimen showed intense green cathodoluminescence (CL) with broad band maximum at ~580 nm and narrow features due to REE<sup>3+</sup> ions, in particular, Dy<sup>3+</sup>. Both shocked samples are heavily cracked. XRD and Raman spectra indicate preservation of zircon phase in the sample shocked at 14 GPa; weak features of reidite might be present in some points. In contrast, the sample shocked at 50 GPa largely consists of reidite. Weak Raman peaks of zircon indicate that the transformation is not complete. Raman maps show relatively homogeneous distribution of the relic zircon, although it appears to be concentrated in vicinity of cracks. Intensity of CL is ~10x weaker than in the initial sample, the color is blue (~430 nm). Remarkably, numerous randomly distributed bright yellow spots 2-10 μm in size are observed (fig. 1) and are clearly related to local REE<sup>3+</sup>-enriched clusters. However, all attempts to observe the spots using SEM to address their composition using EDX failed.

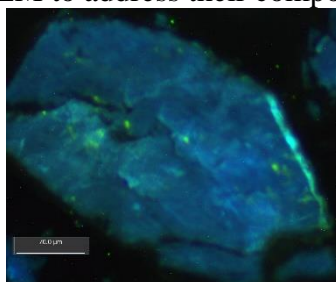


Fig.1 Real color CL image of zircon shocked at 50 GPa.

The shock experiment shows that the martensitic zircon-reidite transformation may result in formation of local domains with highly increased concentration of REE and, eventually, of other trace elements. Formation of such “hot spots” may influence kinetics of reidite dissolution and release patterns.

[1] Stangarone C. et al., *Amer. Miner.*, 2019, 104, 830-837

[2] Montalvo S.D. et al., *Chem. Geology*, 2019, 507, 85-95

[3] Szumila I., et al., *Amer. Miner.*, 2023, 108(8), 1516-1529

[4] Zhukov A.N., Yakushev V.V., Rogacheva A.I. *High Temperature*, 2023, 61(6), 801–805



# ЭВОЛЮЦИЯ СИНГЕНИТА $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Байкина А.С., Борисов А.С., Задоя А. И. и Сийдра О.И.

Санкт-Петербургский государственный университет, baikina.anna@icloud.com

## EVOLUTION OF SYNGENITE $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ OVER A WIDE RANGE OF TEMPERATURES AND PRESSURES

Baikina A. S., Borisov A. S., Zadoya A. I. and Siidra O. I.

Saint-Petersburg State University, baikina.anna@icloud.com

Выполнено комплексное исследование поведения минерала сингенита  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$  [Zepharovich, 1872] в широком диапазоне температур и давлений. Данный минерал встречается в эвапоритовых месторождениях. Использованы методы: ДСК и ТГ, порошковая терморентгенография в диапазоне  $-180-800$  °С, монокристалльный РСА в диапазоне  $-180-300$  °С, высокобарические синхротронные исследования до 20 ГПа.

Сингенит устойчив до 240 °С, после чего наблюдается распад на  $K_2Ca_2(SO_4)_3$  и две модификации  $K_2(SO_4)$ . Тепловое расширение сингенита резко анизотропно. В ходе высокобарического эксперимента было выявлено, что параметры  $a$ ,  $b$  и  $c$  монотонно убывают, а угол  $\beta$  увеличивается со  $103.996$  до  $105.873^\circ$  до  $\sim 10$  ГПа, где наблюдается скачок всех параметров, что говорит о возможном переходе I рода.

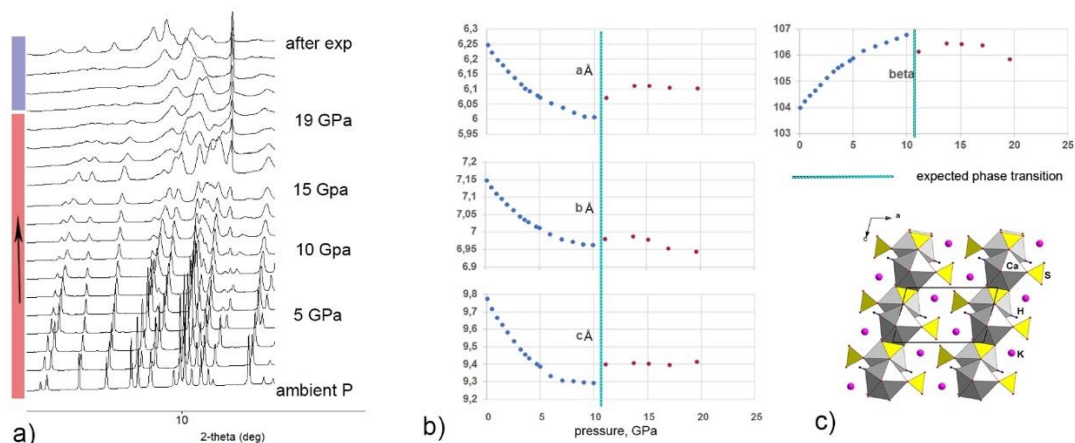


Рис. 1. Изменение дифракционных картин с изменением давления (а). Изменение параметров элементарной ячейки с повышением давления (б). Общая проекция кристаллической структуры сингенита  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$  (с).

Pic.1 Evolution of XRD-patterns upon increasing pressure (a). Unit-cell parameters evolution upon pressure increase (b). Syngenite  $K_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$  crystal structure (c).

[1] Zepharovich, V. R. Vorläufige Notiz über den Syngenit, ein neues Mineral der Salzlagerstätten. *Lotos. Zeitschrift für Naturwissenschaften*, 1872, 22, 137–138.

ТРОЙНЫЕ БОРАТЫ СИСТЕМЫ BaO–Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА,  
ТЕРМИЧЕСКИЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА

Бирюков Я.П.<sup>1</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup>, Поволоцкий А.В.<sup>2</sup> и Филатов С.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> НИЦ «Курчатовский институт» – Институт химии силикатов; y.p.biryukov@mail.ru

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет; apov@inbox.ru

TERNARY BORATES OF THE BaO–Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SYSTEM: SYNTHESIS, STRUCTURE,  
THERMAL AND LUMINESCENT PROPERTIES

Biryukov Y.P.<sup>1</sup>, Bubnova R.S.<sup>1</sup>, Povolotskiy A.V.<sup>2</sup> and Filatov S.K.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> NRC "Kurchatov Institute" – ISC; y.p.biryukov@mail.ru

<sup>2</sup> Saint Petersburg State University; apov@inbox.ru

В системе BaO–Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кристаллизуются пять тройных боратов: Ba<sub>3</sub>LuB<sub>3</sub>O<sub>9</sub>, Ba<sub>3</sub>LuB<sub>9</sub>O<sub>18</sub>, Ba<sub>2</sub>Lu<sub>5</sub>B<sub>5</sub>O<sub>17</sub>, Ba<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>15</sub> и Ba<sub>6</sub>Lu<sub>5</sub>B<sub>9</sub>O<sub>27</sub>, последние два из которых были впервые получены авторами, как и исследованные настраиваемые красноизлучающие люминофоры Ba<sub>3</sub>LuB<sub>9</sub>O<sub>18</sub>:Eu<sup>3+</sup>, Ba<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>15</sub>:Eu<sup>3+</sup> и Ba<sub>6</sub>Lu<sub>5</sub>B<sub>9</sub>O<sub>27</sub>:Eu<sup>3+</sup> [1]. Термические свойства пяти указанных боратов были исследованы авторами впервые.

Кристаллические структуры трех указанных люминофоров различаются количеством неэквивалентных позиций Lu, пригодных для замещения Eu<sup>3+</sup> → Lu<sup>3+</sup>. В структуре Ba<sub>3</sub>LuB<sub>9</sub>O<sub>18</sub>:Eu<sup>3+</sup> имеется одна позиция, в Ba<sub>3</sub>Lu<sub>2</sub>B<sub>6</sub>O<sub>15</sub>:Eu<sup>3+</sup> и Ba<sub>6</sub>Lu<sub>5</sub>B<sub>9</sub>O<sub>27</sub>:Eu<sup>3+</sup> – 2 и 3 соответственно. В случае одной позиции, тушение люминесценции происходит после концентрации  $x(\text{Eu}^{3+}) = 0.4$ , когда главным фактором является сокращение расстояния между активными центрами Eu<sup>3+</sup>. В случае двух позиций, после  $x(\text{Eu}^{3+}) = 0.2$  происходит уменьшение интенсивности люминесценции и её тушение, что связано с началом заполнения наименее подходящей для ионов Eu<sup>3+</sup> позиции Lu2. В случае трех позиций, ионы Eu<sup>3+</sup> сначала заселяют два наибольших полиэдра, затем после  $x(\text{Eu}^{3+}) = 0.1$  – самые маленькие полиэдры, что так же сопровождается тушением и уменьшением интенсивности люминесценции. На примере данной выборки было установлено, что, принимая во внимание практически одинаковое содержание Eu<sup>3+</sup>, величина квантового выхода для соединений с большим числом неэквивалентных позиций Lu выше, чем для соединений с меньшим числом таких позиций.

Согласно данным термического анализа и терморентгенографии, все пять тройных боратов не претерпевают структурных фазовых переходов в широком интервале температур. Температура плавления этих боратов возрастает с увеличением содержания Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> компонент.

*Работа выполнена при поддержке Стипендии Президента РФ № СП-408.2022.3.*

[1] Biryukov Y.P., Bubnova R.S., Povolotskiy A.V., Filatov S.K. *Ceram. Int.*, 2024, 50(2), 3491–3496.

## СТРУКТУРА ОКСОГИДРОКСИСТАННАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННАЯ В СРЕДЕ СУБКРИТИЧЕСКОГО ВОДНОГО ФЛЮИДА

Богдан Т.В.<sup>1,2</sup>, Ивакин Ю.Д.<sup>2</sup>, Мащенко Н.В.<sup>1</sup>, Чернышев В.В.<sup>2</sup> и Богдан В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Россия

<sup>2</sup> Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Россия

## STRUCTURE OF CALCIUM OXOHYDROXYSTANNATE OBTAINED IN SUBCRITICAL AQUEOUS FLUIDE

Bogdan T.V.<sup>1,2</sup>, Ivakin Yu.D.<sup>2</sup>, Mashchenko N.V.<sup>1</sup>, Chernyshev V.V.<sup>2</sup> and Bogdan V.I.

<sup>1</sup> N. D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Russia

<sup>2</sup> Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University, Russia  
chemist2014@yandex.ru

Ранее нами была обнаружена кристаллизация катализатора аморфного станната кальция в ходе химической реакции альдольно-кетоновой конденсации ацетона [1]. В ходе данного химического превращения выделяется вода, которая в условиях реакции находится в сверхкритическом состоянии. Полагая, что именно вода является причиной кристаллизации аморфного образца, нами были проведены работы по исследованию образования мелкокристаллического станната кальция в термопаровых условиях, что моделировало бы условия реакционной среды.

В отличие от традиционного гидротермального метода, при котором реакции между компонентами протекают в растворе, в методе термопаровой обработки (ТПО) образование конечного продукта происходит из оксидных порошков в среде водяного пара/флюида. Процесс проводят в герметично закрытом металлическом сосуде (автоклаве). Вода заливается на дно автоклава, реагирующие вещества помещаются в контейнере и с конденсированной/жидкой водой не контактируют. При нагревании автоклава вода испаряется и создаёт в замкнутом объёме повышенное давление. Формирование продукта в условиях ТПО происходит под воздействием воды, которая находится в суб- и сверхкритическом состоянии. Образование продукта происходит за счёт диффузионных процессов в твёрдых компонентах реакционной смеси.

Термопаровая обработка при субкритических температурах синтетического аналога минерала буртита  $\text{CaSn}(\text{OH})_6$  приводит к образованию кристаллов пластинчатой морфологии, состав которых  $\text{CaSn}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$  – определен путём расшифровки порошковой дифрактограммы. Под действием воды в сверхкритическом состоянии происходит образование кристаллов  $\text{CaSnO}_3$  структурного типа перовскита. При синтезе в субкритических условиях (330-350°C) модификация  $\text{CaSnO}_3$  структурного типа перовскита не образуется. Кристаллы, полученные в термопаровых условиях при 350°C и 400°C, исследованы методами СЭМ и РФА.

[1] Богдан Т.В., Коклин А.Е., Мишин И.В., Мащенко Н.В., Смирнов А.В., Саварец А.Р., Богдан В.И. *Изв. АН. Сер. Хим.*, 2022, (9), 1930–1939.

ЭВОЛЮЦИЯ РЁМЕРИТА  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{14}$  В ИНТЕРВАЛЕ  
ТЕМПЕРАТУР ОТ  $-175\text{ }^\circ\text{C}$  ДО  $700\text{ }^\circ\text{C}$

Борисов А.С.<sup>1,2</sup>, Абдулина В.Р.<sup>1</sup>, Сийдра О.И.<sup>1</sup>, Платонова Н.В.<sup>3</sup>, Хольцхайд А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт наук о Земле, СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия; as\_borisov@inbox.ru

<sup>2</sup> Институт наук о Земле, Кильский Университет, Киль, Германия

<sup>3</sup> Ресурсный центр «РДМИ», СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

EVOLUTION OF RÖMERITE  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{14}$   
IN A TEMPERATURE RANGE FROM  $-175\text{ }^\circ\text{C}$  TO  $700\text{ }^\circ\text{C}$

Borisov A.S.<sup>1,2</sup>, Abdulina V.R.<sup>1</sup>, Siidra O.I.<sup>1</sup>, Platonova N.V.<sup>3</sup>, Holzheid A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Earth Sciences, SPbU, Saint Petersburg, Russia; as\_borisov@inbox.ru

<sup>2</sup> Institute of Geosciences, University of Kiel, Kiel, Germany

<sup>3</sup> X-ray Diffraction Resource Center, SPbU, Saint Petersburg, Russia

Гидратированные сульфаты железа привлекают внимание в контексте экологических проблем, таких как явление кислотного дренажа [1]. Одной из типичных фаз в этих системах является рёмерит  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{14}$ . Богатые ассоциации сульфатов Fe были также установлены на поверхности Марса [2]. Исследование эволюции соединений данного класса даст новый вклад в понимание фазообразования в системах Fe–SO<sub>3</sub>–H<sub>2</sub>O. Кроме того, использование монокристалльной дифракции в широких температурных интервалах для исследования гидратированных оксосолей находится на острие современной структурной минералогии.

Рёмерит  $\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}_2(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_{14}$  кристаллизуется в пространственной группе  $P\bar{1}$  с параметрами элементарной ячейки (при  $-175\text{ }^\circ\text{C}$ )  $a = 6.40070(10)$ ,  $b = 15.2064(4)$ ,  $c = 6.3470(2)\text{ \AA}$ ,  $\alpha = 89.631(2)^\circ$ ,  $\beta = 100.789(2)^\circ$ ,  $\gamma = 86.023(2)^\circ$ ,  $V = 605.26(3)\text{ \AA}^3$ . Кристаллическая структура основана на изолированных октаэдрах  $[\text{Fe}^{2+}1(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и островных комплексах  $[\text{Fe}^{3+}2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ , которые связаны системой водородных связей, образованной семью молекулами H<sub>2</sub>O.

В докладе будут представлены результаты комплексного исследования структурных и фазовых трансформаций рёмерита. С использованием монокристалльного рентгеноструктурного анализа в диапазоне температур от  $-175\text{ }^\circ\text{C}$  до  $\sim 75\text{ }^\circ\text{C}$  изучено поведение системы водородных связей, а также кластера  $[\text{Fe}2(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^-$ , как наиболее «подвижного» фрагмента структуры. Данные трансформации определяют свойственное рёмериту анизотропное отрицательное тепловое расширение ( $\alpha_{11} = 42.5$ ,  $\alpha_{22} = 52.3$ ,  $\alpha_{33} = -21.1 \times 10^{-6}\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ ,  $-75\text{ }^\circ\text{C}$ ), установленное как по результатам монокристалльной, так и порошковой рентгенографии. Дальнейшее исследование трансформаций рёмерита до температур  $>700\text{ }^\circ\text{C}$  показало его постепенную аморфизацию, перекристаллизацию в фазу, подобную микасаиту  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , и разложение на смесь «гематита»  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и «магнетита»  $\text{FeFe}_2\text{O}_4$ . Полученные данные о трансформациях рёмерита были дополнены результатами термического анализа, позволившего оценить энергию трансформации минерала в  $1447\text{ Дж/г}$ .

[1] Simate G.S., Ndlovu S. *J. Environ. Chem. Eng.*, 2014, 2, 1785–1803.

[2] Wang A., Ling Z.C. *J. Geophys. Res.*, 2011, 116, E00F17.

## ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СОСТАВА НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ПИРОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТУРМАЛИНА

**Волкова (Чернышова) И.А.<sup>1</sup>, Франк-Каменецкая О.В.<sup>1</sup>, Верещагин О.С.<sup>1</sup>,  
Малышкина О.В.<sup>2</sup>, Горелова Л.А.<sup>1</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский Государственный Университет, Университетская наб. 7/9, 199034, Санкт-Петербург, Россия; i.a.volkova@list.ru

<sup>2</sup> Тверской Государственный Университет, ул. Желябова 33, 170100, Тверь, Россия

## THE INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION AND TEMPERATURE ON TOURMALINE CRYSTAL STRUCTURE AND PYROELECTRIC PROPERTIES

Volkova (Chernyshova) I.A.<sup>1</sup>, Frank-Kamenetskaya O.V.<sup>1</sup>, Vereshchagin O.S.<sup>1</sup>, Malyshkina O.V.<sup>2</sup>, Gorelova L.A.<sup>1</sup> and Krzhizhanovskaya M.G.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Saint-Petersburg State University, Universitetskaya Emb. 7/9, 199034, St. Petersburg, Russia; i.a.volkova@list.ru

<sup>2</sup> Tver State University, Zhelyabova st. 33, 170100, Tver, Russia

Минералы надгруппы турмалина – самые распространенные в природе боратосиликаты. Благодаря стабильности в широком интервале температур и давлений, вариативности химического состава и пироэлектрическим свойствам, они перспективны для использования в различных областях науки и техники [1]. Настоящая работа посвящена недостаточно исследованной структурной природе пироэлектрических свойств турмалина. Мы изучили методом монокристалльного РСА влияние температуры на кристаллическую структуру (-170 – 900 °С) и пироэлектрические свойства (25 – 300 °С) двух природных (обогащенных Li и Mg, соответственно) и одного синтетического (обогащенного Ni) турмалина; верифицировали формулу [1] для расчета пироэлектрического коэффициента турмалина ( $\gamma$ ) по структурным данным и рассчитали по ней значения  $\gamma$  при разных температурах.

С увеличением температуры параметры элементарной ячейки и размеры крупных ( $KЧ > 4$ ) полиэдров в структуре исследованных турмалинов линейно увеличиваются:  $XO_9 \gg YO_6 > ZO_6$ . Размеры  $SiO_4$ -тетраэдров и  $VO_3$ -треугольников не изменяются. Искаженность  $XO_9$ - и  $ZO_6$ -полиэдров, а также гофрировки кольца тетраэдров уменьшается. Значение дипольного момента турмалина определяется суммой дипольных моментов  $XO_9$ -,  $YO_6$ - и  $ZO_6$ -полиэдров: у  $XO_9$ - и  $ZO_6$ -полиэдров близки и больше, чем у  $YO_6$ -октаэдра. У Li-турмалина, в отличие от других, направление дипольного момента  $YO_6$ -октаэдра совпадает с направлением дипольных моментов остальных полиэдров. Рассчитанные по структурным данным и измеренные экспериментально значения первичного пироэлектрического коэффициента турмалинов хорошо согласуются между собой:  $3.3 \pm 0.3$  и  $3.5 \pm 0.1 \mu Cm^{-2}K^{-1}$  (от 25 до 700 °С) для Mg- и Li-турмалинов, соответственно; у Ni-турмалина  $\gamma = 2.7 \pm 0.1 \mu Cm^{-2}K^{-1}$  в интервалах -170-70 и 400-800 °С

Работа проводилась на базе ресурсного центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования».

[1] Zhou G. et al. *J. All. and Comp.*, 2018, 744, 328-336.

## ПОЛИМОРФИЗМ ПОЛЕВЫХ ШПАТОВ $MA_2Si_2O_8$ ( $M = Ca, Ba$ )

Горелова Л.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет; l.gorelova@spbu.ru

## POLYMORPHISM OF FELDSPAR $MA_2Si_2O_8$ ( $M = Ca, Ba$ )

Gorelova L.A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Saint Petersburg State University; l.gorelova@spbu.ru

Полевые шпаты являются самыми распространенными минералами земной коры и составляют более половины ее объема. В связи с этим их исследованию при различных условиях, в том числе при высоких температурах и / или давлениях, посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ. Согласно недавнему обзору [1], к группе полевого шпата относится 29 минералов, среди которых известны четыре полиморфных модификации  $CaAl_2Si_2O_8$  (анортит, дмиштейнбергит, святославит, штёфлерит) и три –  $BaAl_2Si_2O_8$  (цельзиан, парацельзиан, гексацельзиан).

Исследования поведения различных модификаций алюмосиликатных полевых шпатов типа  $MA_2Si_2O_8$  ( $M = Ca, Ba$ ) при изменении температуры (до 1000 °С) методами монокристалльного рентгеноструктурного анализа позволили обнаружить существование новых полиморфных модификаций указанных соединений. Помимо известного высокотемпературного преобразования низкого анортита в высокий [2], нагрев и последующее охлаждение приводят к образованию двух новых модификаций дмиштейнбергита [3] и гексацельзиана, а также разупорядоченной формы цельзиана.

Высокие давления приводят к образованию других новых полиморфных модификаций. При давлениях до 22 ГПа  $CaAl_2Si_2O_8$  со структурой анортита претерпевает два полиморфных перехода [4,5], а со структурой святославита – один.  $BaAl_2Si_2O_8$  со структурами цельзиана и парацельзиана претерпевают по три полиморфных перехода до 20 и 32 ГПа, соответственно [6].

Таким образом, на настоящий момент известно 11 полиморфных модификаций  $CaAl_2Si_2O_8$  и 12 полиморфных модификаций  $BaAl_2Si_2O_8$ . При этом, остаются неизученными высокобарические преобразования дмиштейнбергита, штёфлерита и гексацельзиана, исследование которых также может привести к открытию новых полиморфных модификаций.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 22-77-10033.*

[1] Кривовичев С.В. *Записки РМО.*, 2020, 149, 16–66.

[2] Brown W.L., Hoffman W., Laves F. *Naturwiss.*, 1963, 50, 221.

[3] Gorelova L.A., Vereshchagin O.S., Bocharov V.N., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Rassomakhin M.A. *Geosci. Front.*, 2023, 14, 101458.

[4] Angel R.M. *Am. Mineral.*, 1988, 73, 1114–1119.

[5] Pakhomova A., Simonova D., Koemets I., Koemets E., Aprilis G., Bykov M., Gorelova L., Fedotenko T., Prakashenka V., Dubrovinsky L. *Nat. Comm.*, 2020, 11, 2721.

[6] Gorelova L.A., Pakhomova A.S., Krivovichev S.V., Dubrovinsky L.S., Kasatkin A.V. *Sci. Rep.*, 2019, 9, 12652.

## ОСОБЕННОСТИ ТЕПЛОВОГО РАСШИРЕНИЯ $\text{Cu}_2\text{FeBO}_5$

**Гохфельд Ю.С.<sup>1</sup>, Бирюков Я.П.<sup>2</sup>, Соловьев Л.А.<sup>3</sup> и Казак Н.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН; yugo@iph.krasn.ru

<sup>2</sup> НИЦ Курчатовский институт – Институт химии силикатов; y.p.biryukov@gmail.com

<sup>3</sup> Институт химии и химической технологии СО РАН

## FEATURES OF THE THERMAL EXPANSION OF $\text{Cu}_2\text{FeBO}_5$

Gokhfeld Yu.S.<sup>1</sup>, Biryukov, Y.P.<sup>2</sup>, Solovyov L.A.<sup>3</sup>, and Kazak N.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Kirensky Institute of Physics SB RAS; yugo@iph.krasn.ru

<sup>2</sup> NRC Kurchatov institute – Institute of Silicate Chemistry; y.p.biryukov@gmail.com

<sup>3</sup> Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS

Single crystals of  $\text{Cu}_2\text{FeBO}_5$  have been synthesized using the flux. The compound crystallizes in a monoclinic symmetry, space group is  $P2_1/c$ , with cell parameters  $a = 3.11888(3)$ ,  $b = 12.0226(1)$ ,  $c = 9.4861(1)\text{Å}$ ,  $\beta = 96.9780(7)^\circ$ ,  $V = 353.068(6)\text{Å}^3$  and  $Z = 1$ . The crystal structure composes of the zig-zag walls consisting of the edge-sharing octahedra, and  $\text{BO}_3$  triangles. Mössbauer spectroscopy, magnetic susceptibility, and specific heat measurements have reveal two magnetic transitions at 35 and 20 K [1]. The latter is presumably associated with a spin-glass transition.

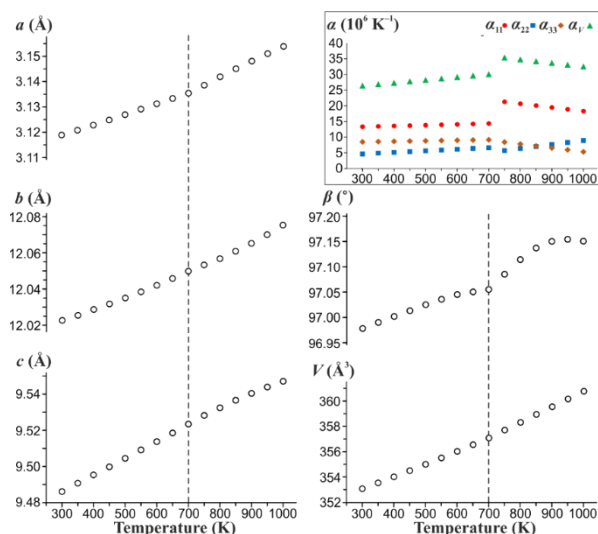


Рис. 1. Температурные зависимости параметров решетки и объёма элементарной ячейки. Вставка: температурные зависимости коэффициентов теплового расширения.

Fig. 1. Temperature dependences of the lattice parameters and unit cell volume. Inset shows the thermal expansion coefficients.

Here, we report on the thermal properties investigated by thermal analysis and high-temperature X-ray powder diffraction in the range of  $T = 300\text{--}1000\text{ K}$ .

According to powder HTXRD data, no structural phase transitions were observed. Nevertheless, the temperature dependencies of the parameter  $a$  and angle  $\beta$  show kinks at about  $T=700\text{ K}$  (Fig. 1). Presumably, there could be a transition to the triclinic modification ( $P1$ ) (SCXRD is in progress).

Both linear and volume TECs change abruptly at  $\sim 700\text{ K}$ . The minimal expansion is observed in the  $bc$ -plane ( $\alpha_{22}=4.6$ ,  $\alpha_{33} = 8.5 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$  at  $300\text{ K}$ ), while the maximal one is along  $a$ -axis ( $\alpha_{11}=13.3 \times 10^{-6}\text{ K}^{-1}$ ). The anisotropy of the expansion can be explained both by the orientation of the  $[\text{BO}_3]^{3-}$  triangles and shear deformations of monoclinic crystals [2].

*The research is supported by the Russian Science Foundation (Project No.24-12-20012), the Government of the Krasnoyarsk Territory and the Krasnoyarsk Regional Fund of Science and Technology Support.*

[1] Yu.S. Gokhfeld, N.V. Kazak, at. al. *JETP*, 2023, 137, 494–505

[2] R.S. Bubnova and S.K. Filatov. *Kristallogr.* 2013, 228, 395–428

## МИКРОДЕФОРМАЦИИ УДАРНО-ПРЕОБРАЗОВАННОГО ЦИРКОНА МЕТЕОРИТНОГО КРАТЕРА КАРА (УРАЛ)

Замятин Д.А.<sup>1</sup>, Давлетшина А.А.<sup>1</sup>, Чебыкин Н.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН;  
zamyatin@igg.uran.ru

Карская ударная структура является третьим по величине метеоритным кратером на территории России. Акцессорный минерал циркон ( $ZrSiO_4$ ) тугоплавок и крайне устойчив к ударным давлениям до 80 ГПа. Внутреннее строение ударно-преобразованных зерен циркона является индикаторным – позволяет оценить РТ-условия и скорость протекания процессов. Микроструктура деформаций цирконов из кратера Кара ранее детально не исследовалась, кроме того, механизмы и условия ударного преобразования циркона не полностью исследованы. Настоящая работа посвящена изучению внутреннего строения ударно-преобразованных зерен циркона Карской ударной структуры комплексом микроскопических и микроаналитических методов.

Цирконы обнаружены в зювитах кратера Кара, содержащих обломки стекол, оплавленные по краям минералы и фрагменты горных пород. BSE- и CL-изображений, EDS- и EBSD-карты получены на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA LMS, оснащенный детекторами Oxford Instruments EDS X-max80 и EBSD Nordlys Nano. Спектры комбинационного рассеяния (КР) зарегистрированы на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution, спектры катодолуминесценции (КЛ) получены с использованием сканирующего электронного микроскопа Jeol JSM 6390LV со спектрометром Horiba H-CLUE i550.

Зерна циркона значительно преобразованы и содержат признаки достижения высоких давлений и температур, отличаются уширением линии  $\nu_3(SiO_4)$  КР-спектров и параметрами КЛ-спектров, обнаружены рейдит (высокобарический полиморф циркона со структурой шеелита) и продукты разложения на простые оксиды ( $ZrO_2$ ). Выделено, как минимум, пять типов зерен циркона по внутреннему строению: (1) кристаллы циркона с планарными (плоскими) деформациями, не содержащие признаки плавления; (2) цирконы без признаков плавления, секущиеся плоскими ламелями рейдита; (3) зерна с нарушенными краями зерен, содержащие разориентированные микроблоки вдоль трещин; (4) зерна с нарушенными краями, представляющие собой разориентированные фрагменты циркона с участками рейдита сложной формы; (5) гранулярный/микроблочный циркон со значительной разориентацией (до  $90^\circ$ ), содержащий поры и включения субмикронного  $ZrO_2$ . Выделенные типы сопоставлены с РТ-условиями ударных преобразований зерен циркона при импактном событии.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН (№124020300057-6 и №123011800012-9) в ЦКП «Геоаналитик» ИГГ УрО РАН.*



## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ МЕТАОТЕНИТА

Иванова М.К., Назарчук Е.В.

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия  
[zbarska@inbox.ru](mailto:zbarska@inbox.ru)

Вторичные урановые минералы группы метаотенита,  $M[(\text{UO}_2)_2(\text{TO}_4)_2] \cdot (8-12)\text{H}_2\text{O}$  ( $M = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Cu}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}, \text{Mn}^{2+}$ ;  $T = \text{As}$  или  $\text{P}$ ) формируются на разных этапах образования зон окисления урановых месторождений [1]. Из-за особенно низкой растворимости в нейтральных растворах и повсеместного присутствия источников фосфора уранил фосфаты играют одну из ключевых ролей в процессах миграции урана в геологической и техногенной среде [2].

Они могут самопроизвольно дегидратироваться на воздухе, сохраняя кристалличность, в то время как некоторые оптические свойства изменяются [3, 4, 5].

Настоящее исследование направлено на изучение термического поведения метаторбернита,  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , метацейнерита,  $\text{Cu}(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и метаураноцирцита,  $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  методами монокристалльной и порошковой терморентгенографии.

Метаторбернит и метацейнерит изоструктурны, кристаллизуются в тетрагональной сингонии в пространственной группе  $P4/nmm$ . Метаураноцирцит кристаллизуется в моноклинной сингонии в пространственной группе  $P2_1$ . В кристаллической структуре минералов полиэдры  $\text{UO}_6$  и  $\text{TO}_4$  ( $T = \text{P}, \text{As}$ ), объединяясь по вершинам, образуют слои отенитового типа  $[(\text{UO}_2)(\text{TO}_4)]^-$ , между которыми располагаются атомы меди и молекулы воды.

По данным монокристалльной терморентгенографии тепловое расширение минералов резко анизотропно:  $\alpha_{11} = 0.4$ ,  $\alpha_{33} = 22.3$ ,  $\alpha_V = 23 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для метаторбернита,  $\alpha_{11} = 16.3$ ,  $\alpha_{33} = 23.8$ ,  $\alpha_V = 56.3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для метацейнерита и  $\alpha_{11} = 29.9$ ,  $\alpha_{22} = 13.5 \text{ K}^{-1}$ ,  $\alpha_{33} = 40.8$ ,  $\alpha_V = 33.6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  для метаураноцирцита. Анизотропия теплового расширения минералов согласуется с анизотропией изменения длин связей в катионных полиэдрах. По данным порошковой терморентгенографии для метаторбернита выявлено три этапа дегидратации при температурах 100, 120 и 240 °С.

При изучении теплового расширения метацейнерита и метаураноцирцита установлено два этапа дегидратации при 30 и 300 °С и 50 и 160 °С. Отметим, что полученные результаты порошковой терморентгенографии для температур первых этапов дегидратации минералов сходятся с результатами монокристалльных экспериментов ( $90 \pm 10$  °С и  $30 \pm 10$  °С для метаторбернита и метацейнерита соответственно).

[1] Белова Л.Н. Зоны окисления гидротермальных месторождений урана. *Недра, Москва*, **1975**, 158. [2] Cretaz F., Szenknect S., Clavier, N., Vitorge P., Mesbah A., Descostes M., Poinssot C., Dacheux N. Solubility properties of synthetic and natural metatorbernite. *J. Nucl. Mater.*, **2013**, 442, 195–207. [3] Gaubert M. P. Produits de déshydratation de quelques phosphates et orientation du chlorure de baryum sur les minéraux du groupe de l'autunite. *Bulletin de la Société Française de Minéralogie*, **1904**, 27, 222–233. [4] Hallimond A. F. The crystallography and dehydration of Torbernite. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, **1916**, 17, 326–339. [5] Hallimond A. F. Meta-torbernite I, its physical properties and relation to Torbernite. *Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society*, **1920**, 19 (89) 43–47.

## УРАВНЕНИЯ СОСТОЯНИЯ И ПОВЕДЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ $K_2Ca_3(CO_3)_4$ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Игнатов М.А.<sup>1,2,\*</sup>, Шацкий А.Ф.<sup>3</sup>, Арефьев А.В.<sup>1</sup>, Литасов К.Д.<sup>4</sup>, Рашенко С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск, Россия; director@igm.nsc.ru

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия; rector@nsu.ru

<sup>3</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия; director@geokhi.ru

<sup>4</sup>Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Россия; hpp@hppi.troitsk.ru @ignatovma@igm.nsc.ru

Исследование поведения кристаллической структуры упорядоченной ( $\alpha$ ) и разупорядоченной ( $\beta$ ) модификаций  $K_2Ca_3(CO_3)_4$  при давлении до 20 ГПа было проведено на станции ID15В источника синхротронного излучения ESRF.

При давлении примерно в 7 ГПа упорядоченная модификация  $\alpha$ - $K_2Ca_3(CO_3)_4$  претерпевает фазовый переход второго рода из ромбической в моноклинную фазу. Параметры уравнения состояния Бирча-Мурнагана третьего порядка были получены для ромбической и моноклинной фазы: объёмный модуль упругости составляет 50.2(9) и 46(6) ГПа, производная объёмного модуля упругости 4.6(4) и 5.3(7), соответственно. Данный переход сохраняет общую топологию структуры, включая упорядочение катионных позиций. Переход в моноклинную фазу также сопровождается появлением двойникования, что выражается в несовпадении рефлексов от разных двойниковых доменов на развертках обратного пространства.

Структура разупорядоченной модификации  $\beta$ - $K_2Ca_3(CO_3)_4$  не претерпевает фазовый переход в моноклинную фазу во всём диапазоне давлений. Параметры уравнения состояния Бирча-Мурнагана третьего порядка: объёмный модуль упругости составляет 49.7(5) ГПа, производная объёмного модуля упругости 5.32(10).

Переход упорядоченной модификации  $\alpha$ - $K_2Ca_3(CO_3)_4$  в разупорядоченную  $\beta$ - $K_2Ca_3(CO_3)_4$ , происходящий при давлении между 3 и 6 ГПа и температуре свыше 900°C [1, 2], подтверждает потерю стабильности структуры упорядоченной модификации при давлении 6-7 ГПа. При высоком давлении и комнатной температуре понижение свободной энергии структуры достигается за счет её деформации, тогда как при высоком давлении и высокой температуре понижение свободной энергии обусловлено разупорядочением катионных позиций, которое становится возможным при температурах достаточных для активации диффузии катионов.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 21-55-14001).*

[1] Arefiev A.V. et al. 2019. The system  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$  at 3 GPa: link between phase relations and variety of K-Ca double carbonates at  $\leq 0.1$  and 6 GPa // *Physics and Chemistry of Minerals*. V. 46. № 3. P. 229–244.

[2] Shatskiy A. et al. 2015. Phase relationships in the system  $K_2CO_3$ - $CaCO_3$  at 6 GPa and 900–1450 °C. // *American Mineralogist*. V. 100. № 1. P. 223–232.

ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИБИГИТА,  
 $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{11}$

Калашникова С.А.<sup>1,2</sup>, Назарчук Е.В.<sup>1</sup> и Гуржий В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7-9,  
Санкт-Петербург, 199034, Россия; kalashnikova.soff@gmail.com

<sup>2</sup> Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики,  
центр наноматериаловедения, Кольский Научный Центр, Российская Академия Наук,  
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, 189209, Россия

X-RAY DIFFRACTION STUDIES OF LEIBIGITE,  $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{11}$ , AT NON-  
AMBIENT TEMPERATURES

Kalashnikova S.A.<sup>1,2</sup>, Nazarchuk E.V.<sup>1</sup> and Gurzhiy V.V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Saint Petersburg State University, 199034, Universitetskaya nab., 7-9, St.Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Laboratory of Nature-inspired technologies and environmental safety of the Arctic,  
Nanomaterials Research Centre, Kola Science Center, the Russian Academy of Sciences,  
Fersmana str., 14, Apatity, 189209, Russia.

Проведено терморентгенографическое исследование минерала либигит,  
 $\text{Ca}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_{11}$  [1].

Эксперименты проведены с использованием монокристалльного дифрактометра  
Rigaku XtaLAB Sinergy S X-ray (температурный диапазон -173°C – 76,85°C, шаг 50°C), а  
также порошкового дифрактометра Rigaku Ultima IV (температурный диапазон -178°C  
– 200°C, шаг 10°C).

Динамика изменения параметров невысокая в связи с тем, что структура  
относится к островному типу, и тепловые колебания атомов находится на достаточно  
высоком уровне. Структурных переходов при термических исследованиях выявлено не  
было. Структура показала устойчивость до 76°C.

Из этого следует, что обнаружение данного минерала в приповерхностных  
условиях жаркого климата маловероятно. Гораздо выше вероятность обнаружения в  
прохладном климате, либо в подземных выработках.

*Работа выполнена при поддержке СПбГУ, а также гранта Российского  
Научного Фонда № 23-17-00080. Рентгеновские исследования проведены в РЦ  
«Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.*

[1] Mereiter K. The crystal structure of liebigite,  $\text{Ca}_2\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ . *Tschermaks Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 1982, 30, 277-288.

## ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ РЕДКИХ СЛОИСТЫХ Ca-(Na)-(K) СИЛИКАТОВ

Канева Е.В.<sup>1</sup>, Шендрик Р.Ю.<sup>1</sup>, Радомская Т.А.<sup>1</sup>, Lacalamita M.<sup>2</sup>, Mesto E.<sup>2</sup>, Schingaro E.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН; kev604@mail.ru

<sup>2</sup> University of Bari Aldo Moro (Italy)

## THE FEATURES OF HIGH-TEMPERATURE DEHYDRATATION OF RARE LAYERED Ca-(Na)-(K)-SILICATES

Kaneva E.<sup>1</sup>, Shendrik R.<sup>1</sup>, Radomskaya T.<sup>1</sup>, Lacalamita M.<sup>2</sup>, Mesto E.<sup>2</sup>, Schingaro E.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Vinogradov Institute of Geochemistry SB RAS; kev604@mail.ru

<sup>2</sup> University of Bari Aldo Moro (Italy)

Термическое поведение федорита и фторкарлтонита из Мурунского массива (СЗ Алданский щит, Сибирь, Россия) было исследовано методами электронно-зондового микроанализа, дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ), *in situ* высокотемпературного монокристалльного рентгеноструктурного анализа, высокотемпературной инфракрасной спектроскопии *ex situ*.

При нагревании монокристалла федорита наблюдалось непрерывное расширение объема элементарной ячейки, хотя размер параметра *c* несколько уменьшается в исследованном температурном диапазоне. Уточнение структуры показало, что минерал претерпевает процесс дегидратации с потерей большей части межслоевых молекул H<sub>2</sub>O при температуре от 25 до 300 °С. Кривая ТГ демонстрирует снижение общей массы на ~5.5%, связанное с процессами дегидратации и дефторирования при температуре от 25 до 1050°С.

Тенденция увеличения параметров элементарной ячейки фторкарлтонита наблюдалась в интервале температур 150–550 °С, при этом минерал подвергался непрерывному процессу дегидратации. При 550 °С была обнаружена потеря около 40% воды. Дегидратированный фторкарлтонит проявляет увеличение расстояний между позициями кислорода молекул H<sub>2</sub>O (O11w и O12w) и их Na-центрированными октаэдрически координированными катионами (Na1 и Na2 соответственно), а также искажение четырех- и шестичленных тетраэдрических колец двойного силикатного слоя. В процессе дегидратации в основном участвует кислород позиции O11w, который имеет отличающееся локальное окружение по сравнению с O12w. При T > 600 °С полная дегидратация сопровождается депротонированием ОН-групп, замещающих атомы F, и разрушением структуры с выделением CO<sub>2</sub>.

ИК спектры подтвердили непрерывную и постепенную дегидратацию федорита и фторкарлтонита.

Выполненные эксперименты позволили определить температурные пороги, при которых происходят модификации кристаллической структуры федорита и фторкарлтонита при контролируемых условиях нагрева. Полученные результаты способствуют оценке стабильности, реакционной способности и, в более общем плане, термического поведения слоистых силикатов с топологией, подобной федориту и фторкарлтониту.

Работа выполнена за счет гранта Российского Научного Фонда № 22-77-10036.

# ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В СТРУКТУРЕ PdBi ПО ДАННЫМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ МОНОКРИСТАЛЬНОЙ ДИФРАКЦИИ

Каримова О.В.<sup>1</sup>, Межуева А.А.<sup>1</sup>, и Золотарев А.А. мл.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии  
РАН, Москва, Россия; oxana.karimova@gmail.com

<sup>2</sup> Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия; aazolotarev@gmail.com

## PdBi STRUCTURE PHASE TRANSITION DETECTED BY SINGLE CRYSTAL X-RAY DIFFRACTION

Karimova O.V.<sup>1</sup>, Mezhueva A.A.<sup>1</sup> and Zolotarev A.A.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian  
Academy of Science, Moscow, Russia; oxana.karimova@gmail.com

<sup>2</sup> Institute of Earth Sciences, State University of Saint-Petersburg, Saint-Petersburg, Russia;  
aazolotarev@gmail.com

Методом *in-situ* высокотемпературной монокристалльной дифракции исследовано преобразование структуры синтетической фазы PdBi под воздействием высоких температур.

Экспериментальные данные получены в Ресурсном Центре СПбГУ на дифрактометре XtaLAB Synergy, оснащенный детектором Hybrid Pixel Array, и микрофокусной трубкой (Mo излучение), в диапазоне температур от 373 К до 573 К. Для предотвращения процессов окисления во время проведения высокотемпературных экспериментов кристалл фазы PdBi был помещен в капилляр из кварцевого стекла, который затем вакуумировался.

По полученным рентгено-дифракционным массивам данных была рассчитана кристаллическая структура фазы PdBi при температурах 373, 423, 473, 523 и 573 К. Рентгеноструктурный анализ показал, что при температуре около 500 К происходит фазовый переход.

При повышении температуры происходит увеличение параметра  $a$  элементарной ячейки структуры PdBi, сопровождающееся неравномерным изменением параметров  $b$  и  $c$ : сначала увеличением, затем сокращением (табл.1). Фазовый переход выражается в повышении симметрии структуры от пр.гр.  $Cmc2_1$  до  $Cmcm$ .

### *Благодарности*

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-27-00470). Дифракционные эксперименты выполнены в Центре рентгенодифракционных методов исследования Научного парка СПбГУ.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ БИОПАТИТА ЗУБНЫХ ТКАНЕЙ  
(ЭМАЛИ И ДЕНТИНА) ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ И НАГРЕВАНИИ ПО ДАННЫМ  
СПЕКТРОСКОПИИ КРС

**Киселева Д.В., Панкрушина Е.А.**

ИГГ УрО РАН; podarenka@mail.ru

STRUCTURAL FEATURES OF DENTAL TISSUES (ENAMEL AND DENTIN) UPON  
COOLING AND HEATING BY RAMAN SPECTROSCOPY

Kiseleva D.V., Pankrushina E.A.

IGG UB RAS; podarenka@mail.ru

Зубы и кости являются чрезвычайно важными биоархивами. Однако они могут подвергаться изменениям в результате диагенеза или при термическом воздействии (готовка, погребальная кремация, пожары). Хотя нагрев и диагенез — два разных процесса, экспериментальный нагрев современных костей при относительно низких температурах (~670–773 К) воспроизводит за короткое время некоторые эффекты, сходные с диагенетическими процессами, происходящими в течение геологического времени (увеличение кристалличности, потеря органического вещества и др.) [1].

В ходе работы проведено *in situ* термо-Рамановское микро-спектроскопическое исследование структурных преобразований эмали и дентина зуба современного человека и зуба человека бронзового века (Каменка, Оренбургская область) в диапазоне 83 – 873 К. Спектры КРС получены на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution с конфокальным микроскопом Olympus BX-FM (объектив 50×, цифровая апертура=0.7) и термостолком Linkam TSM 600. Для возбуждения использовался He-Ne лазер (633 нм), для записи спектров – дифракционная решетка 1800 и 600 штр/мм. Спектральное разрешение составило  $1 \text{ см}^{-1}$ , пространственное 2 мкм. Температурно-зависимые спектры получены при нагревании с шагом 10–20 К; скорость нагрева 20 К/мин, точность поддержания температуры 0.1 К.

Для обработки спектральных данных использовались статистические методы спектральной параметризации (автокорреляционная функция), являющиеся более предпочтительными по сравнению с традиционной подгонкой спектров (peak fitting) при обработке рамановских спектров с низким отношением сигнал/шум или содержащих фотолюминесцентные артефакты, а также плохо разрешенных спектров веществ с высокой степенью структурного и химического беспорядка при высоких температурах (что справедливо для биоапатита зубных и костных тканей).

Показано, что аномалии термических зависимостей положения пика  $\nu_1(\text{PO}_4)$  и автокорреляционной функции для современных и археологических зубных тканей обусловлены комплексным действием различных факторов, таких как разрыв гидроксильных и водородных связей, потеря адсорбированной и структурной воды, денатурация коллагена, выгорание органической фазы, удаление и релокация карбонат-ионов В- и А-типа.

*Работа поддержана грантом РФФ № 22-18-00593.*

[1] Lebon et al. *J. Archaeol. Sci.*, 2010, 37, 2265–2276 (2010).

## ВЛИЯНИЕ ФЛЮИДНОГО РЕЖИМА НА СИНТЕЗ ЦИРКОНО- И ТИТАНОСИЛИКАТОВ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

**Ковальская Т.Н.<sup>1</sup>, Ермолаева В.Н.<sup>1,2</sup>, Ковальский Г.А.<sup>1</sup>, Варламов Д.А.<sup>1,3</sup>, Чуканов  
Н.В.<sup>3</sup>, Чайчук К.Д.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ИЭМ РАН; tatiana76@iem.ac.ru

<sup>2</sup> ГЕОХИ РАН; cvera@mail.ru

<sup>3</sup> ФИЦ ПХФ и МХ РАН; chukanov@icp.ac.ru

## INFLUENCE OF FLUID REGIME ON THE SYNTHESIS OF ZIRCONO- AND TITANOSILICATES IN ALKALINE CONDITIONS

**Kovalskaya T.N.<sup>1</sup>, Ermolaeva V.N.<sup>1,2</sup>, Kovalskii G.A.<sup>1</sup>, Varlanov D.A.<sup>1,3</sup>, Chukanov N.V.<sup>3</sup>,  
Chaychuk K.D.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> IEM RAS; tatiana76@iem.ac.ru

<sup>2</sup> GEOKHI RAS; cvera@mail.ru

<sup>3</sup> FRC PCP MC RAS; chukanov@icp.ac.ru

Для получения информации об условиях формирования цирконо- и титаносиликатов, а также изучения влияния флюидного режима на состав формирующихся фаз проведен ряд опытов по их синтезу. Опыты проводились при температуре 600°C и давлении 2 кбар в течение 10 суток в щелочных условиях. Для синтеза цирконосиликатов использовали золь-гели ловенитового состава, для синтеза титаносиликатов – аналогичные золь-гели аллуайвитового состава. Для синтеза цирконосиликатов в качестве флюида использована смесь (1:1) 1М раствора NaF с 5%, 10% или 20% раствором NaOH, для синтеза титаносиликатов – 1М раствор NaCl, а также смесь (1:1) 1М раствора NaCl с 15% раствором NaOH. По данным электронно-зондового микроанализа в результате синтеза цирконосиликатов с использованием смеси 1М NaF с 5% NaOH образовались паракелдышит, ловенит (или его Fe-доминантный аналог), эгирин и гематит. При использовании смеси 1М NaF с 10% NaOH образовались паракелдышит, ловенит, бурпалит, тефроит, эгирин, нефелин, циркон, пирофанит, сидерит, гематит, кварц. При добавлении смеси 1М раствора NaF с 20% раствором NaOH образовались луешит, F аналог лакаргиита CaZrF<sub>6</sub>, гематит и кварц. В результате синтеза титаносиликатов с добавлением раствора 1М NaCl образовались титанит, луешит, серандит, пектолит и лоренценит. В случае с добавлением смеси 1М раствора NaCl с 15% раствором NaOH образовались лоренценит, титанит и луешит. В случае кристаллизации цирконосиликатов в менее щелочном растворе (1М NaF с 5-10% NaOH) наблюдается рост цирконосиликатов (паракелдышит, ловенит и его Fe-аналог, бурпалит, циркон), тогда как в более щелочном растворе (1М NaF с 20% NaOH) образуется оксид луешит и фторид (F аналог лакаргиита CaZrF<sub>6</sub>). В случае синтеза титаносиликатов добавление 15% раствора NaOH к 1М раствору NaCl существенно не влияет на кристаллизацию минеральных фаз (и в том, и в другом случае наблюдается совместный рост лоренценита, титанита и луешита).

Работа выполнена в рамках темы FMUF-2022-0002 НИР ИЭМ РАН, а также за счет средств бюджетного финансирования Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН).

# КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЦЕЗИЙ- И НАТРИЙСОДЕРЖАЩИХ БОРОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Королева О.Н. и Неволлина Л.А.

ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Миасс; nevolina@mineralogy.ru  
olgankoroleva@gmail.com

## CRYSTALLIZATION OF BOROSILICATE GLASSES CONTAINING CESIUM AND SODIUM

Koroleva O.N. and Nevolina L.A.

SU FRC MG UB RAS, Miass; nevolina@mineralogy.ru  
olgankoroleva@gmail.com

В настоящее время существует ряд разработок по иммобилизации радиоактивных отходов, в том числе по остекловыванию их в матрицы различных по составу стекол. Самопроизвольная кристаллизация, характерная для метастабильных систем, может оказывать негативное влияние на их устойчивость. С другой стороны, с помощью прогнозируемой направленной кристаллизации можно получать стеклокерамические материалы, обладающие рядом дополнительных преимуществ [1]. В данной работе методом спектроскопии комбинационного рассеяния были исследованы натрий-цезиевые боросиликатные стекла и стеклокерамика на их основе. Стеклокерамические образцы получены петругрическим методом в двух различных режимах [2]. Отжиг проводился при 1100 °С в муфельной печи с постепенным охлаждением до 600 °С.

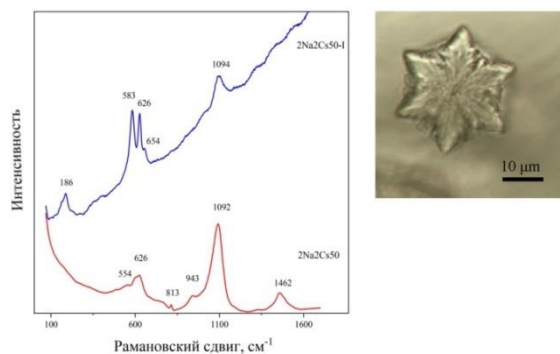


Рисунок. Спектры комбинационного рассеяния боросиликатного стекла и стеклокерамики (кристаллы из стеклокерамики - на фото).

Figure. Raman spectra of borosilicate glass and glass-ceramics (the crystals of glass ceramics - in the photo)

В полученных образцах стеклокерамики идентифицирован кристаллический боросиликат  $\text{CsBSi}_2\text{O}_6$  (см. Рисунок). В результате исследования стеклокерамики показано, что режим синтеза стеклокерамики в значительной степени влияет, как на количество кристаллов, так и на их размер, который колеблется от 10 до 30 мкм. Однако, фазовый состав полученных кристаллов не зависит от исходного соотношения щелочных катионов, тогда как под влиянием кинетической составляющей формируются различные по свойствам материалы.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>.

[1] Jantzen С.М. *Handbook of advanced radioactive waste conditioning technologies*. Cambridge, 2011, 159-172. [2] Королева О.Н., Неволлина Л.А., Кривенко А.П., *Геохимия*, 2024, (в печати).



## ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КРИСТАЛЛОХИМИЯ ТАДЖИКИТА (ДАРА-И-ПИОЗ)

**Копылова Ю.О.<sup>1,2</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>1,2</sup>, Уголков В.Л.<sup>2</sup> и Власенко Н.С.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Институт наук о Земле, Санкт-Петербургский государственный университет;  
y.kopylova@spbu.ru

<sup>2</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова, Российская академия наук

<sup>3</sup> Ресурсный центр «Геомодель», Санкт-Петербургский государственный университет

## HIGH-TEMPERATURE CRYSTAL CHEMISTRY OF TADZHIKITE (DARA-I-PIOZ)

Kopylova Yu.O.<sup>1,2</sup>, Krzhizhanovskaya M.G.<sup>1,2</sup>, Ugolkov V.L.<sup>2</sup> and Vlasenko N.S.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Earth sciences, Saint-Petersburg State University; y.kopylova@spbu.ru

<sup>2</sup> Institute of Silicate Chemistry of Russian Academy of Sciences

<sup>3</sup> Centre for Geo-Environmental Research and Modelling, Saint-Petersburg State University

Синтетические редкоземельные бор-содержащие соединения, прототипами которых часто являются минералы, обладают ключевыми для различных технических приложений сегнетоэлектрическими и нелинейно-оптическими свойствами [1]. Боросиликатные минералы, содержащие редкоземельные элементы, как правило, встречаются в гранитных пегматитах и метасоматически измененных магматических, метаморфических и реже карбонатных породах [2]. Перспективным для обнаружения редких минералов является массив Дара-и-Пиоз, Таджикистан. Таджикит-(Ce) из этого месторождения исследован методами микронзондового анализа, рентгеновской дифракции на поли- и монокристаллах, термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии в интервале температур -180 – 1050 °С.

Таджикит,  $(Ca, Y)_4(Ca, Ce, REE)_2(Ti, Fe)_2[(B, Si)_8O_{22}](OH)_2$ , представлен сильно зональными кристаллами, обогащенными иттрием или церием. По данным терморентгенографии наибольшее тепловое расширение происходит вдоль направления [001] (параллельно цепочкам  $[B_4Si_4O_{22}]$ ,  $\alpha_{Vcp} = 24(5) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). При температуре 300–500 °С вследствие окисления церия и/или железа (по данным термогравиметрии зафиксирован прирост массы) наблюдается сжатие перпендикулярно цепочкам (суммарное объемное расширение  $\alpha_V = -8.0(3) \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ ). Тетраэдры  $SiO_4$ ,  $BO_4$  и октаэдры  $TiO_6$  не изменяются при нагреве; характер термического поведения структуры таджикита определяется в основном расширением полиэдров, заселенных преимущественно Ca, в меньшей степени – обогащенных Y и Ce. При ~850 °С минерал распадается на титанит  $CaTi(SiO_4)O$  и редкоземельный силикат кальция  $Ca_2REE_8(SiO_4)_6O_2$ .

*Авторы выражают благодарность профессору И.В. Пекову (МГУ) за образец минерала и ресурсным центрам «Рентгенодифракционных методов исследований», «Геомодель» СПбГУ за инструментальную поддержку. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ (22-27-00430).*

[1] Mutailipu M., Poppelmeier K.R., Pan S. *Chem. Rev.*, 2021, 121(3), 1130–1202.

[2] Grew E.S., Anovitz L.M. *Min. Soc. Am.*, 1996., 862.

## ВЛИЯНИЕ ТИПА РЕДКОЗЕМЕЛЬНОГО КАТИОНА НА ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЯДА БОРАТОВ И БОРОСИЛИКАТОВ

Кржижановская М.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Россия;

<sup>2</sup> Институт химии силикатов РАН, Россия; krzhizhanovskaya@mail.ru

Thermal behavior of some borates and borosilicates depending on rare-earth cation

Krzhizhanovskaya M.G.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia;

<sup>2</sup> Institute of Silicate Chemistry Rus. Acad. Sci., Russia; krzhizhanovskaya@mail.ru

Кристаллохимия боратов и боросиликатов с редкоземельными элементами (РЗЭ) изучена относительно неплохо. Как правило замена РЗЭ практически не сказывается на кристаллической структуре, и неограниченный изоморфизм часто наблюдается во всем ряду РЗЭ, хотя в природе, как правило, имеет место селективное накопление РЗЭ в зависимости от радиуса и/или степени окисления катиона. Поскольку материалы, содержащие одновременно бор и РЗЭ, являются, на данный момент, одними из широко применяемых и изучаемых для различных современных технологий, представляется полезным проследить, как будут вести себя структурные аналоги с различными РЗЭ при изменении температуры.

В данной работе представлен анализ термического поведения нескольких серий боратов и боросиликатов РЗЭ в широком интервале температур на основании комплекса высокотемпературных исследований, выполненных на базе РЦ РДМИ (СПбГУ). Методически, сопоставление данных, полученных в одной лаборатории в сходных условиях, имеет большое преимущество именно для тех случаев, когда свойства меняются не так очевидно. Высокотемпературное кристаллохимическое исследование рядов боросиликатов  $LnBSiO_5$  ( $Ln = La, Ce, Nd$ ) [1] и  $Ln_3BSi_2O_{10}$  ( $Ln = La, Nd, Gd$ ) и боратов  $Ln_2CaO(BO_3)_2$  ( $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd$ ),  $LnNa_3(BO_3)_2$  ( $Ln = La - Gd$ ) [2] показало, что характер расширения, в частности коэффициент термического расширения, практически не меняется при замене РЗЭ, тогда как температуры фазовых полиморфных переходов или области стабильности фаз могут заметно различаться.

В работе проанализированы зависимости термических констант боросиликатов от изоморфных замещений в тетраэдрической и нететраэдрической позиции.

*Работа поддержана Российским Научным Фондом (проект № 22-13-00317). Исследования проведены в ресурсном центре «Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.*

[1] Krzhizhanovskaya M., Vereshchagin O., Kopylova Yu., Gorelova L., Pankin D., Yukhno V., Vlasenko N., Bocharov V., Britvin S. The structural origin and boundaries of thermal transitions in stillwellite-type  $LnBSiO_5$ . *Opt Mater*, 2024, 147, 114651.

[2] Kuznetsov A., Jamous A., Svetlichnyi V., Volkov S., Korolkov I., Kokh K., Gorelova L., Krzhizhanovskaya M., Aksenov S., Kokh A. *Cryst Eng Comm*, 2023, 25, 2914–2924.

# ТЕРМОРЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ФЛОГОПИТОВ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕ ФТОРА

Кузнецова Г.А., Меньшиков А.И.

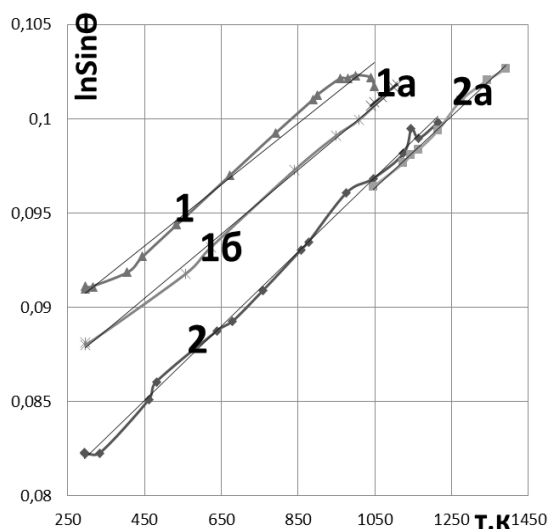
Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия,  
[kuznetsova46@mail.ru](mailto:kuznetsova46@mail.ru)

## THERMO-RADIOGRAPHIC STUDY OF STRUCTURAL CHANGES IN PHLOGOPITES WITH DIFFERENT FLUORINE CONTENT

Kuznetsova G.A., Menshikov A.I.

Irkutsk State University, 664003, Irkutsk, Russia, [kuznetsova46@mail.ru](mailto:kuznetsova46@mail.ru);

Методом высокотемпературной рентгеновской дифрактометрии (ДРОН-2.0, высокотемпературная установка УВД-2000), выполнено исследование термических изменений базальных параметров ряда монокристаллов природных флогопитов с различным содержанием фтора. Кристаллохимические формулы низкофтористого флогопита (кристалл 1) –  $M_{0,982}A_{3,075}T_4O_{10,223}(OH)_{1,700}F$ , высокофтористого (кристалл 2) –  $M_{1,112}A_{3,137}T_4O_{10,622}(OH)_{0,431}F_{0,947}$ , где М – межслоевые, А – октаэдрические, Т – тетраэдрические катионы [1]. Анализировалась зависимость  $l\text{nsin}\theta_{0012}=f(T)$ .



В интервале температур 950÷1050 К D в кристаллах происходит фазовый переход, сопровождающийся появлением на рентгенограммах отражений новой фазы (линии 1a и 2a) с меньшими базальными параметрами [2]. Изменение  $l\text{nsin}\theta_{0012}$  кристаллов 1 и 2 до фазового перехода практически линейно (линии 1 и 2). У низкофтористого флогопита отличие значений  $l\text{nsin}\theta_{0012}$  исходной (линия 1) и новой (линия 1a) фаз существенно, что облегчает процесс регистрации перехода. При охлаждении значения  $l\text{nsin}\theta_{0012}$  не возвращаются к исходным значениям и  $l\text{nsin}\theta_{0012}=f(T)$  новой фазы (линия 1b)

значительно ниже исходной. Температурный интервал двухфазного состояния монокристалла меньше 50 К. У кристалла высокофтористого флогопита отличие значений  $l\text{nsin}\theta_{0012}$  новой фазы (линия 2a) от исходной (линия 2) очень малы, в то же время более широк температурный интервал двухфазного состояния монокристалла (больше 100 К). Т.е. содержание фтора в структуре кристалла оказывает существенное влияние на величину изменений базальных параметров кристаллов флогопита при высокотемпературном фазовом переходе и быстроту перестройки структуры.

[1] Кузнецова Г.А., Феоктистова Л.П., Струк В.А., Лиопо В.А. *Вестник Гродненского гос. университета им. Янки Купалы*, 2013, 145(1), 10-17. [2] G.A. Kuznetsova, V.M. Kalikhman. *XIX International meeting on crystal chemistry, X-ray diffraction and spectroscopy of minerals, Apatity*, 2019, 90.

# ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПОЛИМОРФНЫЕ ПЕРЕХОДЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО АНАЛОГА МИНЕРАЛА ИНСИЗВАИТА PtBi<sub>2</sub>

Межуева А.А.<sup>1</sup>, Каримова О.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии  
РАН, Москва, Россия; ann\_mezhueva@mail.ru, oxana.karimova@gmail.com

## THE INFLUENCE OF VARIOUS FACTORS ON POLYMORPHIC TRANSFORMATION OF A SYNTHETIC ANALOGUE OF INSIZWAITE PtBi<sub>2</sub>

Mezhueva A. A.<sup>1</sup>, Karimova O. V.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian  
Academy of Science, Moscow, Russia; ann\_mezhueva@mail.ru, oxana.karimova@gmail.com

Как известно, в бинарной системе Pt-Bi существует 4 полиморфные модификации у соединения состава PtBi<sub>2</sub>. Однако в природных условиях известна только одна из них – кубическая среднетемпературная β-PtBi<sub>2</sub>, которой соответствует минерал инсизваит. Для выяснения влияния различных факторов на границы устойчивости кристаллической структуры инсизваита был получен его синтетический аналог и исследован комплексом методов, таких как РФА, СЭМ, ДТА и терморентгенография. Для оценки влияния примеси теллура на кристаллическую структуру и термические свойства инсизваита была также получена синтетическая фаза Pt(Bi,Te)<sub>2</sub>.

Синтез проводился с помощью метода «сухого» синтеза из простых элементов в вакуумированных ампулах из кварцевого стекла. Фазы отжигались в течении месяца при температуре 350°C (PtBi<sub>2</sub>) и 450°C (Pt(Bi,Te)<sub>2</sub>) с одним промежуточным перетиранием. Рентгенофазовый анализ полученных синтетических фаз подтвердил, что полученные в результате синтеза фазы идентифицируются как минерал инсизваит PtBi<sub>2</sub>. После этого были проведены термические исследования полученных фаз в инертной атмосфере (азот, вакуум) и окислительной атмосфере воздуха.

Установлено, что, во-первых, полиморфные превращения из β-PtBi<sub>2</sub> модификации в более высокотемпературные происходят только в инертной атмосфере, тогда как в окислительной обстановке мы наблюдаем другие преобразования: разложение и последующее окисление с образованием оксидных форм.

Во-вторых, изоморфная примесь теллура влияет на кристаллическую структуру инсизваита, ее перестройку и полиморфные превращения. Данные термических исследований свидетельствуют о том, что у синтетического аналога минерала инсизваита Pt(Bi,Te)<sub>2</sub> увеличивается температура полиморфного превращения кубической β-модификации в гексагональную γ-модификацию на 83°C, что расширяет поле стабильности кубической модификации. Температура солидус (ts) при вхождении примеси теллура в кристаллическую структуру кубической β-модификации увеличивается на 49°C – от 649.2°C у чистого PtBi<sub>2</sub> до 698.4°C у синтетической фазы Pt(Bi,Te)<sub>2</sub>.

*Благодарности*

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда (грант № 23-27-00470).

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ БОРОСИЛИКАТНЫХ И БОРОГЕРМАНАТНЫХ СТЕКОЛ

**Неволина Л.А. и Королева О.Н.**

Институт минералогии ЮУ ФНЦ МиГ УрО РАН, Миасс; nevolina@mineralogy.ru

## CRYSTALLIZATION OF BOROSILICATE AND BOROGERMANATE GLASSES

Nevolina L.A. and Koroleva O.N.

Institute of Mineralogy SU FRC MG UB RAS, Miass; nevolina@mineralogy.ru

Боросиликатные и борогерманатные стекла являются основой для перспективных материалов, область применения которых обусловлена совокупностью определенных физико-химических характеристик. Улучшение специальных свойств, таких как механические, оптические, химические и другие свойства, может быть достигнуто путем контролируемой кристаллизации стекла [1, 2]. Для понимания процесса кристаллизации необходимо иметь представление о структуре ближнего и среднего порядка в исходном стекле. В связи с этим, было проведено исследование борсодержащих стекол и их кристаллизационной способности [3] двух линеек составов:  $30\text{K}_2\text{O}\cdot x\text{B}_2\text{O}_3\cdot(70-x)\text{SiO}_2$  и  $30\text{K}_2\text{O}\cdot x\text{B}_2\text{O}_3\cdot(70-x)\text{GeO}_2$ , где  $10 \leq x \leq 60$  (мол.%). Сформованные стекла были подвергнуты разным режимам термической обработки. Образцы исходных стекол и полученной стеклокерамики были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (спектрометр iHR 320 Horiba Jobin Yvon). Идентификация кристаллической фазы проводилась по дифрактограммам, полученным на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000. Морфология и состав кристаллической фазы изучены с помощью электронной микроскопии (Jeol JSM-7001F), сопряженной с элементным анализатором (EDS Oxford INCA X-max 80).

После термической обработки при 500 °С выявлены признаки трансформации структурной сетки с образованием кристаллических  $\text{SiO}_2$  ( $\text{GeO}_2$ ) и бората калия. Наиболее устойчивыми к данным условиям термообработки являются стекла с соотношением  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2 = 2/5$  и  $5/2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{GeO}_2 = 4/3$ . Термическая обработка при 680 °С способствует образованию боратов, силикатов и боросиликатов калия в боросиликатной системе. Для борогерманатной системы характерна кристаллизация германатов и боратов калия. Выявлена корреляция между структурными особенностями стекол и продуктами их кристаллизации при изменении состава и условий термообработки.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-17-20005, <https://rscf.ru/project/22-17-20005/>.*

[1] Ojovan M.I., Petrov V.A., Yudintsev S.V. *Sustainability.*, 2021, 13(8).

[2] Sigaev V., et. al. *Glass Phys Chem.*, 2009, 35, 13-20.

[3] Nevolina L.A., Shtenberg M.V., Zherebtsov D.A., Koroleva O.N., *Ceram. Int.*, 2023, 49 (23, A), 37228-37237.

## НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ СИНТЕТИЧЕСКИХ АНАЛОГОВ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ФУМАРОЛЬНЫХ МИНЕРАЛОВ

Николаевич Г.В.<sup>1</sup>, Чаркин Д.О.<sup>1</sup>, Сийдра О.И.<sup>2</sup>, Назарчук Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
gleb.nikolaevich@chemistry.msu.ru;

<sup>2</sup> Институт наук о Земле СПбГУ, Санкт-Петербург, Россия

## A NEW APPROACH TO SYNTHESIS OF FUMAROLIC COPPER-CONTAINING MINERALS ANALOGUES

Nikolaevich G.V.<sup>1</sup>, Charkin D.O.<sup>1</sup>, Siidra O.I.<sup>2</sup>, Nazarchuk E.V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia;

<sup>2</sup> Institute of Earth Sciences, SPbSU, St. Petersburg, Russia

Фумарольные минералы меди вызывают значительный интерес. Благодаря присутствию магнитно-активных катионов меди (II) и структурному разнообразию их можно рассматривать как прототипы функциональных магнитных материалов. Как результат, они стали объектом систематических исследований, однако получение их в искусственных условиях до сих пор является нетривиальной синтетической задачей.

Нами предложен новый подход к синтезу медьсодержащих минералов и их аналогов, основанный на имитации фумарольных процессов газопереноса. Воздух, обогащённый парами воды и хлороводорода, поступает в длинный кварцевый реактор, нагреваемый в трубчатой печи. Внутри реактора находится фарфоровая лодочка, содержащая шихту (смесь  $\text{CuO}$ ,  $\text{CuSO}_4$ , сульфатов щелочных металлов и других допирующих добавок). В трещинных фумаролах, неглубоко под поверхностью земли, где фумарольные газы смешиваются с кислородом воздуха, наблюдается очень разнообразная минерализация [1]. Транспорт элементов осуществляется в газовой фазе: с хлороводородом и парами воды (рис. 1). Транспорт меди через газовую фазу во время синтеза подтверждается яркой характерной окраской пламени летучими соединениями меди.



Рис. 1. Кварцевый реактор с лодочкой и возгонами по направлению протекания потока воздуха

С помощью данного подхода удалось в искусственных условиях получить достаточно крупные друзы синтетических аналогов пийпита, федотовита, и вергасоваита [2]. Мы надеемся, что такой метод синтеза позволит получать в лаборатории многие другие минералы, их структурные аналоги и другие новые минералоподобные вещества для их дальнейшего исследования.

### Используемая литература:

[1] Pekov I.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Y. *Acta Cryst. B*, 2018, 74(6), 502–518.

[2] Nazarchuk E.V., Siidra O.I., Charkin D.O., Nikolaevich G.V. et al. *American Mineralogist*, 2024, 109(3), 471–481.

# ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ПРОЦЕССОВ НА ГРАНИЦЕ ДВОЙНИКОВ СРАСТАНИЯ

Пискунова Н.Н.

ИГ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар; piskunova@geo.komisc.ru

## DIRECT OBSERVATION OF ELEMENTARY PROCESSES AT THE SITE OF TWINS CONTACT

Piskunova N.N.

IG Komi SC UB RAS, Syktyvkar; piskunova@geo.komisc.ru

С помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) проведено экспериментальное моделирование одного из видов механического воздействия на поверхность кристалла в процессе роста – взаимного влияния двойников срастания (Рис. 1 и 2).

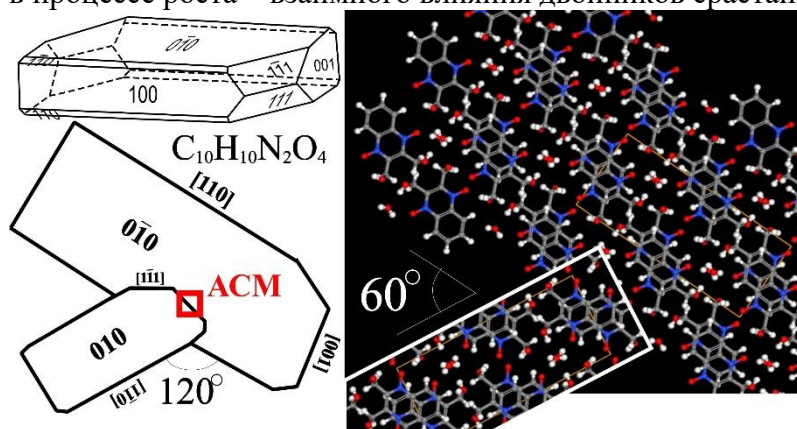


Рис. 1. Модельные двойники срастания, на границе которых проводилась АСМ-съемка (участок отмечен значком «АСМ»).

Fig.1. Model twins, which contact site AFM-scanning was carried out (the area is marked with the “АСМ” icon).

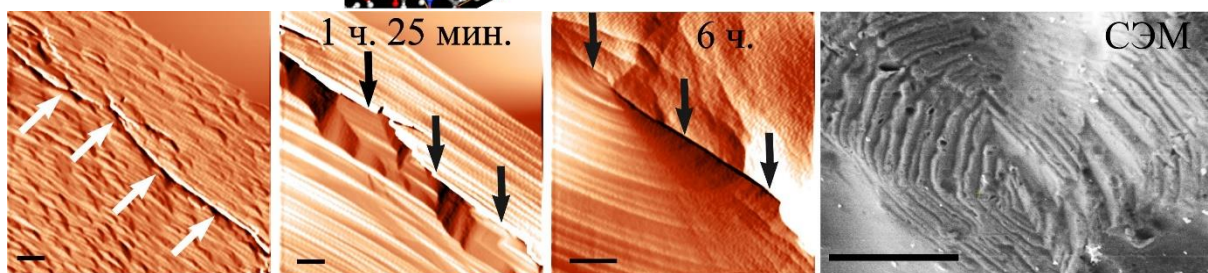


Рис. 2. Последовательные АСМ-снимки в области двойникового контакта (показан стрелками). Возникшая в месте контакта дислокационная спираль (визуально – полуспираль) аналогична двум полуспиральям, обнаруженным на золотине Кыввожского золотороссыпного поля [1] (последний снимок). Линейка 10 мкм.

Fig. 2. AFM images of the twin contact (shown by arrows) site. The dislocation spiral initiated on the contact site (a half-spiral visually) is similar to the half-spirals separated by a seam which found on the gold of the Kuvvozh placer field [1] (last image). Scale bar 10  $\mu\text{m}$ .

*Автор благодарит Сокерина М.Ю. и Глухова Ю.В. за любезно предоставленный образец золота и разрешение изучить его с помощью СЭМ.*

[1] Сокерин М. Ю., Глухов Ю. В., Макеев Б. А., Пархачева К. Г., Салдин В. А., Симакова Ю. С., Сокерина Н. В. ЗРМО, 2023, 152(1), 50–61.

# СТРУКТУРНАЯ ЭВОЛЮЦИЯ ГМЕЛИНИТА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Сереткин Ю.В.

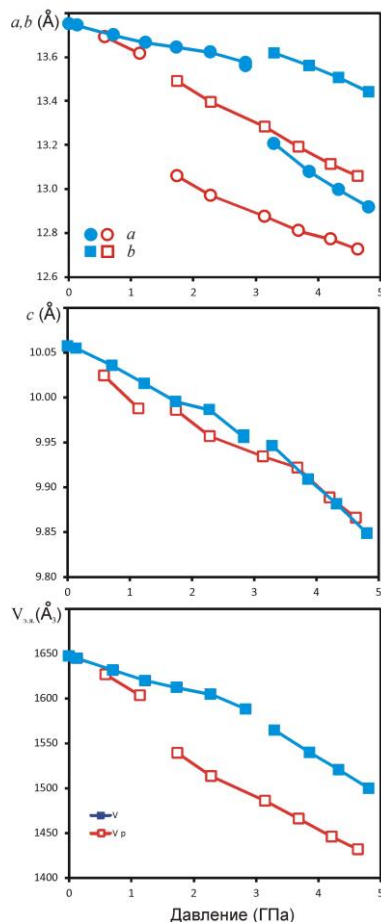
Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН; yuvs@igm.nsc.ru  
Новосибирский гос. университет

## STRUCTURAL EVOLUTION OF GMELINITE AT HIGH PRESSURE

Seryotkin Yu.V.

V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS; yuvs@igm.nsc.ru  
Novosibirsk State University

Цеолит гмелинит,  $\text{Na}_{1.39}\text{K}_{0.01}\text{Ca}_{0.21}(\text{H}_2\text{O})_{5.87}[\text{Al}_{1.82}\text{Si}_{4.18}\text{O}_{12}]$ , пространственная группа  $P6_3/mmc$ ,  $a = 13.75118(13)$ ,  $c = 10.05736(11)$  Å,  $V = 1647.00(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , изучен методом рентгеноструктурного анализа при нормальных условиях, а также при сжатии до 5 ГПа в проникающей (водосодержащей) и непроникающей (жидкий парафин) средах.



Параметры гексагональной э.я. гмелинита при сжатии в проникающей (■,●) и непроникающей (○,□) средах.

Parameters of gmelinite hexagonal unit cell under compression in penetrating (■,●) and non-penetrating (○,□) media.

до 5 ГПа в проникающей (водосодержащей) и непроникающей (жидкий парафин) средах.

Сжатие в водосодержащей среде сопровождается заселением двух исходно вакантных позиций  $\text{H}_2\text{O}$ . Первая из них, расположенная в центре 12-членного кольца и входящая в координационное окружение катиона, заселяется уже при 0.14 ГПа. Присутствие молекул  $\text{H}_2\text{O}$  во второй позиции, расположенной в центре двойного 6-членного кольца и не связанной с катионами, отмечено при 1.23 ГПа. В процессе индуцированной давлением гидратации содержание  $\text{H}_2\text{O}$  увеличивается примерно на одну молекулу на ф.е.

Выше 3-х ГПа в области постоянного состава гмелинит испытывает фазовый переход 1-го рода. Симметрия фазы высокого давления ромбическая, пр. группа  $Stct$ , объем элементарной ячейки удвоен. Переход сопровождается дифференциацией  $a$ - и  $b$ -параметров гексагональной субъячейки. Объем высокогидратированного гмелинита при фазовом переходе уменьшается слабо; среднее значение угла  $T-O-T$  даже несколько увеличивается из-за деформации 12-тичленных колец.

При сжатии в безводной среде гмелинит также испытывает переход, но при существенно меньшем давлении – 1.75 ГПа. Переход сопровождается сжатием вдоль  $a$ -оси псевдогексагональной ячейки; среднее значение угла  $T-O-T$  при переходе уменьшается на  $2.5^\circ$ .

Обсуждаются особенности структурной эволюции в зависимости от состава сжимающей среды.

Работа поддержана программой «Приоритет-2030» НГУ.



## СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПЛАВНЫХ СТЕКОЛ В ПРОДУКТАХ МОДЕЛИРОВАНИЯ УДАРНОГО ПРОЦЕССА

Уляшев В.В., Исаенко С.И., Шумилова Т.Г.

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, vvulashev@geo.komisc.ru

## SPECTROSCOPIC FEATURES OF MELTED GLASSES IN PRODUCTS OF IMPACT MODELING PROCESS

Ulyashev V.V., Isaenko S.I., Shumilova T.G.

Institute of Geology of Komi Scientific Center Ural Branch RAS, vvulashev@geo.komisc.ru

Во время импактного метаморфизма горные породы претерпевают необратимые изменения под воздействием экстремально высоких РТ условий, формируются расплавы, из которых в результате закалки образуются расплавные стекла. Их конечные геохимические и структурные характеристики зависят от состава исходной горной породы. Для выявления характера, условий и механизма фазовых трансформаций силикатных осадочных пород с высокой долей карбонатного вещества, а также известняков с глинистой и углеродистой компонентами, нами проведены экспериментальные работы по моделированию ударного процесса с использованием короткоимпульсного лазерного воздействия на породы мишени на примере глинистых известняком Карской астроблемы. Для идентификации фазового состава и структуры экспериментально полученных стекол использован метод спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия) с использованием конфокального рамановского спектрометра LabRam HR800 и сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом в ЦКП «Геонаука» (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар).

Синтезированные расплавные стекла характеризуются разным положением и структурой полос в КР спектрах, что указывает на разную степень полимеризации и неоднородность первичного вещества. Нами установлено, что стекла из карбонатно-глинистых пород характеризуются интенсивной асимметричной полосой  $980\text{ см}^{-1}$  (FWHM =  $250\text{ см}^{-1}$ ). Стекла из песчаника и алевролита имеет широкую полосу  $450\text{ см}^{-1}$  (FWHM =  $200\text{ см}^{-1}$ ) с плечом со стороны малых волновых чисел –  $435\text{ см}^{-1}$ , что соответствует  $\delta$  (Si-O-Si) связям полимеризованной структуры. В отличие от силикатных стекол, производимых в промышленности при нормальном давлении, спектры КР полученных кварцевых стекол характеризуются отсутствием полос около  $490$  и  $600\text{ см}^{-1}$ , относящихся к трех- и четырехчленным кольцам тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Эти особенности, вероятно, характеризуют существенно меньшие размеры структурированных областей в результате более низкой степени полимеризации, вызванной быстрым охлаждением ударного расплава.

Полученные результаты имеют важное значение при исследовании астроблем, продуктов ударного метаморфизма и для реконструкции природных ударных процессов, полученные экспериментальным путем стекла могут быть использованы как референтные для сравнения с природными объектами импактного преобразования.

*В работе использовано научное оборудование ЦКП «Геонаука». Работа выполнена в рамках темы НИР ГР № 122040600009-2.*

# ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВА, СТРУКТУРНОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ И МИКРОДЕФОРМАЦИИ УДАРНО-ПРЕОБРАЗОВАННОГО ТИТАНИТА КАРСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

Чебыкин Н.С.<sup>1</sup>, Замятин Д.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и геохимии им. акад. А.Н. Заварицкого УрО РАН;  
tchebykinnikolai@yandex.ru

Импактные (ударные) воздействия метеорита на породы мишени в пределах давлений 20 ГПа приводят к образованию в акцессорном минерале титаните ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) дислокаций, полос деформаций, механических двойников или гранулярного строения. Исследование титанитов Карской астроблемы показали различие степени их кристалличности, значительные вариации химического состава и проявление микроструктур деформаций [1,2]. Исследование природы нарушения периодичности решетки не проводилось. Определение механизмов и условий преобразований титанита актуально для разработки ударных термобарометров на основе титанита.

**Цель работы** – выявление взаимосвязи строения, химического состава, структурного разупорядочения и микродеформаций титанитов Карской астроблемы; установление особенностей, возникших в результате ударных воздействий.

BSE-изображения, EDS-, EBSD-, BC-карты получены на сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA LMS, оснащенный детекторами Oxford Instruments EDS X-max80 и EBSD Nordlys Nano. Химический состав определен с использованием электронно-зондового микроанализатора Cameca SX100. КР-спектры и КР-карты зарегистрированы на спектрометре Horiba LabRam HR800 Evolution.

Выделенные типы титанитов Карской астроблемы неоднородны по составу, закономерно различаются внутренним строением (трещины, признаки плавления, гранулы, редуцированная форма), степенью кристалличности (ширина КР-линии  $603 \text{ см}^{-1}$  от  $38$  до  $61 \text{ см}^{-1}$ ) и микродеформациями (микродвойники, планарные деформации). Выполнены оценки вкладов в нарушение кристаллической структуры титанита вследствие замещений в катионной подрешетке, радиационного автооблучения и ударного воздействия. Карты контраста полос электронно-дифракционных изображений Кикучи (BC-карты) сопоставлены с картами распределения параметров КР-спектров: BC-карты позволили визуализировать распределение нарушений структуры с локальностью от  $0.03 \text{ мкм}$ . Сделаны предположения о механизмах преобразования титанитов Карской астроблемы.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИГГ УрО РАН, темы № № 123011800012-9 в ЦКП “Геоаналитик” ИГГ УрО РАН.*

## **Список использованных источников**

- [1] Чебыкин Н. С., Замятин Д. А. Особенности спектров комбинационного рассеяния света ударно-преобразованных титанитов Карской астроблемы// Материалы XIII Всероссийской молодежной научной конференции «Минералы: строение, свойства, методы исследования». Екатеринбург: ИГГ УрО РАН, 2023. С. 297-299.
- [2] Чебыкин Н. С., Замятин Д. А. Изменение химического состава минерала титанита ( $\text{CaTiSiO}_5$ ) в условиях высоких ударных давлений (метеоритный кратер Кара, Урал) //XXXII Зимняя школа по химии твердого тела. — Екатеринбург, 2023. – 2023. – С. 91-93.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННОГО  
АНАЛОГА БУССЕНГОТИТА  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Шевелева Р.М.<sup>1</sup>, Житова Е.С.<sup>1,2</sup>, Туровский К.А.<sup>1</sup>, Золотарев А.А. мл.<sup>1</sup>, Авдонцева  
М.С.<sup>1</sup>, Кржижановская М.Г.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет; rezedamarovna@inbox.ru

<sup>2</sup> Институт вулканологии и сейсмологии ДВО РАН; zhitova\_es@mail.ru

THERMAL EXPANSION AND TRANSFORMATION OF ANTHROPOGENIC  
ANALOGUE OF BOUSSINGAULTITE  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Sheveleva R.M.<sup>1</sup>, Zhitova E.S.<sup>1,2</sup>, Turovsky K.A.<sup>1</sup>, Zolotarev A.A. Jr.<sup>1</sup>, Avdontceva M.S.<sup>1</sup>,  
Krzhizhanovskaya M.G.<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Saint Petersburg State University; rezedamarovna@inbox.ru

<sup>2</sup> Institute of Volcanology and Seismology, FEB RAS; zhitova\_es@mail.ru

Аммоний-содержащая техногенная фаза  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  из Челябинских угольных отвалов (ЧУБ) (аналог минерала буссенготита) была исследована методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа, электронной микроскопии и порошковой терморентгенографии *in situ*. Эмпирически рассчитанная формула  $(\text{NH}_4)_{1.92}(\text{Mg}_{1.02}\text{Mn}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})_{\Sigma 1.04}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Данная фаза кристаллизуется в моноклинной сингонии, пр. гр.  $P2_1/a$ , параметры элементарной ячейки:  $a = 9.3183(4)$ ,  $b = 12.6070(4)$ ,  $c = 6.2054(3)$  Å,  $\beta = 107.115(5)^\circ$ ,  $V = 696.70(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Кристаллическая структура буссенготита состоит из изолированных тетраэдров  $\text{SO}_4$  и октаэдров  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ , образующих гофрированные псевдослои, объединяющиеся в трехмерную кристаллическую решетку с помощью водородных связей [1]. Свободные молекулы воды располагаются в «межслоевом» пространстве. Термическое расширение буссенготита анизотропно, коэффициенты теплового расширения представлены в Таблице.

Таблица. Значения коэффициентов тензора термического расширения,  $\times 10^6$  °C<sup>-1</sup>.

Table. Thermal tensor coefficients,  $\times 10^6$  °C<sup>-1</sup>.

| $T, ^\circ\text{C}$ | $\alpha_{11}$ | $\alpha_{22}$ | $\alpha_{33}$ | $\alpha_V$ |
|---------------------|---------------|---------------|---------------|------------|
| -123                | 52(2)         | 68(2)         | -89(3)        | 31(3)      |
| 60                  | 53(2)         | 67(2)         | 15(1)         | 136(3)     |

Наибольшее расширение происходит вдоль оси  $b$  в результате распрямления магниевосульфатных псевдослоев. При этом перпендикулярно слоистости происходит сжатие в интервале температур от -173 до -73 °C, а в интервале температур от 25 до 80 °C слабое расширение. По результатам порошковой терморентгенографии *in situ* были обнаружены следующие фазовые высокотемпературные преобразования: аналог буссенготита  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (25 – 90 °C) → рентгеноаморфная фаза (100 – 150 °C) → аналог ефремовита  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}_2(\text{SO}_4)_3$  (160-340 °C) →  $\text{MgSO}_4$  (340 – 700 °C).

Исследование выполнено в рамках гранта РФФ № 23-27-00147 с использованием оборудования РЦ «РДМИ» и «Геомодель» Научного парка СПбГУ.

[1] Maslen E.N., Ridout S.C., Watson K.J., Moore F.H. *Acta Crystallogr. C*, 1988, 44, 409–412.

ОБЪЁМНОЕ ОТРИЦАТЕЛЬНОЕ ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ СУЛЬФАТОВ  
РЯДА  $Y_2(SO_4)_3$ - $Eu_2(SO_4)_3$

Шорец О.Ю.<sup>1,2</sup>, Бубнова Р.С.<sup>1</sup> и Кржижановская М.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург, Россия;  
rimma\_bubnova@mail.ru

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург, Россия;  
olga\_frooze@rambler.ru

NEGATIVE THERMAL EXPANSION IN THE  $Y_2(SO_4)_3$ - $Eu_2(SO_4)_3$  SYSTEM

Shorets O.U.<sup>1,2</sup>, Bubnova R.S.<sup>1</sup> and Krzhizhanovskaya M.G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Silicate Chemistry of the Russian Academy of Sciences, St. Petersburg;  
rimma\_bubnova@mail.ru

<sup>2</sup> Institute of Earth Science, St. Petersburg State University, St. Petersburg;  
olga\_frooze@rambler.ru

Материалы с низким термическим расширением применяются повсеместно, особенно если их использование предполагает изменение температуры в каком-либо интервале [1, 2]. В связи с этим впервые синтезированы пять образцов гомогенных двойных сульфатов:  $(Y_{1-x}Eu_x)_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ :  $x = 0.17, 0.33, 0.5, 0.66$  и изучено их термическое расширение. Все образцы нагревали до  $740\text{ }^\circ\text{C}$ , затем охлаждали до комнатной температуры и полученные сульфаты повторно терморентгенографировали. При первом нагревании все образцы имеют подобную картину фазовых превращений: при комнатной температуре и до  $150\text{ }^\circ\text{C}$  существовал водный сульфат и уже при температурах выше  $170\text{ }^\circ\text{C}$  и до  $740\text{ }^\circ\text{C}$  мы наблюдаем безводный сульфат, дифракционная картина которого соответствует безводной ромбической фазе  $Y_2(SO_4)_3$ . На рисунке приведены графики изменения объема элементарной ячейки ромбических твердых растворов двойных сульфатов и чистого  $Y_2(SO_4)_3$ .

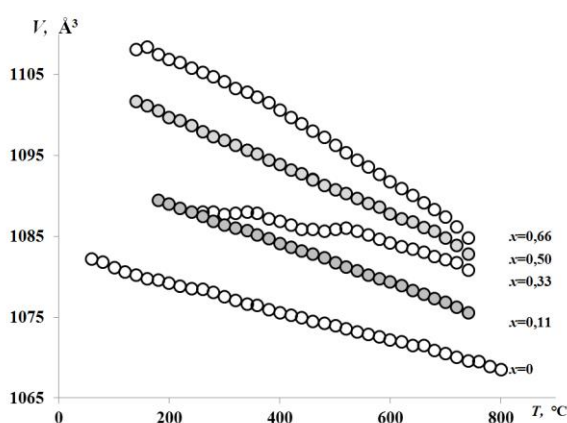


Рис. Температурные зависимости объема элементарной ячейки твердых растворов в системе  $Y_2(SO_4)_3$ - $Eu_2(SO_4)_3$

Fig. Temperature dependences of unit cell volume of solid solutions in the  $Y_2(SO_4)_3$ - $Eu_2(SO_4)_3$  system

Экспериментальные данные показали, что ромбическая фаза проявляет отрицательное объемное термическое расширение, которое описывается в терминах покачивающихся полиэдров. Примечательно, что все двойные сульфаты проявляют отрицательное термическое расширение по всем трем независимым кристаллографическим направлениям во всем интервале температур.

*Авторы благодарны ресурсным центрам «Рентгенодифракционных методов исследований» СПбГУ. Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект №22-13-00317).*

[1] Mary, T. A., Evans, J. S. O., Vogt, T., Sleight, A. W. *Science*, 1996, 272, 90–92

[2] Dang P., Li G., Yun X., Zhang Q., Liu D., Lian H., Shang M., Lin J. *Light: Sci. Appl.*, 2021, 10, 29

*Теоретико-кристаллохимические подходы  
в современной минералогии / Theoretical  
crystal chemical approaches in modern  
mineralogy*

# STRUCTURAL, MECHANICAL AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF THAUMASITE FROM CLASSICAL ATOMISTIC SIMULATIONS

**Tararushkin E.V.<sup>1</sup> and Kalinichev A.G.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> HSE University, Moscow, Russia; evgeny.tararushkin@yandex.ru

<sup>2</sup> Laboratoire SUBATECH (UMR 6457 - IMT Atlantique, Nantes Université, CNRS/IN2P3), Nantes, France; kalinich@subatech.in2p3.fr

Thaumasite plays an important role in cement chemistry as the primary cause of sulfate corrosion in Portland cement at low temperatures of less than 15 °C [1]. This mineral forms a solid solution with ettringite which is usually present in cementitious materials, and it is an unusual mineral in that it contains silicon in 6-coordination with hydroxyl. Thaumasite formation is preceded by the decomposition of C-S-H and the presence of dissolved sulfates and carbonates in the pore solution.

Chemically represented as  $\text{Ca}_3[\text{Si}(\text{OH})_6](\text{CO}_3)(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$  [1], thaumasite exhibits a columnar crystal structure comprised of stacked silicon hydroxide and calcium hydroxide polyhedra. The hydroxide columns are interconnected through a network of hydrogen bonds, facilitated by  $\text{H}_2\text{O}$  molecules, sulfate ions, and carbonate ions occupying the intercolumnar spaces within the crystal.

The ClayFF force field [2] has been originally developed for atomistic computer simulations of clay and cement materials. We have shown recently that the ClayFF force field, modified by the explicit inclusion of Metal-O-H angular bending terms into the parametrization, (ClayFF-MOH, [3]), not only reproduces accurately the crystallographic unit cell parameters of ettringite but at the same time, noticeably improves reproduction of the elastic properties of ettringite and its vibrational properties. Here we use the same ClayFF-MOH force field to study thaumasite by classical molecular dynamics simulations, including its structural and mechanical properties, the topology and dynamics of the intra-crystalline hydrogen-bonding network, and the vibrational spectra. The results are compared with a diverse set of available experimental data, including X-ray diffractometry, neutron scattering, IR and Raman spectroscopy, as well as earlier atomistic DFT calculations [4].

*This research was funded by the HSE Basic Research Program.*

[1] Köhler S., Heinz D., Urbonas L. *Cem. Concr. Res.*, 2006, 36, 697–706.

[2] Cygan R., Greathouse J., Kalinichev, A. *J. Phys. Chem. C*, 2021, 125, 17573–17589.

[3] Tararushkin E., Pisarev V., Kalinichev, A. *Cem. Concr. Res.*, 2022 156, 106759.

[4] Scholtzova E., Kuckova L., Kozisek J., Palkova H., Tunega D., *Cem. Concr. Res.*, 2014, 59, 66–72.

## ОСОБЕННОСТИ МОДУЛЯРНОЙ КРИСТАЛЛОХИМИИ СТРУКТУРНОГО СЕМЕЙСТВА КУРЧАТОВИТА $\text{CaMg}[\text{B}_2\text{O}_5]$

Аксенов С.М.<sup>1</sup>, Банару Д.А.<sup>1,2</sup>, Банару А.М.<sup>1,3</sup>, Антонов А.А.<sup>1</sup>, Ямнова Н.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup> ФИЦ Кольский научный центр РАН; aks.crys@gmail.com

<sup>2</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

<sup>3</sup> Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова

<sup>4</sup> Геологический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова РАН

Среди большого числа неорганических соединений с модулярными структурами [1], для которых характерна политипия, особое место занимают природные и синтетические бораты [2]. Так, среди пироборатов с общей формулой  $M^{2+}[\text{B}^{\Delta}_2\text{O}_5]$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Mg}, \text{Mn-Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ ) детальный тополого-симметричный анализ был выполнен для структур двух политипов  $\text{CaMg}[\text{B}_2\text{O}_5]$ : курчатовита и клинокурчатовита [3–5]; также политипный характер строения отмечался для минерала шимазакиита  $\text{Ca}_2[\text{B}_{2-x}\text{O}_{5-3x}(\text{OH})_{3x}]$  ( $x = 0\sim 0.06$ ) [6]. Неоднозначность представлений о модулярном строении и характере политипии семейства курчатовита побудило нас к повторному анализу структур данных пироборатов с использованием формализма OD-теории [7].

Кристаллические структуры курчатовита, клинокурчатовита и родственного  $\text{SrCd}[\text{B}_2\text{O}_5]$  [8] относятся к категории IV и образованы двумя типами неполярных OD-слоев: слой  $L_{2n+1}$  типа с симметрией  $P(1)2_1/c1$  состава  $\{\text{Mg}(\text{B}_2\text{O}_5)\}$  и слой  $L_{2n}$  типа с симметрией  $P(b)ct$  состава  $\{\text{Ca}\}$ . Данные слои имеют близкие трансляционные вектора **a** и **b** и, за исключением составов, близки к таковым, описанным ранее [4]. Симметрия всех возможных способов укладки слоев может быть описана единым OD-группоидом [4,7], а в соответствии с ZNF соотношением возможны два MDO-политипа:

– MDO1-политип получается в случае, когда винтовая ось  $2_1$ , параллельная с  $[- - 2_1]$ , и центр симметрии являются «активными» в  $L_{2n}$  слое, что полностью отвечает протоячейке с параметрами  $a^* = a_{\text{мон}}/2 \sim 6.2$ ,  $b^* = b_{\text{мон}} \sim 11.1$  и  $c^* = c_{\text{мон}} \sim 5.5 \text{ \AA}$ ,  $\beta \sim 102^\circ$  (пр. гр. –  $P2_1/c$ ). Кристаллические структуры клинокурчатовита и родственных синтетических фаз характеризуются удвоенным значением параметра  $a \sim 2(a + 2sc)$ .

– MDO2-политип получается в случае, когда плоскость скользящего отражения  $b [b - -]$  и винтовая ось  $2_1$ , параллельная с  $[- - 2_1]$ , являются «активными» в  $L_{2n}$  слое. К настоящему времени единственное соединение состава  $\text{SrCd}[\text{B}_2\text{O}_5]$  [33] с параметрами  $a = 12.677(4)$ ,  $b = 12.010(4) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.795(2) \text{ \AA}$  отвечает критериям MDO2-политипа.

Таким образом, кристаллические структуры курчатовита, клинокурчатовита и родственного  $\text{SrCd}[\text{B}_2\text{O}_5]$  полностью отвечают критериям политипов и не являются примером «модулярного полиморфизма».

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ №20-77-10065-П.*

[1] Aksenov S.M. et al. *J. Struct. Chem.*, 2023, 64, 1797–2028.

[2] Belokoneva E.L. *Cryst. Rev.*, 2005, 11, 151–198.

[3] Callegari A., Mazzi F., Tadini C. *Eur. J. Mineral.*, 2003, 15, 277–282.

[4] Belokoneva E.L., *Cryst. Rep.*, 2003, 48, 222–225.

[5] Pankova Y. et al. *Minerals*, 2018, 15, 332.

[6] Kusachi I. et al. *Mineral. Mag.* 2013, 77, 93–105.

[7] Aksenov S.M. et al. *Cryst. Rep.* (in press).

[8] Cao J. et al. *Inorg. Chim. Acta*, 2012, 392, 459–464.



# НОВАЯ СТАТИСТИКА РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПО СТРУКТУРНЫМ КЛАССАМ ЗОРКОГО

Банару А.М.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова; banaru@phys.chem.msu.ru

<sup>2</sup> Кольский научный центр РАН

## NEW STATISTICS OF THE DISTRIBUTION OF MOLECULAR CRYSTALS OVER ZORKII STRUCTURAL CLASSES

Banaru A.M.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Department of Chemistry, Lomonosov MSU; banaru@phys.chem.msu.ru

<sup>2</sup> Kola Science Center, RAS

Символ структурного класса (СК) был разработан Зорким и соавт. в конце 60-х гг. прошлого века [1], в основном, для удобства систематики молекулярных кристаллов и в дальнейшем использовался в научной работе многих соотечественников, а также освещалась в томе С Международных таблиц по кристаллографии. Символ СК состоит из пространственной группы, числа формульных единиц в элементарной ячейке ( $Z$ ) и, в скобках, точечных групп симметрии позиций, занятых формульными единицами. Если кристалл состоит из химически одинаковых молекул, т.е. гомомолекулярный, то в символе СК указываются орбиты, занятые центрами масс молекул. Например,  $P\bar{1}$ ,  $Z = 4(1; 1)$ , или, что то же самое,  $P\bar{1}$ ,  $Z = 4(1^2)$ .

С момента появления символа СК предпринималось несколько статистических исследований распределения органических кристаллов по СК на основании доступного массива структурных данных. Последнее исследование, предшествующее сделанному в рамках данной работы, было выполнено Bond в 2008 г. [2] по 173 497 структурам гомомолекулярных кристаллов, взятым из Кембриджского банка данных (CSD). В настоящей работе обсуждаются результаты недавнего анализа 408 826 аналогичных структур из CSD, некоторые из этих результатов представлены в [3].

В докладе обсуждаются заселенности отдельных семейств СК по Зоркому ("супергиганты", "гиганты", "большие", "малые", "редкие" и "монстры") структурами выборки, рассчитанные а) традиционным способом; б) с помощью кластерного анализа. Рассматриваются аппроксимации распределения структур по СК логарифмическим и Борелевским распределениями. Отдельное внимание уделено распределению структур наиболее заселенных СК по имплицитной иерархической глубине (сложности), под которой понимается наименьшее число межмолекулярных контактов, связывающих все молекулы в односвязный каркас.

*Работа поддержана грантом РФФ 22-13-00122.*

[1] Zorkii P.M., Bel'skii V.K., Lazareva S.G., Porai-Koshits M.A. P.P. *J. Struct. Chem.*, 1967, 8, 267–270.

[2] Bond A.D. *CrystEngComm*, 2008, 10, 411–415.

[3] Banaru A.M., Banaru D.A., Zasurskaya L.A., Aksenov S.M. *J. Struct. Chem.*, 2023, 64, 46–57.

# СОВРЕМЕННЫЕ ИНДЕКСЫ СЛОЖНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР И ОСОБЕННОСТИ ИХ КОРРЕЛЯЦИИ

Банару Д.А.<sup>1</sup>, Аксенов С.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН;  
banaru@geokhi.ru

<sup>2</sup> Кольский научный центр РАН; aks.crys@gmail.com

## MODERN INDICES OF THE CRYSTAL STRUCTURE COMPLEXITY AND THE CHARACTER OF THEIR CORRELATIONS

Banaru D.A.<sup>1</sup>, Aksenov S.M.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, RAS; banaru@geokhi.ru

<sup>2</sup> Kola Science Centre, RAS; aks.crys@gmail.com

В математической химии разработано довольно много индексов, описывающих сложность отдельных молекул, но весьма мало индексов, описывающих сложность периодических структур.

На примере минералов ртути нами были рассмотрены основные способы расчета индексов сложности кристаллических структур [1], используя подходы предложенные С.В. Кривовичевым [2], А.Р. Огановым [3], а также с помощью концепции имплицитной иерархической сложности [4]. Сравнение результатов произведено по выборке структур, депонированных в AMCSD. Расчеты Огановской сложности были выполнены с помощью приложения Fingerprints, а расчеты Кривовичевской и иерархической сложностей проводились в пакете программ ToposPro [5].

В результате анализа кристаллических структур минералов ртути [1] было установлено, что почти все пары индексов сложности (в разных вариациях) статистически достоверно ( $p < 0.05$ ) положительно либо отрицательно коррелированы. Так, зависимость Огановской квазиэнтропии от Кривовичевской сложности линейно аппроксимируется с высоким коэффициентом детерминации, в то время как иерархическая сложность зависит от Кривовичевской уже экспоненциально, но тоже с высоким коэффициентом детерминации. Также была рассчитана дискриминационная способность индексов по выборке структур. Наибольшей дискриминационной способностью среди рассмотренных индексов имеют Огановские степени порядка, а наименьшую – иерархическая сложность. В качестве вывода можно заключить, что все индексы могут быть использованы для оценки сложности любых серий кристаллических структур, но каждый имеет свои специфические преимущества.

Расчет Огановской сложности выполнен в рамках госзадания ГЕОХИ РАН. Расчеты разновидностей Кривовичевской и иерархической сложности выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант 20-77-10065-П).

[1] Banaru D.A., Aksenov S.M., Banaru A.M., Oganov A.R. *Z. Krist.*, 2024 (in press).

[2] Krivovichev S.V. et al. *Mineral. Mag.*, 2022, 86, 183–204.

[3] Oganov A.R., Valle M. *J. Chem. Phys.*, 2009, 130, 104504.

[4] Volkov S.N. et al. *Solid State Sci.*, 2024, 148, 107414.

[5] Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M. *Cryst. Growth Des.*, 2014, 14, 3576–3586.

# ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ ТВЕРДОСТИ И ТОПОЛОГИИ ПОЛОСТЕЙ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ МИНЕРАЛОВ

Кабанова Н.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Самарский государственный технический университет, ул. Молодогвардейская 244, 443100 Самара, Россия;

<sup>2</sup> Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики Кольского научного центра РАН, ул. Ферсмана 14, 184209, Апатиты, Россия; e-mail@weterrster@gmail.com

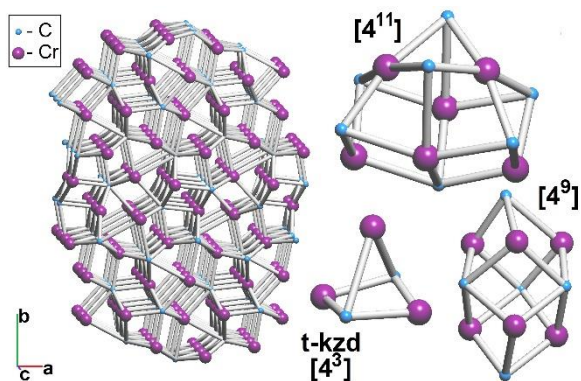
## STUDY OF THE RELATIONSHIP BETWEEN HARDNESS AND THE TOPOLOGY OF CAVITIES IN THE CRYSTALL STRUCTURE OF MINERALS

N. Kabanova<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Samara State Technical University, Molodogvardeyskaya Str. 244, Samara 443100, Russia;

<sup>2</sup> Laboratory of nature-like technologies and technosphere safety of the Arctic, Kola Science Centre RAS, Fersmana str. 14, 184209 Apatity, Russia; e-mail@weterrster@gmail.com

Твердость является важным свойством кристаллических веществ и в частности минералов, так как представляет один из видов внешнего проявления механической прочности химических связей и атомных группировок. Среди факторов, определяющих твердость кристаллических тел, выделяют ряд кристаллохимических характеристик: межатомные расстояния, валентность атомов, координационное число [1]. Топология



атомной сетки кристаллической структуры также имеет большое влияние на механические свойства кристаллов. В данной работе для анализа топологии полостей в кристаллических структурах минералов был применен метод тайлинга [2], хорошо зарекомендовавший себя при изучении и классификации полостей цеолитов (<http://www.iza-structure.org/databases/>), а также при генерации новых типов аллотропов углерода [3].

Рис. 1. Тайлинг для кристаллической структуры минерала тонгбаита.  
Fig. 1. Tiling for the crystal structure of the tongbaite mineral.

С помощью программы ToposPro [4] и ресурса <https://handbookofmineralogy.org/> была создана база данных включающая 20 минералов, обладающих максимальной твердостью по шкале Мооса и по Виккерсу.

| Название  | Формула  | Пр.гр.       | Твердость   |      | Топологические характеристики        |   | ICSD   |
|-----------|--|--------------|-------------|------|--------------------------------------|---|--------|
|           |  |              | шкала Мооса | VHN  | Тип сетки                            | Тайлинг   |        |
| Бахианит  | (Al <sub>4.76</sub> Fe <sub>0.24</sub> )(Sb <sub>2.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> )O <sub>16</sub> H <sub>2.2</sub> | C2/m         | 9           | 1605 | 3 <sup>5</sup> 6 <sup>4</sup> -c net | 14t-cor+4t-dmp+2t-kaa+2[4 <sup>3</sup> .6 <sup>3</sup> .8 <sup>3</sup> ]+[6 <sup>14</sup> ] | 14050  |
| Корунд    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | R $\bar{3}c$ | 9           | -    | cor                                  | t-kzd+9t-cor+[6 <sup>6</sup> ]  | 51687  |
| Муассинит | SiC  | P3m          | 9.5         | -    | cfд                                  | t-kaa+3t-hes+t-afi  | 156190 |

|                    |   |             |     |      |              |   |        |
|--------------------|---|-------------|-----|------|--------------|---|--------|
| <b>Хризоберилл</b> | $\text{Be}(\text{Al}_{1.99}\text{Fe}_{0.01})\text{O}_4$ | <i>Pmb</i>  | 8.5 | -    | $4^4 6^2 T8$ | $3t\text{-cor}+3t\text{-kah}+t\text{-cub}+t\text{-lau}+[4.6^5]$ | 194290 |
| <b>Эсколаит</b>    | $\text{Cr}_2\text{O}_3$                                 | $R\bar{3}c$ | 8   | 3200 | cor          | $t\text{-kzd}+9t\text{-cor}+[6^6]$                              | 117979 |
| <b>Тонгбаит</b>    | $\text{Cr}_3\text{C}_2$                                 | <i>Pnam</i> | 8.5 | 1885 | $5^3 78T3$   | $4t\text{-kzd}+[4^9]+[4^{11}]$                                  | 151477 |
| <b>Кашинит</b>     | $\text{Rh}_2\text{S}_3$                                 | <i>Pbcn</i> | -   | 1529 | alw          | $t\text{-kzd}+7t\text{-cor}+6t\text{-kah}$                      | 56882  |

Были рассчитаны тайлинги для каждой из структур минералов. Установлены общие типы тайлов. Анализ совокупностей тайлов (сочетаний пары тайлов, трех тайлов) позволил заключить, что решающую роль в обеспечении твердости минералов играют не самые маленькие тайлы ( $t\text{-kzd}$ ,  $t\text{-cor}$ ), а тайлы обладающие некоторым объемом, такие как  $[6^6]$ ,  $[6^{14}]$ ,  $[4.6^5]$ . Установленные взаимосвязи между типами полостей, заполняющих кристаллическое пространство, и механическими свойствами минералов лягут в основу новых подходов к решению проблемы синтеза новых функциональных материалов.

*Работа выполнена в рамках проекта Российского научного фонда № 22-13-00062*

[1] Поваренных А.С. Твердость минералов. Изд-во АН УССР. Киев. 1963. 304 с.

[2] Blatov V. A., Delgado-Friedrichs O., O’Keeffe M., Proserpio D.M., *Acta Crystallogr.*, 2007, A63, 418–425.

[3] Blatov V.A., Yang Ch., Tang D., Zeng Q., Golov A.A., Kabanov A.A. *npj Computational Materials*, 2021, 7.15

[4] Blatov V.A., Shevchenko A.P., Proserpio D.M., *Cryst. Growth Des.*, 2014, 7, 3576–3586.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОВОДИМОСТИ В $\text{Na}_6\text{M}_2(\text{CO}_3)_4\text{SO}_4$ ( $M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) СО СТРУКТУРОЙ ТИХИТА

**Морхова Е.А.<sup>1</sup>, Шиндров А.А.<sup>2</sup>, Кабанов А.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Самарский Государственный технический университет; eliztimofeeva@mail.ru

<sup>2</sup> Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

Поиск новых ионных проводников среди минералов является актуальной задачей. Особое внимание привлекают полианионные соединения, содержащие ионы щелочных и переходных металлов. Комбинация высокой проводимости и возможности регулирования потенциала окислительно-восстановительной пары переходного металла позволяет рассматривать данные соединения в качестве перспективных материалов для накопителей энергии. Ранее мы теоретически и экспериментально исследовали проводящие свойства в структуре  $\text{Na}_6\text{Mg}_2(\text{CO}_3)_4\text{SO}_4$  (пр. гр.: *Fd-3*) [1]. В настоящей работе мы расширили выборку, отобрав вещества со структурой тихита, имеющие в составе *d*-металлы. При помощи геометрико-топологического (ГТ) анализа в программе TorosPro, мы обнаружили возможность 3D диффузии натрия (Рис. 1). Далее для всех отобранных структур была рассчитана энергия миграции  $\text{Na}^+$  ( $E_m$ ) в рамках метода валентных усилий связи (ВУС) в программе softBV. Затем мы вычислили ионную проводимость, применив кинетическое Монте-Карло (КМС) моделирование (Табл. 1). Рассчитанные при помощи теории функционала плотности (ТФП) энергии образования катионных вакансий составили значения менее 1.6 эВ.

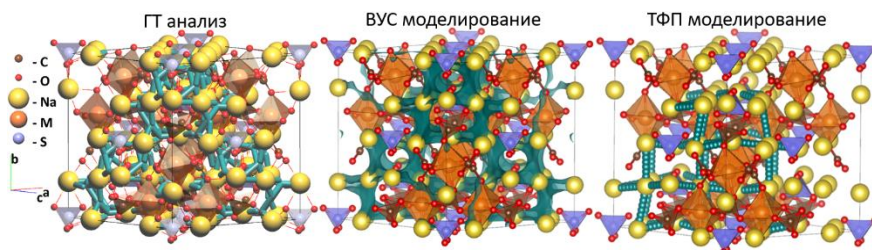


Рис.1. 3D карты миграции натрия в тикитах из ГТ, ВУС и ТФП моделирования (слева направо).

Табл. 1. Рассчитанная энергия миграции (метод ВУС), проводимость (метод КМС) и ширина запрещенной зоны  $E_g$  в тикитах.

| Структура  | ВУС: $E_m(\text{Na}^+)$ , эВ |      |      | КМС: $\sigma$ , См см <sup>-1</sup> | $E_g$ , эВ* |
|--|------------------------------|------|------|-------------------------------------|-------------|
|  | 1D                           | 2D   | 3D   |                                     |             |
| $\text{Na}_6\text{Mg}_2(\text{CO}_3)_4\text{SO}_4$ | 0.37                         | 0.37 | 0.37 | $2.6 \times 10^{-7}$                | 4.53        |
| $\text{Na}_6\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_4\text{SO}_4$ | 0.38                         | 0.38 | 0.38 | $7.2 \times 10^{-8}$                | 0.00        |
| $\text{Na}_6\text{Ni}_2(\text{CO}_3)_4\text{SO}_4$ | 0.44                         | 0.44 | 0.44 | $2.9 \times 10^{-8}$                | 3.25        |
| $\text{Na}_6\text{Mn}_2(\text{CO}_3)_4\text{SO}_4$ | 0.46                         | 0.46 | 0.46 | $1.3 \times 10^{-8}$                | 3.90        |
| $\text{Na}_6\text{Co}_2(\text{CO}_3)_4\text{SO}_4$ | 0.47                         | 0.47 | 0.47 | $1.7 \times 10^{-8}$                | 2.72        |

\* - данные взяты из <https://next-gen.materialsproject.org/>

Также в рамках ТФП моделирования изучены электродные потенциалы и степени изменения объёма структур, при (де)интеркаляции ионов натрия.

*Благодарности*

Теоретические исследования выполнены при поддержке Российского Научного Фонда (проект № 23-73-01067, <https://rscf.ru/project/23-73-01067/>).

[1] Shindrov A.A., Morkhova Ye.A. *Dalton Transactions*, 2024.

## СИММЕТРИЯ МОЛЕКУЛ В КУБИЧЕСКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ

**Сомов Н.В.<sup>1</sup>, Чупрунов Е.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Нижегородский государственный университет  
им. Н.И. Лобачевского; somov@phys.unn.ru

## SYMMETRY OF MOLECULES IN CUBIC ORGANIC AND ORGANOELEMENT CRYSTALS

**Somov N.V.<sup>1</sup>, Chuprunov E.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod; somov@phys.unn.ru

Одним из фундаментальных вопросов кристаллографии и кристаллохимии является вопрос об описании упаковки молекул в кристалл. Теоретическое решение этой задачи на основе квантово-механических подходов должно основываться на учете всех межатомных взаимодействий в реальном кристалле и является весьма трудоемким. В связи с этим, для молекулярных кристаллов представляет интерес продолжение развития теории плотных упаковок, которая при очевидной наглядности может давать полуколичественные результаты.

Основным положением теории плотных упаковок молекул в кристалле является максимальность коэффициента упаковки (минимальность потенциальной энергии взаимодействия) молекул определенной симметрии. Для этого в молекулярном кристалле помимо федоровской группы кристалла в целом необходимо знать точечную группу симметрии образующих его молекул. Информацию о симметрии молекул в принципе можно получить из координат атомов, которые содержатся в описании структур каждого банка структурных данных.

В настоящем докладе описывается разработанный нами алгоритм определения симметрии молекул по координатам атомов, которые приводятся, например, в Кембриджском Банке Структурных данных (КБСД) [1] в виде CIF-файла. Алгоритм позволяет выделять координаты атомов отдельных молекул (если это в принципе возможно), определять группы точечной симметрии каждой из составляющих данный кристалл молекулы и определять координаты центра масс каждой молекулы в элементарной ячейке, который совпадает с точкой пересечения всех элементов точечной симметрии молекулы. Предполагается, что соответствующая программа будет доступна в программном комплексе *PseudoSymmetry* [2].

В докладе приводятся также результаты исследования точечной симметрии молекул, образующих молекулярные кристаллы кубической сингонии, информация о которых приведена в КБСД. В частности, приводятся данные о преимущественном расположении молекул по нехарактеристическим орбитам соответствующих кубических пространственных групп.

*Работа была поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в рамках госзадания № FSWR-2023-0035.*

[1] Allen F. H. // *Acta Cryst. B.*, 2002. 58, 3(1), 380–388.

[2] Сомов Н.В., Чупрунов Е.В. // *Кристаллография.*, 2014, 59(1), 151–153.

*Органическая минералогия и  
биоминералогия / Organic mineralogy  
and biomineralogy*

## COMPARATIVE REVIEW OF ORGANIC AND INORGANIC TRACERS USED IN SOIL EROSION AND SEDIMENT FINGERPRINTING RESEARCH

**Abdulvahed Khaledi Darvishan<sup>1\*</sup>, Leila Gholami<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Associate Professor, Department of Watershed Management Engineering, Faculty of Natural Resources, Tarbiat Modares University, Noor, Iran

Corresponding author Email: a.khaledi@modares.ac.ir

<sup>2</sup>Associate Professor, Department of Watershed Management Engineering, Faculty of Natural Resources, Sari Agricultural Sciences and Natural Resources University, Sari, Iran

Soil is one of the most important natural resources and the main basis for life and food production in terrestrial ecosystems. The increase in population and the degradation of forests to have more agricultural lands and produce more food, especially in the last century, have led to an increase in the intensity of soil degradation. Studying and measuring soil erosion and identifying erosion hotspots are essential for the success of soil conservation measures. The use of different tracers based on the physical and chemical characteristics of soil and sediment are the newest methods for sediment source identification. In these methods, a characteristic of a specific tracer in different soils of a watershed and river sediments is measured and compared, and then the contribution of different sources or soils in erosion and sediment yield is determined using statistical models. In this regard, various physicochemical and biological properties of the soil such as grain size distribution, color, magnetic properties, mineralogical composition, heavy metals, stable isotopes and radionuclides (especially  $^{137}\text{Cs}$  and  $^{210}\text{Pb}_{\text{excess}}$ ), the ratios of nutrients and organic materials, n-alkanes and neutral lipid biomarkers and etc. are used as tracers to measure soil erosion or to identify and determine the contribution of sediment sources. The optimal conditions for using each of these tracers are dependent on many parameters especially the origin and nature of the tracer and the study goals. Generally, magnetic properties, some mineralogical composition as well as soil radionuclides are inorganic and affected by the parent rock and are especially important in young soils; while the ratios of nutrients and organic materials, n-alkanes and neutral lipid biomarkers are the signatures of the biological conditions of the soil surface and vegetation cover. Therefore, researchers usually select tracers according to the purpose of the study and based on the soil characteristics, the sediment sources to be identified and discriminated, as well as the costs of soil sampling and measuring the tracer in the laboratory.

**Key words:** Biotracers, Heavy metals, Magnetic tracers, Mineralogical composition, Radionuclides.



# ИЗМЕНЕНИЕ КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ГИДРОКСИАПАТИТА КОСТНОЙ ТКАНИ ПРИ СЕНИЛЬНОМ ОСТЕОПОРОЗЕ

**Бибко А.А.<sup>1</sup>, Бухарова О.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Томский государственный университет, пр. Ленина 36, г. Томск, Россия;  
bibko.geology@gmail.com

## CHANGES IN CRYSTALLOGRAPHIC CHARACTERISTICS OF HYDROXYAPATITE FROM BONE TISSUE IN SENILE OSTEOPOROSIS

**Bibko A.A.<sup>1</sup>, Bukharova O.V.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Tomsk State University, Lenin Ave. 36, Tomsk, Russia, bibko.geology@gmail.com

Костная ткань – физиогенный органоминеральный агрегат (необходимый для жизни организма). Состоит костная ткань преимущественно из белка коллагена и гидроксиапатита. Оба компонента костной ткани регулярно обновляются. Остеопороз – заболевание основным симптомом которого является повышенная хрупкость костей. Это заболевание возникает из-за нарушения в организме гормонального баланса и неправильной работы щитовидной железы. Из-за этого нарушается работа как остеобласт, так и остеокласт. Фармакологические исследования в этом направлении позволяют частично приостановить процесс. Несмотря на это, основным симптомом остеопороза (хрупкость костей остается).

Несмотря на неплохую изученность костной ткани, исследователи остеопороза, часто ограничиваются медико-фармацевтическими рамками и не коррелируют эти данные с микроструктурными характеристиками костной ткани, в частности, со структурными характеристиками гидроксиапатита. Именно поэтому необходим минералогический взгляд на проблему, чтобы точнее описать процессы минерализации костной ткани.

Чтобы спровоцировать естественный сенильный остеопороз была проведена овариоэктомия у шести крыс линии Вистар весом 200-250 г. Шесть крыс, которым не проводилась овариоэктомия использовались в качестве контрольной группы. Спустя 20 дней животные выводились из эксперимента и удалялись бедренные, большие берцовые и малые берцовые кости.

Извлеченные бедренные кости были проанализированы методами порошковой рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии. Размер кристаллитов рассчитывался по формуле Шеррера и сопоставлялся с размером в просвечивающем электронном микроскопе. В результате было выявлено, что при остеопорозе происходит увеличение параметров элементарной ячейки и увеличение параметров кристаллитов. Это может быть вызвано различными изоморфными замещениями в структуре гидроксиапатита.

*Исследования выполнены на оборудовании Томского регионального центра коллективного пользования Национального исследовательского Томского государственного университета. Центр поддержан Грантом Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации №. 075-15-2021-693 (№ 13.ЦКП.21.0012).*

ОСОБЕННОСТИ МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА СОЛОДИ И ОСОЛОДЕЛОЙ  
ЛУГОВО-КАШТАНОВОЙ ПОЧВЫ ЛИМАННЫХ ДЕПРЕССИЙ СЕВЕРНОГО  
ПРИКАСПИЯ.

**Варламов Е.Б.<sup>1</sup>, Лебедева М.П.<sup>1</sup>, Чурилин Н.А.<sup>1</sup>, Мусаэлян Р.Э.<sup>1</sup>, Колесников А.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФИЦ “Почвенный институт им. В.В. Докучаева”, Россия, 119017, Москва, Пыжжевский пер, 7, стр. 2, e-mail: evgheni968@rambler.ru.

<sup>2</sup>Институт лесоведения РАН, Россия, 185910, Московская обл., с. Успенское, ул. Советская, д. 21.

FEATURES OF THE MINERALOGICAL COMPOSITION OF SOLOD AND SOLOD  
MEADON-CHESTNUT SOIL, THE CASE OF SOILS OF LIMAN DEPRESSION  
NORTHERN CASPIAN REGION.

Varlamov E. B.<sup>1</sup>, Lebedeva M. P.<sup>1</sup>, Churilin N. A.<sup>1</sup>, Musaelyan R. E.<sup>1</sup>, Kolesnikov A. V.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Federal Research Centre “V.V. Dokuchaev Soil Science Institute”, 7 Bld. 2 Pyzhevskiy per., Moscow 119017, Russian Federation; e-mail: evgheni968@rambler.ru.

<sup>2</sup> Institute of Forest Science, Russian Academy of Sciences, 21 Sovetskaya, Uspenskoe, Moscow region 143030, Russian Federation.

Структура почвенного покрова территории глинистой полупустыни Северного Прикаспия более разнообразна и помимо трехчленного почвенного комплекса представлена своеобразными почвенными образованиями солодями. Солоди формируются в постоянных для данной территории элементах рельефа - блюдцеобразных понижениях, которые относят к лиманам. Изучено два почвенных разреза в днище лимана - солодь и на его периферийной части осолодевшая лугово-каштановая почва. Формирование профиля солоди происходит в результате периодического увлажнения пресными водами и систематического затопления в период снеготаяния. Вторая почва находится в зоне транзита поверхностных внешних вод. Минералогическим анализом установлен однотипный качественный состав глинистых и кластогенных минералов. Глинистые минералы представлены иллитом, смектитом, смешанослойными иллит-смектитом, в сопровождении каолинита и хлорита. Кластогенные минералы представлены кварцем, слюдой, калиевым полевым шпатом и плагиоклазом, хлоритом. В профилях в осолодевших горизонтах накапливается кварц, полевые шпаты, в текстурных горизонтах снижается содержание кварца, полевых шпатов и увеличивается содержание слюд и хлорита. Распределение смектитовой фазы в профиле солоди выявляет отличие долевого соотношения пакетов иллит-смектита, в осолодевшей части профиля преобладают структуры с низким содержанием смектитовых пакетов, а в текстурных горизонтах возрастает доля с набухающим пакетом в смешанослойных минералах. Осолодевшая лугово-каштановая почва отличается более высоким содержанием смектитового компонента. В обеих почвах фиксируются лабильные минералы с признаками супердисперсности. Супердисперсное состояние лабильных минералов имеет разные причины. У солоди это связывается с действием слабоминерализованных вод на гидролиз почвенных минералов во влажные сезоны года, а также напряженный режим

внутрипочвенного выветривания *in situ*, а в осолоделой лугово-каштановой почве с прохождения стадии солонцеватых почв. Выявлены отличия и по смектитовой фазе, в осолоделых горизонтах солоди она представлена индивидуальным смектитом и смешанослойной фазой иллит-смектита, а у лугово-каштановой почвы смешанослойным иллит-смектитом.

## РАЗУПОРЯДОЧЕННЫЙ $sp^2$ - $sp^3$ УГЛЕРОД ПРОЯВЛЕНИЯ РУЧЕЙНОЕ, ПРИПОЛЯРНЫЙ УРАЛ

Голубев Е.А.<sup>1</sup>, Сокерин М.Ю.<sup>1</sup>, Исаенко С.И.<sup>1</sup>, Приходько А.С.<sup>2</sup> Кабачков Е.Н.<sup>3</sup>,

<sup>1</sup>Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, golubev@geo.komisc.ru

<sup>2</sup>МИЭТ, Зеленоград

<sup>3</sup>ИПХФ РАН, Черноголовка

Необычные углеродные включения в кварц-кальцит-доломитовых жилах в нижнесилурийских доломитах на р. Кожим (Приполярный Урал) впервые отметил В.В. Буканов [1]. По его описанию, углерод является некристаллическим, отвечает по структуре и свойствам переходной разности от антраксолита к графиту. Происхождение объяснялось экстракцией битума гидротермальными растворами из вмещающих пород и последующим переотложением в восстановительной среде. В данной работе представлены результаты детального комплексного структурно-химического изучения этого вещества.

Выделено два основных морфологических типа углеродного вещества (УВ): дисперсные мелкие частицы, гнезда и жилки, и макроразмерные выделения, преимущественно в виде сферолитов (капель) или их фрагментов (обломков) размером до 3 см [2]. Результаты рентгеновской дифрактометрии и КР спектроскопии типичны для разупорядоченного углерода с турбостратными пачками графеновых слоев размерами 10-15 нм. РФЭС показывает доминирование  $sp^2C=C$  связи невозмущенных молекул графена, а также около 15%  $sp^3C\equiv C$  связи и дополнительно разнообразные кислород-углеродные связи. С помощью STEM/EMD найдено две углеродные фазы – графитоподобная с  $D_{002}\sim 0.347$  нм и поликристаллическая алмазная. Изображения показывают, что основную часть вещества составляют пачки изогнутых графеновых слоев протяженностью около 15 нм. Внутри такой структуры присутствуют субмикронные округлые включения поликристаллической фазы, представленной наноалмазами размером 2–2.5 нм. Контакты фаз не имеют признаков взаимного влияния. Особенности микротекстуры (оптическая и электронная микроскопия) указывают на пироуглеродный механизм формирования вещества с критическим влиянием подложки на структурирование. Минеральные включения отсутствуют. Электропроводность высокая, превосходящая таковую антраксолитов и сравнимая с шунгитовой. Микроструктура глобулярная, с опалоподобным порядком расположения наноразмерных глобул.

Подобные необычные сочетания алмазоподобной и разупорядоченной графитоподобной углеродных фаз ранее связывались с астроблемами [3]. Однако, в нашем случае такое сочетание обнаружено в углеродном веществе глубинного происхождения, в окружении слабометаморфизованных пород, что затрудняет понимание механизма его

происхождения. В докладе будут рассмотрены генезис УВ из газово-жидкого флюида и вероятные механизмы формирования наноалмазной фазы.

[1] Буканов В.В. Горный хрусталь Приполярного Урала. Л.: Наука. 1974. 212 с.

[2] Сокерин М.Ю., Голубев Е.А., Уткин А.А., Сокерина Н.В. *Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН*. 2019, 4, 29–37

[2] Shumilova T.G. et al. *Acta Geologica Sinica* 2018, 92(6), 2179–2200.

## БИОГЕОХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ В ОРТШТЕЙНАХ ПОЧВ СРЕДНЕГО ПРЕДУРАЛЬЯ

**Горохова С.М.<sup>1</sup> и Горохов В.Ю.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ПГНИУ; gorohova.s@hotmail.com

<sup>2</sup> ИТХ УрО РАН; gorokhov\_v.yu@mail.ru

## BIOGEOCHEMICAL ACTIVE ELEMENTS IN CONCRETIONS IN SOILS OF THE MIDDLE CIS-URALS

Gorokhova S.M.<sup>1</sup> and Gorokhov V. Yu.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Perm State National Research University; e-mail@e-mail.ru

<sup>2</sup> Institute of technical Chemistry of Ural branch RAS; gorokhov\_v.yu@mail.ru

Формирование конкреций является элементарным почвообразовательным процессом. В почвах железо-марганцевые новообразования выступают в роли геохимического барьера, иммобилизируют тяжелые металлы. К настоящему времени единая теория формирования железо-марганцевых конкреций отсутствует. Экспериментальные данные о химическом составе и пространственном распределении химических элементов в теле ортштейнов позволят расширить представления о конкрециообразовании.

Объектом исследования была дерново-подзолистая постагрогенная тяжелосуглинистая почва (разрез 1-Ч-3), сформировавшаяся на элювиально-делювиальных отложениях (57° 82' 86" с.ш., 56° 51' 12" в.д.). Отбор ортштейнов выполнен методом мокрого просеивания через сито с диаметром ячеек 1 мм. Валовой химический состав определен методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Электронно-зондовый микроанализ проведен СЭМ/ЭДС-методом на растровом электронном микроскопе.

Содержание ортштейнов в дерново-подзолистой постагрогенной тяжелосуглинистой почве в горизонте АУра (2-29 см) составило 2,7% [1]. Валовое содержание Fe в конкрециях – 48034,1 мг/кг, Mn – 2686,6 мг/кг, Ni – 94,6 мг/кг, Cu – 74,9 мг/кг, Co – 376,9 мг/кг. Исследованные ортштейны обогащены биогеохимически активными элементами: Fe, Mn, Ni, Cu, Co относительно кларка литосферы по К.Н. Wedepohl [2], и почвы до извлечения конкреций. Наблюдается связь между порозностью ортштейнов и распределением в них Fe и Mn. В конкрециях без четкой локализации пор Fe и Mn распределены равномерно, их соотношение составило 1:0,1, соответственно. Напротив, в новообразованиях с пористым ядром марганец сконцентрирован в центральной части ортштейна, а железо – в оболочке [3].

Соотношение Fe : Mn = 1:0,7. И.В. Ковалев и соавторы [4] считают, что по мере роста размеров ортштейны уплотняются, ухудшая условия жизнедеятельности железоредуцирующих микроорганизмов. На элементном профиле шлифов ортштейна выявлены единичные пики Ti, V, Cr, Zn, Ni, Co, Ni, Cu.

[1] Горохова С.М., Васильев А.А. *АгроЭкоИнфо*, 2022, 1, 1–23.

[2] Wedepohl K.H. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 1995, 59(7), 1217–1232.

[3] Горохова С.М. [et al.] *АгроЭкоИнфо*, 2022, 3, 1–15.

[4] Ковалев И.В. [et al.] *Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение*, 2022, 4, 97–105.

## ОБРАЗОВАНИЕ СТРУВИТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГРИБОВ В ПРИРОДЕ И ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Зеленская М.С.<sup>1</sup>, Власов Д.Ю.<sup>1</sup>, Франк-Каменецкая О.В.<sup>2</sup>, Изатулина А.Р.<sup>2</sup> и Корольков Д.К.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> СПбГУ, биологический факультет, кафедра ботаники; marsz@yandex.ru, dmitry.vlasov@mail.ru

<sup>2</sup> СПбГУ, Институт Наук о Земле, кафедра кристаллографии; ofrank-kam@mail.ru, alina.izatulina@mail.ru, st117619@student.spbu.ru

## FORMATION OF STRUVITE UNDER THE INFLUENCE OF FUNGI IN NATURE AND EXPERIMENT

Zelenskaya M.S.<sup>1</sup>, Vlasov D.Yu.<sup>1</sup>, Frank-Kamenetskaya O.V.<sup>2</sup>, Izatulina A.R.<sup>2</sup> and Korolkov D.K.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> St. Petersburg State University, Faculty of Biology, Department of Botany; marsz@yandex.ru

<sup>2</sup> St. Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Department of Crystallography

Минерал струвит  $(\text{NH}_4)\text{Mg}(\text{PO}_4)6\text{H}_2\text{O}$  впервые был обнаружен в плодовом теле сапротрофного гриба-макромицета (*Auricularia mesenterica*) растущих на мертвых и живых стволах берез в Русско-Высоцком лесопарке (Ломоносовский муниципальный район, Ленинградская область) и в Павловском парке (ГМЗ «Павловск»). Кристаллы струвита размером от 10 до 30 мкм наблюдались в верхней части плодового тела под опушением (Рис. 1 а, б).

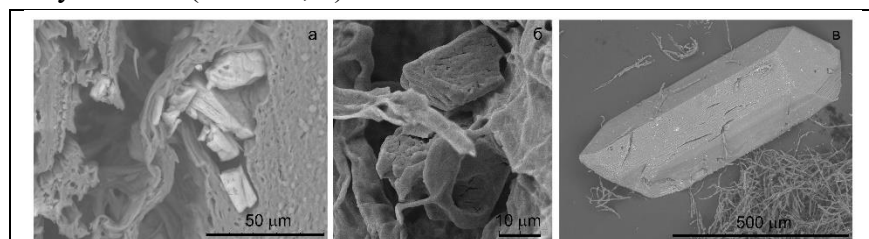


Рисунок 1. СЭМ изображения кристаллов струвита в плодовом теле *Auricularia mesenterica* (а, б) и образовавшихся под действием гриба *Cladosporium cladosporioides* в жидкой питательной среде В-41(в).

Figure 1. SEM images of struvite crystals in the fruiting body of *Auricularia mesenterica* (a, b) and formed under the action of the fungus *Cladosporium cladosporioides* in B-41 liquid nutrient medium (c).

Впервые струвит был получен под действием целого ряда грибов *Alternaria alternata*, *Alternaria chartarum*, *Epicoccum nigrum*, *Trichoderma viride*, *Aureobasidium pullulans*, *Cladosporium cladosporioides*, *Penicillium chrysogenum*, *Aspergillus nidulans*, *Aspergillus*

*ochraceus* в условиях эксперимента в жидкой питательной среде В-41. Морфология синтезированных кристаллов струвита подобна природной (Рис. 1в). Исследование фосфатной минерализации под действием почвенных грибов, в частности образование струвита, имеет большое значение в связи с возможностью использования микромицетов в биотехнологиях по очистке вод и территорий от органического загрязнения, а также от токсичных тяжелых металлов.

Работа проводилась при поддержке гранта РНФ (19-17-00141) на базе ресурсных центров СПбГУ (ММ, РДМИ, РМКТ).

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ ОКСАЛАТОВ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Изатулина А.Р., Корнеев А.В., Кузьмина М.А., Гуржий В.В., Франк-Каменецкая О.В.**

Санкт-Петербургский государственный университет, Институт наук о Земле, Кафедра кристаллографии; [alina.izatulina@mail.ru](mailto:alina.izatulina@mail.ru)

### CRYSTAL CHEMISTRY OF OXALATES OF DIVALENT METALS

Izatulina A.R., Korneev A.V., Kuz'mina M.A., Gurzhiy V.V., Frank-Kamenetskaya O.V.  
St. Petersburg State University, Institute of Earth Sciences, Department of Crystallography;

Оксалатные минералы содержат различные катионы: щелочные, щелочноземельные, переходные и редкоземельные элементы, образуются при контакте горных пород с различными источниками щавелевой кислоты, например, с лишайниками и бактериями. В настоящее время интерес к данной группе соединений вызван биотехнологиями, в которых используются оксалатпродуцирующие микроорганизмы, связывающие катионы в нерастворимые оксалаты с целью концентрирования ценных металлов или очистки объектов окружающей среды от загрязнения металлами. Данная работа посвящена исследованию кристаллохимии оксалатов Cu, Fe, Mg, Mn, Ni. В результате проведенной работы впервые исследованы методом монокристалльного рентгеноструктурного анализа кристаллы мулуита и глушинскита. Показано, что сложность получения кристаллов мулуита и расшифровки структуры связана с присутствием воды в дефектах медь-оксалатных цепочек, что приводит к переменному количеству воды и неустойчивости кристаллической структуры мулуита из-за процессов гидратации. Кристаллохимические исследования показали, что оксалаты группы гумбольдтина характеризуются различными типами симметрии, а именно: моноклиная  $\alpha$ -фаза (пр.гр. C2/c), разупорядоченная моноклиная OD-фаза (пр.гр. C2/c), характеризующаяся высокой степенью беспорядка и микронапряжениями в кристаллах моноклиная ODS-фаза (пр.гр. C2/c), ромбическая фаза (пр. гр. Fddd) и ромбическая  $\beta$ -фаза (пр.гр. Ccsm). Моноклиная упорядоченная  $\alpha$ -фаза (пр. гр. C2/c) получена для оксалатов марганца (аналог линдбергита) и железа (аналог гумбольдтина). Частично разупорядоченная моноклиная OD-фаза (пр. гр. C2/c) получена в оксалатах железа, никеля (аналог андрейбулахита). Кристаллическая структура этой фазы отличается от  $\alpha$ -фазы смещением части металл-оксалатных цепочек вдоль направления  $b$  на 0.5, что приводит к разупорядочению структуры и изменению параметров элементарной ячейки, приближая структуру к ромбической. Степень разупорядочения характеризуется долей смещённых цепочек. Ромбическая  $\beta$ -фаза (пр. гр. Fddd) характерна для оксалата магния (аналог глушинскита). Полученные в работе результаты расширяют наши представления о кристаллохимии и кристаллогенезисе оксалатных биоминералов и могут найти применение в усовершенствовании биотехнологий, связанных с образованием нерастворимых оксалатов под действием микроорганизмов.

Исследования проведены с использованием оборудования Ресурсного Центра СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования»

## ГОМОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ И ГЕТЕРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ДИСКРЕТНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ В ХИРАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ

Котельникова Е.Н., Крючкова Л.Ю. и Золотарев А.А. мл.

Санкт-Петербургский государственный университет, kotelnikova.45@mail.ru

## HOMOMOLECULAR AND HETEROMOLECULAR COMPOUNDS IN CHIRAL SYSTEMS OF ALIPHATIC AMINO ACIDS

Kotelnikova E.N., Kryuchkova L.Yu., and Zolotarev A.A. Jr.

Saint-Petersburg State University, kotelnikova.45@mail.ru

Согласно предложенной нами систематике (Kotelnikova et al., 2017; Isakov et al., 2020), дискретные соединения, формирующиеся в хиральных системах карбоновых кислот, можно разделить на две основные группы: гомомолекулярные соединения и гетеромолекулярные соединения. В свою очередь, каждая из этих групп подразделяется на эквимольярные (1:1) и неэквимольярные (1:N) дискретные соединения. *Гомомолекулярные* соединения образуются в системах, компоненты которых являются энантиомерами *одного вещества*. При этом эквимольярные (1:1) соединения весьма распространены. Прежде всего это относится к истинным рацематам, молекулы которых симметрично связаны. Например, система L и D энантиомеров валина (Isakov, 2020). Симметрично несвязанными молекулами характеризуются крипторацематы, или ложные конгломераты. Например, система L и D энантиомеров аллилглицина (Dalhus, Görbitz, 2000). Существенно реже формируются неэквимольярные (1:N) дискретные соединения, в их числе аномальные рацематы, или аномальные конгломераты. Например, система R и S энантиомеров яблочной кислоты (Kotelnikova et al., 2017).

*Гетеромолекулярные* соединения образуются в системах, компоненты которых являются энантиомерами *разных веществ*. К эквимольярным (1:1) соединениям этой группы относятся квазирацематы, сокристаллы, 1:1 комплексы. Наиболее изученными являются системы, компонентам которых присуща разная хиральность ( $S:R' = 1:1$ ). Например, системы L-валин — D-норвалин и L-лейцин — D-валин (Dalhus, Görbitz, 1999). Редким примером систем, компонентам которых присуща одинаковая хиральность ( $S:S' = 1:1$  или  $R:R' = 1:1$ ) является система L-яблочная кислота — L-винная кислота (Aakeröy, Cooke, 1996). К неэквимольярным (1:N) гетеромолекулярным дискретным соединениям в случае молекул разной хиральности ( $S:R' = 1:N$ ) относятся аномальные квазирацематы. У двух известных примеров таких соединений (Fredga, 1940, 1947) не была определена кристаллическая структура. В случае неэквимольярных соединений одинаковой хиральности ( $S:S' = 1:N$  или  $R:R' = 1:N$ ) историческое название отсутствует. Соединения такого типа установлены нами в трех системах L-валин — L-изолейцин (Isakov et al., 2016; Kotelnikova et al., 2017), L-валин — L-лейцин (Isakov et al., 2020; Kotelnikova et al., 2020) и L-лейцин — L-изолейцин (Kryuchkova et al., 2018).

Обсуждается, почему еще в трех изученных нами системах дискретные соединения не формируются. Это системы L-аланин — L-серин (Kotelnikova et al., 2020), L-глутаминовая кислота — L-аспарагиновая кислота (Sadovnichii et al., 2021) и L-глутаминовая кислота — D-аспарагиновая кислота (Kotelnikova et al., in press).



*Работа выполнена на оборудовании ресурсного центра "Рентгенодифракционные методы исследования» СПбГУ.*

СТАБИЛЬНЫЕ ИЗОТОПЫ СТРОНЦИЯ, УГЛЕРОДА И АЗОТА В КОСТНЫХ ТКАНЯХ ЛЮДЕЙ И ЖИВОТНЫХ ИЗ ПАМЯТНИКОВ ПОЗДНЕГО БРОНЗОВОГО – РАННЕГО ЖЕЛЕЗНОГО ВЕКОВ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО КРЫМА КАК ИНДИКАТОРЫ ИХ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ

**Кулькова М.А.<sup>1</sup>, Кульков А.М.<sup>1,2</sup> и Кашуба М.Т.<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup> РГПУ им.А.И.Герцена; kulkova@mail.ru

<sup>2</sup> СПбГУ РДМИ; aguacrystals@yandex.ru

ИИМК РАН; mirra-k@yandex.ru

THE STABLE ISOTOPES OF STRONTIUM, CARBON, NITROGENE IN THE HUMAN AND ANIMAL BONES FROM LATE BRONZE – EARLY IRON AGES OF NORTH-WESTERN CRIMEA AS INDICATORS OF THEIR LIFE STYLE

**Kulkova M.A.<sup>1</sup>, Kulkov M.A.<sup>2</sup> and Kashuba M.T.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Herzen State Pedagogical University; kulkova@mail.ru

<sup>2</sup> St Petersburg State University, RDMI; aguacrystals@yandex.ru

<sup>3</sup> Institute for the History of Material Culture RAS; mirra-k@yandex.ru

Применение геохимических и минералогических методов в исследовании археологических находок, а также геологического контекста, связанного с ними, является ценным инструментом при решении многих археологических задач в контексте биоминералогии. На территории Крымского полуострова на рубеже позднего бронзового – раннего железного веков происходят культурно-исторические процессы, на которые влияли миграции, имевшие место в ойкумене степного пояса Евразии. Разработка моделей проживания и мобильности может быть осуществлена на основе локальной геологии и особенностей питания древнего населения [1, 2] с использованием геохимических изотопных маркеров. Соотношение изотопов стронция  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в окружающей среде и живых организмах определяется, прежде всего, геологическими породами, влияющими на формирование тканей растений, животных, воды, которые употребляются человеком. Крымский полуостров в этой связи представляет собой интересный полигон для таких исследований, т.к. характеризуется разнообразной геологической ситуацией в пределах сравнительно небольшой территории. Полученные результаты по стронциевой изотопии в костях человека и животных с памятников Бай-Кият I и Долгий Бугор и сравнение их с геологическими особенностями пород, распространенных в разных частях Крыма, дают информацию о локальной мобильности людей и домашних животных. Это позволяет реконструировать особенности хозяйственной деятельности, связанной с пастушеством или отгонно-выпасной формой скотоводства. Использование анализа стабильных изотопов углерода и азота ( $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{15}\text{N}$ ) расширяет представление о жизнеобеспечении

доисторических популяций. На основании полученных данных были определены различные группы людей, характеризующиеся разной мобильностью: обитатели поселений, проживающие вблизи поселений пастухи и занимавшиеся отгонным скотоводством конные (?) пастухи. Были выявлены различия в питании разных групп населения. В рационе питания жителей поселений на основе изотопных маркеров были установлены такие продукты, как рыба, морепродукты, молоко, мясо. Впервые для памятников Северо-Западного Крыма выявлено употребление просо. Для «пастушеских» групп большую долю занимало мясо, молоко и растительная пища. Микротомографические исследования черепных костей и зубов человека из погребения 2 на поселении Бай-Кият I, показали патологии и заболевания (кариес, синусит), вызванные особенностями питания [3]. Моделирование, проведенное на основе данных по стабильным изотопам в костной ткани человека и животных, позволило выявить спецификацию хозяйственной деятельности разных групп населения на поселениях позднего бронзового – раннего железного веков, а также установить особенности питания человека и животных.

*Исследования были проведены при поддержке гранта РФФ, проект № 22-18-00065. Микротомографические исследования проводились в СПбГУ (АААА-А19-119091190094-6).*

- [1] Price, T.D.; Johnson, C.M.; Ezzo, J.A.; Burton, J.H.; Ericson, J.A. Residential mobility in the prehistoric Southwest United States. A preliminary study using strontium isotope analysis. *Journal of Arch. Sci.* 1994, 24, 315–330. doi:10.1006/jasc.1994.1031.
- [2] Bentley, R.A. Strontium Isotopes from the Earth to the Archaeological Skeleton: A Review. *Journal of Archaeological Method and Theory.* 2006, 13(3). doi: 10.1007/s10816-006-9009-x.
- [3] Zubova, A.V.; Kulkov, A.M.; Kulkova, M.A.; Moiseyev, V.G.; Kashuba, M.T.; Potrakhov, N.N.; Bessonov, V.B.; Kozhukhovskaya, Y.V. Chronic Maxillary Sinusitis in Ancient Populations: X-Ray Computed Microtomography Data. *Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences.* 2023, 141–152. doi: 10.1007/978-3-031-40470-2\_8.

## ДВА ТИПА ФРАМБОИДАЛЬНЫХ ПИРИТОВ В ПОРОДАХ РОССЫПИ «МОСКОВКА» (ЮЖНЫЙ УРАЛ)

**Леонова Л.В.<sup>1</sup>, Азовскова О.Б.<sup>1</sup>, Сорока Е.И.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт геологии и геохимии УрО РАН, Екатеринбург, e-mail: lvleonova@yandex.ru

## TWO TYPES OF FRAMBOIDAL PYRITES IN ROCKS OF THE PLACER DEPOSIT “MOSKOVKA” (SOUTHERN URALS)

**Leonova L.V.<sup>1</sup>, Azovskova O.B.<sup>1</sup> and Soroka E.I.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institute of Geology and Geochemistry UB RAS, Ekaterinburg; lvleonova@yandex.ru

Интересные фрамбоидальные образования состава  $\text{FeS}_2$  без микропримесей (рис. 1а) были впервые обнаружены нами в кварц-сульфидном «желваке» в озерно-аллювиальных и прибрежно-морских (?) отложениях нижнего мела россыпного месторождения Московка (Южный Урал). По результатам детального изучения фрамбоидов месторождения методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДС) установлены образования, которые можно условно отнести к двум морфотипам. На (рис. 1а) представлены фрамбоиды 1 типа (впервые обнаруженные). Их состав  $\text{FeS}_2$  без элементов-микропримесей, как и в пиритах (марказитах) вмещающей породы (рис 1б, указаны стрелками). Иногда они встречаются рядом с фрамбоидальными пиритами 2 типа (рис. 1б, вверху). Возможно их одновременное образование. 2 тип фрамбоидов примечателен тем, что матрикс  $\text{FeS}_2$  с кристаллитами может быть замещен полисульфидами Fe, Ni, Co, As (рис. 1в). Морфологическое отличие фрамбоидов двух типов можно объяснить разными штаммами бактерий, способных отлагать  $\text{FeS}_2$ . Механизмы осаждения вещества у них также могут быть различными. У бактерий, формирующих типичные фрамбоиды, внеклеточные биополимеры, в субстрате которых растут кристаллиты  $\text{FeS}_2$ , способны замещаться широким спектром элементов и соединений. У фрамбоидов 1 типа предполагается отложение способом хелатации (образование циклических комплексных соединений), хотя это требует дальнейшего изучения.

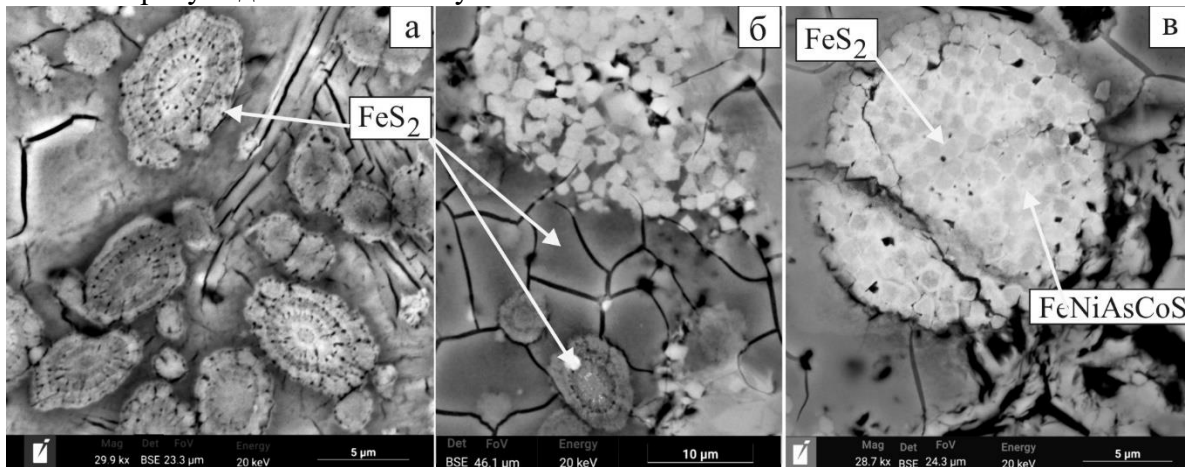


Рис. 1. Фрамбоидальные образования в кварц-сульфидном «желваке» из осадочных отложений нижнего мела россыпи Московка: а – фрамбоиды 1 типа; б – фрамбоиды 2-х типов (вверху скопление фрамбоидов 2 типа, внизу стрелка - фрамбоиды 1 типа, вторая стрелка - вмещающий пирит); в – фрамбоиды 2 типа

# ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ МЕЛОВЫХ ИСКОПАЕМЫХ СМОЛ ЗАКАВКАЗЬЯ

**Мартиросян О.В.**

Геологический институт РАН, mov@ginras.ru

Закавказье является одним из крупных географически обособленных смолоносных регионов на границе Восточной Европы и Юго-Западной Азии. Ранее найденные в этом регионе ископаемые смолы были описаны под названием «копал» или «копалит» [1]. Несмотря на то, что работами предшествующих исследователей достаточно полно был выяснен вопрос о геологическом строении местности, где обнаружены находки ископаемых смол и условия их залегания, на данный момент принадлежность ископаемых смол к той или иной разновидности изучена недостаточно.

Чтобы показать, насколько правомерно употребление термина «копал» к смолам Закавказья в нашей работе проведено изучение ископаемых смол данного региона методом инфракрасной спектроскопии (ИКС) с целью определения различий в их молекулярном составе. Этот метод наиболее востребован для их точной диагностики.

Были изучены ископаемые смолы из проявлений Коти (Шаваршван, Армения), Ани (Верхний Аджакенд, Нагорный Карабах) и Айтаг (Горчу, Лачинский район, Нагорный Карабах), а также копал из Колумбии.

Полученные нами данные ИКС, подтверждают точку зрения С.С. Савкевича [2] о наличии в проявлении Айтаг (Горчу) ископаемой смолы – аналога румэнита (из семейства янтареподобных), обладающей высоким утилитарным потенциалом. Вместе с тем, это не единственный вид ископаемой смолы, который был обнаружен в данных проявлениях. Нами установлено, что смолы из Айтаг (Горчу), Ани (Аджакенд) и Коти (Шаваршван) также представлены хрупкими разновидностями из семейства ретинитоподобных смол – ретинитом, а последние два еще – валховитом. Таким образом изученные образцы не могут быть отнесены к копалам.

Показано, что ретинит, валховит и румэнит имеют гораздо больший ареал распространения, чем считалось до настоящего времени, и могут находиться совместно, что обусловлено различиями геохимической эволюции этих смол на стадии диагенеза.

В целом Закавказская смолоносная провинция является достаточно перспективным регионом для обнаружения крупных скоплений смол. Поскольку в данном регионе содержится несколько видов сырья, то промышленной оценке смолоносности должна предшествовать работа по диагностике сырья, которая позволит получить важную информацию о возможности их полноценного использования в различных отраслях хозяйства.

## Список литературы

- [1] Богачев В.В. Копал в Азербайджане. *Изв. Азерб. ф-ла АН СССР*. 1936, 2(1), 17–22.
- [2] Савкевич С.С. Новое в минералогическом изучении янтаря и некоторых других ископаемых смол. *Самоцветы*. Л.: Наука, 1980. 17–28.

## ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫЕ ХОЛЕЛИТЫ

**Машина Е.В.**

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, *mashina@geo.komisc.ru*

В поле охвата исследования биоминералогии входят не только истинно природные минералы, но и образующиеся в организме человека в составе различных патогенных образований: ангиолитов (минерализация сосудов), кардиолитов (минеральные отложения в сердце), уролитов (мочевые камни), ринолитов (носовые камни), холелитов (желчные камни) и других [1]. Благодаря исследованию твердых патогенных агрегатов, можно получить необходимые сведения для анализа их патогенеза.

Целью работы явилось комплексное изучение состава и структуры кристаллических холелитов с использованием широкого комплекса методов используемых в минералогии. Объектами исследования послужили холелиты жителей Республики Коми. В ходе исследования применялись методы: рентгеноструктурный (Shimadzu XRD-6000), ИК-спектроскопия поглощения (ИнфраЛюм ФТ-02), термический (TGA/DSC 3+), масс-спектрометрия индуктивно-связанной плазмы (ИСП-МС, Elan-6100), атомно-эмиссионный (АЭС, Optima-4300 DV), химический (EA-1110). Сколы образцов изучены с помощью аналитического сканирующего электронного микроскопа VEGA3 TESCAN с энергодисперсионной приставкой X-Max.

Исследования методом рентгеноструктурного анализа, ИК-спектроскопии и термического анализа показали, что кристаллические холелиты сложены холестерином. В образцах холестерин имеет пластинчатый облик кристаллов, а также образует структуры в виде дендритов и сферолитов. Помимо холестерина, в некоторых холелитах могут присутствовать включения различных модификаций карбоната кальция: кальцит, ватерит, арагонит и фосфат кальция. Исследование образцов, содержащих карбонатную группу, показало, что арагонит и кальцит в виде игольчатых и таблитчатых кристаллов, наблюдаются в виде корки на кристаллическом холестерине. Состав минералов подтверждается послойным исследованием образцов рентгеноструктурным анализом. Для ватерита наблюдается неравномерное распределение минерала в объеме холестериновых холелитов. В его составе обнаружены примеси магния. Установлено, что фосфатные частицы локализованы в центральной части холелитов в виде образований глобулярной формы размером до 10 мкм. Микронзондовым анализом в частицах фосфата кальция, определены примеси магния. Атомное соотношение Са/Р составляет 1,63–1,54.

В результате проведенного химического анализа установлено, что содержания углерода и водорода холестериновых камней составляют 80–83% и 11–12% соответственно. Методами ИСП-МС, АЭС определено, что в целом для образцов основными элементами, содержания которых более  $10^{-4}$  масс.%, являлись (в порядке убывания): Са, Na, Mg, K, Fe, Mn, Cu, Ti, Zn, Sr, Ba, Pb, Al, Cr. В следовых количествах в холелитах присутствуют редкоземельные элементы, где кумуляция легких элементов значительно выше, чем тяжелых. Среди легких преобладают лантан и церий.

В холестериновых камнях микронзондовым анализом установлены различные микровключения: хлорид натрия (галит), сульфат бария (барит), хлорид калия (сильвин), карбонат кальция и магния (доломит), алюмосиликаты и оксиды железа.

Таким образом, в целом можно заключить, что кристаллические холелиты представляют собой высокоуглеродистые образования, основной состав которых сложен холестерином. Помимо холестерина в образцах встречены включения, представленные классами оксидов, хлоридов, сульфатов, силикатов, карбонатов и фосфатов.

[1] Кораго А.А. Введение в биоминерологию. Санкт-Петербург: «Недра». 1992. 279 с.

## УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЕ ВЕЩЕСТВО И БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ УЛЬТРАБАЗИТ-БАЗИТОВ АРИАДНЕНСКОГО МАССИВА (ПРИМОРЬЕ)

**Молчанов В.П.<sup>1</sup>, Иванников С.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток, Россия;  
vpmol@mail.ru

<sup>2</sup> Институт химии ДВО РАН г. Владивосток, Россия; fyajkfqn@mail.ru

## CARBONACEOUS MATTER AND PRECIOUS METALS OF ULTRABASITE-BASITES OF THE ARIADNE MASSIF (PRIMORYE)

Molchanov V.P.<sup>1</sup>, Ivannikov S.I.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Far Eastern geological Institute, Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation; vpmol@mail.ru

<sup>2</sup> Institute of Chemistry, Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences, Vladivostok, Russian Federation; fyajkfqn@mail.ru

Отличительной чертой ультраосновных и основных пород Ариадненского массива (Сихоте-Алинский орогенный пояс) является присутствие золото-платиновой минерализации, а также довольно высокая степень углеродизации (до 1 мас. %).

Для выяснения природы рудного вещества магматические породы прошли разделение флотационным методом. Установлено, что в пенном продукте значения  $\delta^{13}\text{C}$  меняются в пределах от -24.1 до -25.8 ‰, тогда как значения  $\delta^{13}\text{C}$  углерода камерного продукта, где концентрируются минералы благородных металлов, сдвинуты в сторону мантийного источника, характеризуясь низкими значениями  $\delta^{13}\text{C}$  (от -13.2 до -15.9 ‰). Полученные данные по изотопии углерода ультрабазит-базитов позволяет полагать, что в формировании сингенетичной им рудной минерализации участвовала по меньшей мере два изотопно-контрастных источника: флюиды мантийного происхождения и осадочные породы с органическими соединениями. Широкие вариации изменений изотопного состава углерода ( $\delta^{13}\text{C}$  от -13.2 до -25.8 ‰) отражают различный вклад биогенного углерода. Наиболее вероятным источником последнего были коровые породы, обогащенные органическим веществом, контаминированные в процессе становления Ариадненской интрузии.

К аналогичному выводу приводит изотопный анализ серы сульфидов ультраосновных пород, указывающий на мантийный источник (от 0.5 до -1.3 ‰), в то время как сульфиды ильменитовых габбро характеризуются изотопно-легкой серой (от -

3.0 до 3.7 ‰). Изотопное фракционирование, по-видимому, связано с сульфат - редукцией осадочных сульфатов и появлением сероводорода, участвовавшего в формировании рудного вещества.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 23-17-00093 (<https://rscf.ru/project/23-17-00093>).*

## МОРФОЛОГИЯ ПАТОГЕННЫХ ДЕНТАЛЬНЫХ МИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ОБРАЗОВАНИЙ

**Пихур О.Л.<sup>1</sup>, Плоткина Ю.В.<sup>2</sup>, Кульков А.М.<sup>3</sup> и Тишков Д.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Курский государственный медицинский университет, Курск, Россия; oruhk@mail.ru

<sup>2</sup> Институт геологии и геохронологии докембрия Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия; jplotkina@yandex.ru

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия; aguacrystal@yandex.ru

## MORPHOLOGY OF PATHOGENIC DENTAL MINERALISED FORMATIONS

**Pikhur O.L.<sup>1</sup>, Plotkina Yu.V.<sup>2</sup>, Kulkov A.M.<sup>3</sup> and Tishkov D.S.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Kursk State Medical University, Kursk, Russia; oruhk@mail.ru

<sup>2</sup> Institute of Precambrian geology and geochronology RAS, St.Petersburg, Russia; jplotkina@yandex.ru

<sup>3</sup> St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russia; aguacrystal@yandex.ru

В настоящее время данные, дающие представление о строении, составе и механизмах образования патогенных дентальных минерализованных образований недостаточны для полного раскрытия их этиопатогенеза.

Объектами исследования являлись дентальные минерализованные образования пациентов обоего пола в возрасте 25-79 лет с хроническим генерализованным парадонтизом, удаленные в ходе проведения профессиональной гигиены полости рта. Изучение морфологии образцов проводилось методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской компьютерной микротомографии. Размеры 9 образцов варьировали в пределах от 1.5x1.0x2.0 мм (min) до 14x2.6x2.0 мм (max). Окраска образований в пределах одного образца может быть одинаковой, а может изменяться в широком диапазоне от белого и желтого до темно-серого и темно-коричневого. В результате исследования выявлены следующие закономерности строения: 1) все образования демонстрировали гладкую однородную поверхность, контактную с зубом; 2) выявлена четкая слоистость с градицией плотности от максимальной в зоне прилегания к зубу до минимальной во внешней зоне соприкосновения с полостью рта; 3) внешняя зона образований характеризуется неоднородной рыхлой поверхностью. В образованиях присутствуют поры как

разделяющие слои, так и находящиеся внутри слоев. Наибольшее количество пор наблюдается во внешней зоне, а в зоне, контактной к зубу, они практически отсутствуют. Плотностные изменения связаны с обменными процессами между дентальными образованиями и ротовой жидкостью. Слой, контактный с зубом, имеет максимальную степень минерализации, а внешний слой, находившийся в стадии формирования, был максимально подвержен химическим и механическим воздействиям со стороны полости рта, поэтому имеет неоднородное строение.

Выявленные особенности морфологии патогенных дентальных минерализованных образований являются теоретической основой для разработки мер повышения эффективности профилактики и лечения пациентов с заболеваниями тканей пародонта.

Исследования выполнены при поддержке проекта СПбГУ АААА-А19-119091190094-6.

## ОСОБЕННОСТИ БИОМИНЕРАЛИЗАЦИИ В АКВАЛЬНЫХ И СУБАКВАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ С ЭКСТРЕМАЛЬНЫМИ УСЛОВИЯМИ

**Рейхард Л.Е.<sup>1</sup>, Козина Н.В.<sup>1</sup>, Новигатский А.Н.<sup>1</sup>, Сапожников Ф.В.<sup>1</sup>,  
Филиппов А.С.<sup>1</sup>, Рейхард А.Г.<sup>1</sup> и Боев А.Г.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт океанологии им. П.П. Ширшова РАН; mollusc@mail.ru

<sup>2</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН; boev@mail.ru

## THE FEATURES OF BIOMINERALIZATION IN AQUATIC AND SUBAQUATIC SYSTEMS UNDER EXTREME CONDITIONS

**Reykhard L.Ye.<sup>1</sup>, Kozina N.V.<sup>1</sup>, Novigatsky A.N.<sup>1</sup>, Sapozhnikov Ph.V.<sup>1</sup>, Filippov A.S.<sup>1</sup>,  
Reikhard A.G.<sup>1</sup>, and Boev A.G.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Shirshov Institute of Oceanology, Russian Academy of Sciences; mollusc@mail.ru

<sup>2</sup> Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences; akchatau@mail.ru

В ходе мультидисциплинарных исследований были изучены проявления биоминерализации в различных зонах аквальных и субаквальных систем с экстремальными условиями (отрицательными температурами, сероводородным заражением, высоким содержанием метана, гиперсоленостью). С применением традиционных и инновационных методов были детально исследованы: ледяной покров и верхний слой водной толщи приполюсного района Арктики; железо-марганцевые, карбонатные и фосфатные конкреции из различных районов Северного Ледовитого океана; донные отложения из глубоководных котловин Черного и Каспийского моря; водная толща, донные и прибрежные осадочные отложения Аральского моря. В результате комплексных микроскопических исследований были обнаружены, визуализированы и идентифицированы различные биоминеральные микрокомпоненты, включая микрофоссилии карбонатного и опалового состава, кристаллы и кристаллические



агрегаты барита, фрамбоидального пирита, магнезиального кальцита и вивианита, а также биоморфные образования с высоким содержанием железа, марганца и фосфора [1-3]. Анализ полученных данных позволяет предположить, что особые минеральные ассоциации, формирующиеся в экстремальных природных условиях и состоящие из определенных биоминералов, аутигенных минералов абиогенного происхождения и терригенных минералов, могут быть использованы в качестве индикаторов протекания таких глобальных процессов, как ледообразование, галогенез, конкрецееобразование и рудогенез.

*Авторы выражают благодарность за содействие на всех этапах исследований Писарева С.В., Шевченко В.П., Кравчишиной М.Д., Даре О.М., Ижицкому А.С.*

- [1] Kravchishina M.D., Lein A.Y., Savvichev A.S., Reykhard L.E., Dara O.M., Flint M.V. *Okeanologiya*, 2017, Vol.57, №1, 174-191.  
[2] Reykhard L., Sapozhnikov Ph., Izhitskiy A., Dara O., Boev A., Andrulionis N., Kozina N., Kalinina O., Reikhard A. *Acta Cryst.*, 2019, A75, e203.  
[3] Kozina N., Reykhard L., Dara O. *Minerals*, 2022, T.12, №1.

#### К ПРОБЛЕМЕ МОРФОЛОГИИ БАКТЕРИАЛЬНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ПРИ ОДНОМ ИЗ ВИДОВ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕЗИНТЕГРАЦИИ

**Романов Д.П.<sup>1</sup> (dprom@mail.ru), Мигунова А.В.<sup>2</sup>, Астапенко Э.П.<sup>3</sup>, Безрукова М.А.<sup>3</sup>,  
Петрова В.А.<sup>3</sup>, Хрипунов А.К.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии силикатов РАН им. И.В. Гребенщикова .

<sup>2</sup>Санкт Петербургский государственный университет (Каф. микробиологии)

<sup>3</sup>Институт высокомолекулярных соединений РАН, Курчатовский НЦ, Институт ядерной физики РАН им. Б.П. Константинова

Структура, свойства и применения бактериальной целлюлозы (БЦ) продолжают оставаться актуальными задачами согласно обзору [1].

В представленном сообщении биосинтез БЦ осуществлялся посредством кафедрального штамма *Komagataeibacter rhaeticus* ВКПМ В--30015 [2].

Очистка БЦ, мол. массу до и после дезинтеграции определяли в кадоксене согласно корреляционно лазерной спектроскопии [3].

В отличие от обычной кратковременной дезинтеграции (15 мин.) исследовалась морфология длительной дезинтеграции (часы, с идеей перспективного применения) при 15000 обор./ мин. ножей мощного блендера [4].

Применение рентгеновского метода (ДРОН 3М) показало, что после дезинтеграции исходной БЦ, в которой микрофибриллы ориентированы преимущественно по кристаллографической плоскости (-110), с различной продолжительностью наблюдается значительное изменение их дифрактограмм. Даже после двух часовой дезинтеграции (и далее), происходит резкое уменьшение интенсивностей всех рефлексов на дифрактограммах, а так же выравнивается соотношение интенсивностей рефлексов -110

(наиболее сильного у исходного БЦ) и 200, а также появление более четкого рефлекса 110. Интенсивность рефлекса 004 от перпендикулярной плоскости микрофибрилл не увеличивается.

Это свидетельствует как об изменении размера микрофибрилл в плоскости (-110) от ~ 10.5 нм у исходной пленки до ~ 15.5 нм., рассчитанная по формуле Шеррера по полуширине на полувысоте дифракционного пика. Т.е. происходит некоторое увеличение размеров микрофибриллярных комплексов. Примечательно, что в дезинтегрированных образцах не происходит увеличение ~5 –ти % аморфной фазы, которая имеется и в исходной БЦ.

[1] Girard V.D. Chausse J., Vermette P. Appl. Polymer Sci 2024, e55163/

[2] Хрипунув А.К. и др. Научно- Технические Ведомости СПб ГПУ. Физико-математич. науки. 2017, 10 (2), с. 45-57.

[3] Бартошевич С.Ф., и др. 1987. Препринт N 1354 Институт ядерной физики РАН

[4] Журавлева Н.М., Кизеветтер Д.В., Резник А.С., Смирнова Е.Г., Хрипунув А.К Научно-Технические Ведомости СПбПУ, Естест. и Инженер. науки 2018, т.24, N1, с. 75-86.

#### БИОГЕННОЕ ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЖЕЛЕЗОМАРГАНЦЕВЫХ КОРОК СРЕДИННО-АТЛАНТИЧЕСКОГО ХРЕБТА: ДОКАЗАТЕЛЬСТВО МЕТОДАМИ МАГНИТОМЕТРИИ

**Сергиенко Е.С.<sup>1</sup>, Тараховская Е.Р.<sup>1</sup>, Янсон С.Ю.<sup>1</sup>, Родинков О.В.<sup>1</sup>, Семенов В.Г.<sup>1</sup>,  
Козлов В.С.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова, Санкт-Петербург,  
Россия

#### BIOGENIC ORIGIN OF FERROMANGANESE CRUSTS OF THE MID-ATLANTIC RIDGE: EVIDENCE FROM MAGNETOMETRY METHODS

**Sergienko E.S.<sup>1</sup>, Tarakhovskaya E.R.<sup>1</sup>, Yanson S.Y.<sup>1</sup>, Rodinkov O.V.<sup>1</sup>, Semyonov V.G.<sup>1</sup>, Kozlov  
V.S.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Saint Petersburg State University, Saint Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Petersburg Nuclear Physics Institute named by В.Р. Konstantinov of National Research Centre  
«Kurchatov Institute», Saint Petersburg, Russia

Рифтовые долины срединно-океанических хребтов являются выражением оси спрединга в рельефе океанского дна: в срединных частях хребтов происходит новообразование океанической коры, они характеризуются высокими значениями теплового потока, повышенной сейсмичностью, интенсивным магматизмом и часто высокой гидротермальной активностью. Таким образом, там возникают уникальные условия для образования различных минеральных ассоциаций и биосообществ. Как

следствие, активно проходят процессы биоминерализации, в том числе с образованием магнитных железосодержащих минералов.

В работе исследованы и проанализированы структурные особенности, минеральный и химический состав, а также магнитные свойства железомарганцевых корок рифтовой зоны Срединно-Атлантического хребта. Образцы подняты с глубин около 2 км из района подводного вулкана Пюи де Фолль в ходе экспедиции научно-исследовательского судна «Профессор Логачев» АО «Полярная Морская Геологоразведочная Экспедиция». Уникальной отличительной особенностью изученных образцов является их относительно «молодой» с геологической точки зрения возраст. По различным оценкам он соответствует современному этапу активации гидротермальной деятельности и составляет первые тысячи лет. Образование железомарганцевых минералов в океане — уникальное природное явление планеты Земля. И несмотря на значительный накопленный объем данных, их генезис во многом остается неясным. Участие бактерий в формировании железомарганцевых минеральных ассоциаций является наиболее дискуссионным, поскольку образование металлов может происходить как хемогенным, так и биогенным способом. Традиционные для подобных задач методы исследования (газовая хроматография — масс-спектрометрия, ИК-спектрометрия) выявили характерные признаки содержания органического вещества в образце. Однако, не ответили на вопрос, какие именно организмы могли быть задействованы. Изучение магнитных свойств приводит к более определенному выводу: генезис исследуемых железомарганцевых образований может быть связан с деятельностью железопroduцирующих бактерий, а основным железосодержащим минералом является ферригидрит.

#### *Благодарности*

Работы выполнены с использованием оборудования ресурсных центров Научного парка СПбГУ: «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники»; «Нанотехнологии»; «Микроскопии и микроанализа»; «Рентгенодифракционные методы исследования», «Инновационные технологии композитных наноматериалов», «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Методы анализа состава вещества».

### СОВРЕМЕННАЯ МИНЕРАЛИЗАЦИЯ НА ОЗЕРНЫХ БАКТЕРИАЛЬНЫХ МАТАХ ПЕН- ТАКАЗАНТИП (КРЫМ)

**Симакова Ю.С.<sup>1</sup>, Леонова Л.В.<sup>2</sup> и Антошкина А.И.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН; yssimakova@rambler.ru

<sup>2</sup> ФГБУН ИГТ УрО РАН; lvleonova@yandex.ru

### MODERN MINERALIZATION ON LAKE BACTERIAL MATS OF THE KAZANTIP PENINSULA (CRIMEA)

**Simakova Y.S.<sup>1</sup>, Leonova L.V.<sup>2</sup> and Antoshkina A.I.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> IG FRC Komi SC UB RAS; yssimakova@rambler.ru

В северо-западной части п-ова Казантип расположено небольшое сульфатно-хлоридное озеро. Отчасти это техногенный объект, т.к. был получено в результате направленного взрыва с целью углубления русла небольшой речки, протекавшей по котловине. Во время полевых работ 2023г нами было обнаружено массивное скопление микробных матов в водной толще озера. Ещё при отборе проб невооруженным глазом было видно, что образцы мата сильно минерализованы.

Данные электронной микроскопии, энергодисперсионного и рентгеноструктурного анализов свидетельствуют об активном как хемогенном, так и биогенном минералообразовании объекта изучения. Минеральный состав мата характеризуется большим разнообразием фаз (сульфатных, карбонатных, хлоридных), не все из которых можно однозначно идентифицировать. Хлориды представлены галитом, мелкие кристаллы которого обрастают образцы с поверхности. Гипс ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), присутствующий как с поверхности, так и в более глубоких слоях мата имеет хорошую огранку и нередко ассоциирует с нитчатыми биофоссилиями. Именно группа сульфатных минералов оказалась весьма интересной и разнообразной по составу и морфологически.

Основным сульфатным минералом, армирующим мат, является тенардит  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , кристаллы которого имеют ромбоэдрический облик. По-видимому, тенардит имеет хемогенное происхождение и образовался при изменении внешних условий среды. Также сульфаты представлены ромбоклазом ( $\text{Fe}_2[\text{SO}_4]_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), мирабилитом ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ), кизеритом ( $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и, предположительно, бледитом ( $\text{Na}_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и Натриозитом К, Na,  $\text{Fe}(\text{III})_3[\text{SO}_4]_2(\text{OH})$ . Стронций, отмеченный в образцах, кристаллизуется в виде целестина. Большой интерес представляют игольчатые кристаллы, в изобилии присутствующие в мате. Предварительно эта фаза диагностирована как ваттевиллеит (wattvilleite  $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{SO}_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

В пробах бактериального мата, особенно в нижнем слое наблюдаются многочисленные биоморфозы по чехлам цианобактерий (?), сложенные магниевым кальцитом. Судя по взаимоотношениям частиц (кристаллов) отдельных минералов, образование фаз происходило при следующей последовательности анионов:  $\text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cl}^-$ .

*Исследовательские работы выполнены на оборудовании ЦКП «Геонаука» (ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН) и ЦКП «Геоаналитик» (ИГГ УрО РАН).*

## О НОМЕНКЛАТУРЕ БИОМИНЕРАЛОВ И ЕЕ РАЦИОНАЛИЗАЦИИ

**Франк-Каменецкая О.В., Власов Д.Ю.**

<sup>1</sup>Каф. кристаллографии, СПбГУ ; ofrank-kamenetskaia@spbu.ru

<sup>2</sup>Каф. ботаники, СПбГУ; d.vlasov@spbu.ru

### ON THE NOMENCLATURE OF BIOMINERALS AND ITS RATIONALIZATION

Frank-Kamenetskaya O.V.<sup>1</sup>, Vlasov D.Yu.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Crystallography dep., St. Petersburg State University; ofrank-kamenetskaia@spbu.ru.

<sup>2</sup>Botanic dep. St. Petersburg State University; d.vlasov@spbu.ru

Биоминералы -природные соединения , образующиеся при участии живых организмов , в том числе человека, занимают особое место в царстве минералов . Результаты последних лет демонстрируют широчайшую распространенность биоминералов и большое разнообразие механизмов их образования, что ставит вопрос о необходимости их генетической классификации, учитывающей последние достижения науки. Многолетний опыт, накопленный при изучении различных типов биоминералов и закономерностей их образования, позволил провести критический анализ имеющейся номенклатуры биоминералов и предложить пути ее усовершенствования.

В первую очередь, надо договориться о том , что такое «биоминерал» и какие вещества, образовавшиеся в природе в результате биокосных взаимодействий, являются объектами биоминералогии . Пока здесь нет единства. Что касается биоминерализации, то первое представление о ней ввел В.А. Вернадский , который среди веществ , слагающих биосферу, выделял биокосное вещество , которое образовалось в результате совместной деятельности живого и косного. Среди имеющихся классификаций биоминералов наиболее детальной является классификация, предложенная А.А. Кораго [1], которая очень распространена в России. А.А. Кораго считал, что все биоминералы образуются в природе в виде органо-минеральных агрегатов и делил их на ортобиогенные ( образующиеся в живых организмах), метабиогенные (образующиеся в результате взаимодействия продуктов метаболизма живых организмов с окружающей средой) и тафобиогенные (образующиеся в процессе фоссиллизации). Современные знания о строении биоминералов и механизмах биоминерализации требуют существенной верификации этой классификации. За рубежом классификацию А.А. . Кораго не используют и среди биоминералов различают только образовавшиеся под контролем клетки (контролируемая биоминерализация) и без клеточного контроля (индуцируемая биоминерализация) [2]. В результате этой классификации в одну группу попадают биоминералы, существенно отличающиеся по механизму образования (например, патогенные органо-неорганические агрегаты в живых организмах и фосфатные минералы, образующиеся в гуано). В предлагаемой номенклатуре мы постарались учесть все достижения предыдущих классификаций и верифицировать их с учетом современных достижений.

[1] Кораго А.А. Введение в биоминералогию, СПб: Недра, 1992, 280

[2] Lowenstam HA, Weiner S On biomineralization, Oxford Press, 1989, 324

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЦИАНОБАКТЕРИЙ (ПО ДАННЫМ МОДЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ)

**Шевченко Б.А., Волкова (Чернышова) И.А., Родина О.А.,  
Власов Д.Ю., Франк-Каменецкая О.В.**

Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская наб., 7-9, Санкт-Петербург, 199034, Россия, shevchenko.b.al@yandex.ru

## CRYSTALLIZATION BY ACTION OF CYANOBACTERIA (BASED ON MODEL EXPERIMENTS)

Shevchenko B.A., Volkova (Chernyshova) I.A., Rodina O.A., Vlasov  
D.Yu., Frank-Kamenetskaya O.V.

Saint-Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7-9, St. Petersburg, 199034, Russia,  
shevchenko.b.al@yandex.ru

Цианобактерии (ЦБ) участвуют в процессе фотосинтеза с дальнейшим выделением кислорода, а также участвуют в образовании карбонатов кальция и фосфатов (Berenjian & Seifan, 2022). Карбонатообразование под действием ЦБ используется в различных биотехнологиях и в настоящее время активно исследуется. Целью настоящей работы является изучение влияния ЦБ на фазообразование в условиях эксперимента. Было проведено две серии синтезов. В первой серии 9 штаммов ЦБ выдерживались в растворе с высокой концентрацией  $\text{CaCl}_2$ , во второй серии 2 штамма ЦБ были добавлены в растворы, благоприятные для образования кальцита или арагонита в отсутствие ЦБ. Осадки исследовали методами порошковой рентгенографии и сканирующей электронной микроскопии и с контролем элементного состава.

В первой серии синтезов кальцит и апатит в различных соотношениях образовались начиная с первых суток. Для бактерий со слизистым чехлом были выявлены связи между видом ЦБ и соотношением кальцит/апатит вне зависимости от концентрации кальция в среде. В случае *Scytonema sp.* и *Calothrix elenkenii* всегда преобладал кальцит, а *Nostoc sp.* и *Chalicogloea sp.* - апатит. Во второй серии синтезов в условиях благоприятных для образования кальцита бактерии не влияют на фазовый состав осадка, но ускоряют кристаллизацию. В условиях, благоприятных для образования арагонита добавление бактерий приводит к изменению фазового состава осадка: образованию Mg-содержащего кальцита. В разбавленных в 10 раз растворах, в которых в отсутствие ЦБ кристаллизация не происходила, добавление *Synechococcus sp.* приводит к образованию на третьи сутки апатита или брусита. Полученные результаты продемонстрировали существенное влияние ЦБ на фазовый состав продуктов биоминерализации и могут быть использованы при создании биотехнологий.

Исследование проводилось при поддержке гранта РФФИ 19-17-00141 на базе ресурсных центров СПбГУ «Рентгенодифракционные методы исследования», «Центр микроскопии и микроанализа» и «Культивирование микроорганизмов».

[1] Berenjian, A. and Seifan, M. Mineral Formation by Microorganisms. 2022, Springer, 387p. ISBN: 978-3-030-80807-5.

## *Авторский указатель/Author's Index*

**Abdulvahed Khaledi Darvishan**, 184

**Aksenov S.M.**, 28

**Arefiev A.V.**, 143

**Averin A.A.**, 144

**Bychkov A.Yu.**, 144

**Charkin D.O.**, 28

**Chernyatieva A.P.**, 28

**Gagné O.C.**, 10

**Gatta G.D.**, 9

**Goryainov S.V.**, 143

**Hainschwang T.**, 103

**Hawthorne F.C.**, 10

**Kalinichev A.G.**, 175

**Kalkura S. Narayana**, 11

**Klyushnikov A.M.**, 142

**Lacalamita M.**, 156

**Leila Gholami**, 184

**Likhacheva A.Yu.**, 143

**Lomonosov I.V.**, 144

**Lyutov V.P.**, 102

**Makeyev A.B.**, 102

**Mesto E.**, 156

**Miletich R.**, 143

**Milos S.**, 143

**Panova E.V.**, 135

**Pikalov S.M.**, 142

**Platunov M.**, 125

**Rashchenko S.V.**, 62, 143

**Romanenko A.V.**, 62, 143

**Safin D.A.**, 135

**Safonov O.G.**, 144

**Schingaro E.**, 156

**Selivanov E.N.**, 142

**Semerikova A.I.**, 143

**Shatskiy A.F.**, 143

**Shiryayev A.A.**, 103, 144

**Sokolova E.**, 10

**Tararushkin E.V.**, 175

**Terekhov E.N.**, 102

**Volkov S.N.**, 28

**Vyatkin S.V.**, 103

**Yakushev V.V.**, 144

**Yapaskurt V.O.**, 144

**Zhukov A.N.**, 144

**Абдулина В.Р.**, 148

**Авдонцева М.С.**, 40, 63, 64, 171

**Агапова А.В.**, 126

**Агаханов А.А.**, 42

**Азовскова О.Б.**, 194

**Айрбабамянц Ю.А.**, 29

**Аксенов С.М.**, 60, 65, 71, 74, 75, 97, 176, 178

**Александрова Д.Д.**, 30

**Алексеева О.А.**, 85, 96

**Аль-Карави А.М.**, 77

**Антипин А.Н.**, 96

**Антипов Е.В.**, 12

**Антонов А.А.**, 176

**Антонова А.А.**, 131

**Антошкина А.И.**, 203

**Арефьев А.В.**, 154

**Астапенко Э.П.**, 201

**Астапович К.А.**, 23

**Афанасьев В.П.**, 93

**Байкина А.С.**, 145

**Балдин Е.Д.**, 31

**Банару А.М.**, 176, 177

**Банару Д.А.**, 176, 178

**Баранов П.Г.**, 21

Безрукова М.А., 201  
Безрукова О.Е., 70, 99  
Белоконева Е.Л., 92  
Бибко А.А., 113, 185  
Бирюков Я.П., 139, 146, 151  
Богдан В.И., 57, 147  
Богдан Т.В., 57, 147  
Богданов А.И., 122  
Боев А.Г., 200  
Болотина Н.Б., 92  
Борздов Ю.М., 18  
Борисов А.С., 55, 58, 145, 148  
Бочаров В.Н., 63, 64, 106  
Бражникова А.С., 64  
Бритвин С.Н., 12, 106  
Брусницын А.И., 14  
Бубнова Р.С., 22, 60, 68, 69, 90, 139, 146,  
172  
Букин К.В., 131  
Булатов В.А., 104, 112  
Булах М.О., 19  
Буравлева Ю.А., 127  
Бухарова О.В., 185  
Бушнева Т.Д., 98

Вайнштейн И.А., 115  
Вайтиева Ю.А., 65  
Варламов Д.А., 36, 159  
Варламов Е.Б., 186  
Васильев А.Л., 17  
Васильев Е.А., 114, 115  
Верещагин О.С., 51, 106, 149  
Вигасина М.Ф., 19, 97  
Вильченко С.А., 32  
Власенко Н.С., 39, 40, 63, 106, 161  
Власов Д.Ю., 190, 205, 206  
Волков А.С., 92  
Волков С.Н., 60  
Волкова (Чернышова) И.А., 149, 206  
Воронкова В.И., 33, 85, 96  
Вотяков С.Л., 104, 109, 118, 119, 123  
Гавриленко В.В., 120

Гайнутдинов Р.В., 17  
Галафутник Л. Г., 90  
Герасимов Д.В., 82  
Гербер Е.А., 84  
Гинга В.А., 55  
Глухов В.С., 34  
Гнедов А.А., 35  
Голобородский Б.Ю., 109  
Головин А.В., 108  
Голубев Е.А., 187  
Горелова Л.А., 51, 106, 149, 150  
Горохов В.Ю., 188  
Горохова С.М., 188  
Гохфельд Ю.С., 151  
Грачев М.А., 112  
Грибко В.В., 32, 121  
Григорьев М.С., 35  
Гридчина В.М., 36  
Гриненко В.С., 89  
Гришаев В.Ю., 66, 87  
Громилов С.А., 89, 93  
Гуляева Р.И., 86  
Гуляева Т.Я., 94  
Гуржий В.В., 53, 67, 155, 191

Давлетшина А.А., 152  
Дейнеко Д.В., 37, 80  
Демина С.В., 68, 69, 139  
Диаалдаин Х.М., 77  
Димитрова О.В., 92  
Дмитриев Д.Н., 60  
Доморощина Е.Н., 16  
Дрожилкин П.Д., 107  
Дубинин П.С., 70, 99  
Дымшиц А.М., 108

Егорова А.Ю., 24  
Емельянов Ю.Л., 23  
Еремин Н.Н., 15  
Ермолаева В.Н., 159

Желуницын И.А., 109  
Житова Е.С., 38, 40, 41, 45, 171



**Жмодик С.М.**, 116  
**Задоя А. И.**, 145  
**Зайцев А.Н.**, 39  
**Зайцева О.А.**, 39  
**Залого А.Н.**, 70, 99  
**Замятин Д.А.**, 104, 152, 170  
**Зарубина Е.С.**, 71  
**Зедгенизов Д.А.**, 115  
**Зеленская М.С.**, 190  
**Зельбст Э.А.**, 72  
**Зинчук М.Н.**, 73  
**Зинчук Н.Н.**, 73, 111  
**Золотарев А.А.**, 40  
**Золотарев А.А. мл.**, 38, 40, 54, 63, 64, 137, 157, 171, 192  
**Зорина Л.В.**, 92  
**Зубкова Н.В.**, 41, 97  
  
**Ивакин Ю.Д.**, 57, 147  
**Иванников С.И.**, 198  
**Иванова А.Г.**, 98  
**Иванова М.К.**, 153  
**Игнатов М.А.**, 154  
**Изатулина А.Р.**, 190, 191  
**Ильин Г.С.**, 74  
**Исаенко С.И.**, 169, 187  
**Исакова Н.Н.**, 17  
  
**Кабанов А.А.**, 180  
**Кабанов Д.М.**, 23  
**Кабанова Н.А.**, 179  
**Кабачков Е.Н.**, 187  
**Казак Н.В.**, 151  
**Калашникова С.А.**, 155  
**Калюканов А.И.**, 17  
**Канева Е.В.**, 120, 122, 156  
**Карапетян М.К.**, 112  
**Карасев М.О.**, 20  
**Каримова О.В.**, 157, 164  
**Карпов А.О.**, 42  
**Каурова И.А.**, 16  
**Кашуба М.Т.**, 193  
  
**Киреев В.Е.**, 75  
**Кириллов В.С.**, 20  
**Кирюхина Г.В.**, 76  
**Киселева Д.В.**, 88, 112, 158  
**Клепиков И.В.**, 114  
**Князев А.В.**, 77  
**Князева С.С.**, 77  
**Ковалевский В.В.**, 117  
**Ковальская Т.Н.**, 159  
**Ковальский Г.А.**, 159  
**Ковальчук Н.С.**, 43  
**Козина Н.В.**, 200  
**Козлов В.С.**, 202  
**Колесников А.В.**, 186  
**Коморников В.А.**, 17  
**Компанченко А.А.**, 65  
**Копылова Ю.О.**, 161  
**Корнеев А.В.**, 78, 82, 127, 191  
**Корняков И.В.**, 53  
**Коробатова Н.М.**, 128  
**Коровин Д.Д.**, 104  
**Королева О.Н.**, 128, 132, 160, 165  
**Корольков Д.К.**, 190  
**Котельникова Е.Н.**, 192  
**Кржижановская М.Г.**, 60, 63, 90, 149, 161, 162, 171, 172  
**Кривовичев С.В.**, 38, 40, 44, 63, 64, 137  
**Крот А.Д.**, 84  
**Крючкова Л.Ю.**, 192  
**Кудряшов М.В.**, 79  
**Кузнецова Г.А.**, 163  
**Кузьмина М.А.**, 78, 127, 191  
**Кузьмичева Г.М.**, 16  
**Кульков А.М.**, 82, 193, 199  
**Кулькова М.А.**, 193  
**Кунгулова Э.Н.**, 113  
**Куприянов И.Н.**, 18  
**Купчиненко А.Н.**, 45  
**Куранов Г.Л.**, 127  
  
**Лазорьяк Б.И.**, 37  
**Лебедев В.Н.**, 80  
**Лебедева М.П.**, 186

Лебеденко А.В., 114  
 Леванова О.В., 131  
 Лемешко А.Б., 54  
 Леонова Л.В., 94, 194, 203  
 Лепеха С.В., 115  
 Лесовая С.Н., 39  
 Лисенкова Ю.Ю., 129  
 Лисицин Д.В., 74  
 Литасов К.Д., 154  
 Лихачёв К.В., 21  
 Лобзова Р.В., 129  
 Лысков Н.В., 31

Макарова И.П., 17  
 Малиновский Г.П., 34  
 Малышев В.В., 78  
 Малышкина И.А., 17  
 Малышкина О.В., 149  
 Малярова А.Д., 82  
 Мартиросян О.В., 196  
 Машина Е.В., 197  
 Машенко Н.В., 147  
 Межуева А.А., 157, 164  
 Меньшиков А.И., 163  
 Мигунова А.В., 201  
 Мильдер О.Б., 109  
 Митичкин М.А., 120  
 Михайлова А.В., 129  
 Михайлова В.В., 46  
 Михайловская З.А., 29, 109  
 Мобили Р.Б., 47  
 Молчанов В.П., 198  
 Мороз Т.Н., 116  
 Морозова Е.А., 129  
 Морхова Е.А., 33, 180  
 Мошников И.А., 117  
 Мусаэлян Р.Э., 186

Назарчук Е.В., 55, 56, 67, 83, 153, 155,  
 166  
 Наумов А.А., 121  
 Неволин Ю.М., 84  
 Неволина Л.А., 132, 160, 165

Николаевич Г.В., 166  
 Никулин И.И., 136  
 Новигатский А.Н., 200  
 Новикова Н.Е., 96  
 Носков М.В., 99  
 Нуждаев А.А., 45

Окунева Т.Г., 112  
 Олендер Л.А., 49  
 Орлова Е.И., 33, 85, 96

Пальчик Н.А., 116  
 Пальянов Ю.Н., 18  
 Паникоровский Т.Л., 137  
 Панкратов В., 122  
 Панкрушина Е.А., 109, 118, 119, 122,  
 158  
 Панькин Д.В., 106  
 Пеков И.В., 19, 38, 41, 42, 50, 51, 97, 122,  
 137  
 Перова Е.Н., 39, 130  
 Петрова В.А., 201  
 Петрова С.А., 86  
 Печерская С.Г., 138  
 Печурин М.С., 118, 119  
 Пикулин К.В., 86  
 Пискунова Н.Н., 167  
 Пихур О.Л., 127, 199  
 Платонова Н.В., 39, 148  
 Плоткина Ю.В., 199  
 Поволоцкий А.В., 68, 146  
 Позгалова Ю.С., 87  
 Попова Е.А., 130  
 Потехина Н.В., 19, 50, 51  
 Почекутова К.С., 39  
 Прибавкин С.В., 104  
 Приходько А.С., 187  
 Прохоров А.П., 121  
 Пушкин Д.В., 20, 35  
 Пушаровский Д.Ю., 41  
 Пьянкова Л.А., 30, 131

Радомская Т.А., 120, 122, 156

Рассомахин М.А., 40, 64  
 Рассулов В.А., 31  
 Расцветаева Р.К., 36, 71, 97  
 Ращенко С.В., 52, 154  
 Рейхард А.Г., 200  
 Рейхард Л.Е., 200  
 Ржеуцкий Н.В., 23  
 Рогинский Е.М., 118, 119  
 Родина О.А., 206  
 Родинков О.В., 202  
 Романов Д.П., 201  
 Рянская А.Д., 88

Савченко С.С., 115  
 Самаркина Н.К., 53  
 Самойло А.С., 70, 99  
 Сапожников Ф.В., 200  
 Севрюкова А.Н., 121  
 Селезнев А.А., 34  
 Селезнева Е.В., 17  
 Семенов В.Г., 202  
 Семенова Т.Ф., 54  
 Семеньков В.С., 30  
 Сенчило Е.М., 23  
 Сергиенко Е.С., 78, 202  
 Серебренникова П.С., 89  
 Сереткин Ю.В., 168  
 Сидельникова О.П., 78  
 Сизов Г.С., 90  
 Сийдра О.И., 38, 46, 49, 55, 56, 58, 66, 75,  
 83, 87, 126, 145, 148, 166  
 Симакова Ю.С., 203  
 Ситдикова Л.М., 91  
 Смирнов В.Н., 104  
 Сокерин М.Ю., 187  
 Сокол Э.В., 40  
 Соколов П.Б., 54  
 Соловьев Л.А., 151  
 Солошенко Н.Г., 112  
 Сомов Н.В., 24, 77, 79, 107, 181  
 Сорока Е.И., 194  
 Сорокина Н.И., 85, 96

Тагирова Я.Г., 56, 83  
 Тарарушкин Е.В., 57  
 Тараховская Е.Р., 202  
 Титков С.В., 21  
 Тишков Д.С., 199  
 Толстихина А.Л., 17  
 Топникова А.П., 92  
 Туровский К.А., 171  
 Турчкова А.Г., 19  
 Тюменцев В.А., 95

Угапьева С.С., 89, 93  
 Уголков В.Л., 161  
 Уляшев В.В., 169  
 Упорова Н.С., 94

Фазлитдинова А.Г., 95  
 Федосеев Т.В., 57  
 Филатов С.К., 22, 68, 69, 90, 139, 146  
 Филина М.И., 71  
 Филиппов А.С., 200  
 Фирсова В.А., 58  
 Франк-Каменецкая О.В., 78, 82, 127,  
 149, 190, 191, 205, 206

Харитоновна Е.П., 33, 85, 96  
 Хлыстов Д.В., 99  
 Хмельницкая М.О., 106  
 Хольцхайд А., 148  
 Хохряков А.Ф., 18  
 Хрипунов А.К., 201

Целков Ю.А., 23

Чайчук К.Д., 159  
 Чареев Д.А., 118  
 Чаркин Д.О., 46, 58, 60, 75, 83, 87, 166  
 Чебыкин Н.С., 152, 170  
 Червяковская М.В., 112  
 Червяковский В.С., 112  
 Черкесов В.П., 23  
 Чернышев В.В., 57, 147

**Чуканов Н.В.**, 36, 50, 51, 65, 71, 74, 97,  
122, 159

**Чупрунов Е.В.**, 24, 107, 181

**Чурилин Н.А.**, 186

**Шаблинский А.П.**, 68, 69, 139

**Шагалов Е.С.**, 88, 112

**Шадрин Г.В.**, 58

**Шарапова С.В.**, 112

**Шарыгин В.В.**, 140

**Шарыгин И.С.**, 108, 120

**Шацкий А.Ф.**, 25, 154

**Шванская Л.В.**, 76, 98

**Шевелева Р.М.**, 45, 171

**Шевченко Б.А.**, 206

**Шендрик Р.Ю.**, 50, 113, 120, 122, 130,  
156

**Шиловских В.В.**, 64

**Шимин Н.А.**, 59

**Шиндров А.А.**, 180

**Шляхтина А.В.**, 31

**Шорец О.Ю.**, 139, 172

**Штенберг М.В.**, 132

**Шумилова Т.Г.**, 25, 43, 169

**Щапова Ю.В.**, 123

**Юхно В.А.**, 60

**Якимов И.С.**, 70, 99

**Яковенчук В.Н.**, 137

**Яковлева В.В.**, 21

**Якубович О.В.**, 76

**Ямнова Н.А.**, 176

**Янсон С.Ю.**, 202

**Япаскурт О.В.**, 50

**Ярмошенко И.В.**, 34