

На правах рукописи



Канева Екатерина Владимировна

**КРИСТАЛЛОХИМИЯ РЕДКИХ И СЛОЖНЫХ СИЛИКАТОВ
ЩЕЛОЧНЫХ ПОРОД**

Специальность 1.6.4. Минералогия, кристаллография.

Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

доктора геолого-минералогических наук

Иркутск

2024

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (ИГХ СО РАН), г. Иркутск

Официальные оппоненты: **Кривовичев Сергей Владимирович**, доктор геолого-минералогических наук, профессор, академик РАН, Федеральный исследовательский центр Кольский научный центр Российской академии наук (ФИЦ КНЦ РАН), г. Апатиты, генеральный директор

Спивак Анна Валерьевна, доктор геолого-минералогических наук, ФГБУН Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН), г. Черноголовка, ведущий научный сотрудник, заведующий лабораторией мантии

Сереткин Юрий Владимирович, доктор химических наук, ФГБУН Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН), г. Новосибирск, ведущий научный сотрудник

Ведущая организация: ФГБУН Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого Уральского отделения Российской академии наук (ИГГ УрО РАН), г. Екатеринбург

Защита диссертации состоится 2 апреля 2025 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.1.053.01 в ФГБУН Институте геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (ИГХ СО РАН)

Адрес: 664033, Иркутск, ул. Фаворского, стр. 1а
e-mail: amosova@igc.irk.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБУН Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, адрес сайта: <http://igc.irk.ru/ru/zashchita>

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.



А.А. Амосова

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования. В России проводятся геохимические и петрологические исследования щелочных массивов, условий кристаллизации и состава остаточных магм, однако для решения генетических вопросов требуется применять современные методы изучения внутреннего строения минералов. Тем не менее, такой комплексный подход к анализу кристаллизации минералов из щелочных пород крупных массивов пока широко не развит. Исследуемые минералы являются достаточно редкими, и детальное изучение их свойств практически не проводилось. Однако это может иметь важное значение как для поиска новых перспективных материалов, так и для понимания условий их образования.

В последние годы, на фоне активного развития гипотезы плюмовой тектоники, возрос интерес к изучению петрологии и геохимии магматизма повышенной щелочности. Щелочные комплексы представляют собой уникальные образования, связанные с крупными месторождениями таких элементов, как Nb, Ta, Zr, Y, Cu, редкоземельных и других рудных элементов, а также являются месторождениями самоцветов, таких, например, как чароит и дианит. Большой интерес представляет сопоставление генетических особенностей одинаковых минералов, образующихся в разных месторождениях, а также сравнительный анализ их кристаллохимии и структуры. Многие ранее изученные минералы требуют пересмотра и повторного исследования с использованием более современных и точечных методов. Подобные работы проводятся специалистами по всему миру, что подтверждает актуальность настоящего исследования и его соответствие мировому уровню.

В России к небольшому числу уникальных массивов щелочных пород относятся Хибинский, Ловозерский, Мурунский, Инаглинский, Бурпалинский, Якутский. Помимо этого, для проведения сравнительного кристаллохимического анализа большой интерес представляют массивы Дара-й-Пиоз (Таджикистан), Хан-Богдо (Монголия) и Мон-Сэнт-Илер (Канада). Месторождения Кольского полуострова изучены достаточно хорошо с точки зрения минералогии и кристаллохимии, при этом географическая удаленность месторождений Алданского щита и их труднодоступность является причиной недостаточного исследования кристаллохимии их минералов. В то же время знание атомной структуры и механизмов трансформации минералов важно для понимания сущности геологических процессов, приводящих к образованию массивов.

Щелочные породы, не являясь наиболее распространёнными магматическими породами, обладают уникальными геохимическими и

минералогическими особенностями. Примерно 30% всех минеральных видов было идентифицированы именно в этих породах, а изучение кристаллических структур минералов щелочных комплексов остаётся актуальной задачей для минералогии. Многие редкие щелочные силикаты со сложными кристаллическими структурами (смешанные, трубчатые, гибридные, слоистые и др. кремнекислородные радикалы) всё ещё недостаточно хорошо охарактеризованы и требуют более глубокого кристаллохимического исследования. Их структурные и типохимические особенности указывают на то, что сложные силикаты могут быть использованы в генетической минералогии в качестве индикаторов определенных геологических сред. Колебательная спектроскопия служит эффективным инструментом для идентификации анионных и нейтральных групп, входящих в структуры таких минералов. Кроме того, активированные редкоземельными и переходными элементами материалы на основе данных структур могут найти применение в различных областях фотоники, например, как люминофоры, излучающие белый свет, апконверсионные визуализаторы, люминофоры с длительным послесвечением и сцинтилляторы для регистрации ионизирующего излучения. В настоящее время синтезированы и исследованы многие системы с люминесцентными свойствами, однако поиск эффективных люминофоров продолжается, а силикаты часто являются перспективными матрицами для создания таких материалов, усложнение катионного состава которых может улучшать его люминесцентные характеристики. Стеклокерамика на основе сложных силикатных минеральных фаз особенно интересна благодаря своей высокой прочности и вязкости, что делает её подходящей для разнообразных сфер применения.

Из вышеизложенного следует, что сложные силикатные минеральные фазы представляют собой уникальные модельные объекты для изучения технологических свойств материалов благодаря своим уникальным составам и структурам, стабильности и устойчивости к различным физико-химическим воздействиям. Их многокомпонентная природа позволяет глубже понять механизмы формирования и преобразования материалов при различных условиях, что актуально для разработки новых технологических решений, а исследование этих фаз не только способствует разработке новых подходов к созданию инновационных материалов с заданными свойствами, способствующих оптимизации производственных процессов и повышению их эффективности. Таким образом, тематика настоящей работы находится в русле перспективного направления использования природоподобных технологий для получения новых материалов и отвечает п. 27 Перечня важнейших наукоемких технологий согласно

Указу Президента РФ от 18 июня 2024 г. № 529. При этом применение и комбинирование методов исследования и комплексный анализ данных открывают большие возможности для более глубокого понимания зависимости и отношения «генезис – структура – свойства».

Цель работы. Основная цель работы состоит в развитии комплексного подхода для наиболее полного изучения строения, химического состава и колебательных свойств группы редких и сложных минералов щелочных пород, сравнительном кристаллохимическом описании и выявлении зависимости и связей между кристаллической структурой, свойствами и условиями образования минералов.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

Осуществление систематического анализа имеющихся в научной литературе сведений по химическим и структурным особенностям изучаемых минералов.

Получение новых структурных данных и выявление особых характеристик для исследуемых минералов методом рентгеноструктурного анализа, установление и/или уточнение структурных моделей, проведение детальной кристаллохимической характеристики соединений.

Получение данных по колебательной спектроскопии и осуществление их детализированного анализа с целью развития диагностических критериев.

Проведение исследования устойчивости минералов при нагревании с использованием экспериментальных методов.

Проведение сравнительного кристаллохимического и топологического анализа исследуемых кристаллов образцов минералов, выявление особенностей строения, катионного распределения и механизмов ионнообменных процессов, проведение анализа геометрических параметров (межатомные расстояния, валентные углы, параметры искажения координационных полиэдров).

Объекты и методы исследования. Объекты исследования: редкие, новые и малоизученные силикатные минералы щелочных комплексов, отобранные из частных коллекций (Н.В. Владыкина, М.А. Митичкина, Т.А. Радомской), и из коллекций Минералогических музеев (Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, Минералогический музей им. А.В. Сидорова ИРНИТУ). В основу настоящей работы легли результаты изучения минеральных видов из щелочных комплексов России и зарубежных стран: наибольшее число образцов происходит из трех щелочных массивов – Мурунского (Россия), Дара-й-Пиоз (Таджикистан) и Хан-Богдо (Монголия); оригинальные данные получены и для минералов из других щелочных комплексов разных типов: Бурпалинский, Инаглинский, Жидойский

массивы, (Россия) и массив Монт-Сент-Илер (Канада). Кроме того, подобраны и обработаны литературные данные по этим и другим объектам.

По типу и сложности сочленения SiO_4 -тетраэдров в структуре изучаемые редкие и сложные минералы можно подразделить на следующие группы: 1) цирконо- и титаносиликаты с гетерополиэдрическим (смешанным тетраэдрически-октаэдрическим) каркасом (власовит, эльпидит, армстронгит и нарсарсукит), 2) микропористые каркасные алюмосиликаты (гакманит (разновидность содалита) и канкринит), 3) кольцевые силикаты и бериллосиликаты (согдианит и одинцовит), 4) слоистые силикаты (туркестанит, карлтонит, фторкарлтонит, федорит), 5) силикаты с трубчатым и гибридным анион-радикалом в структуре (франкаменит, мизерит, агреллит, тинаксит и токкоит). Минералы с гетерополиэдрическим каркасом и микропористые каркасные алюмосиликаты имеют магматическое (щелочные граниты и дайки лампрофиров) и позднемагматическое происхождение (пегматиты). Исследуемые кольцевые, слоистые минералы, а также силикаты с трубчатым и гибридным анион-радикалом в структуре обнаружены в пегматитовых породах, связанных с щелочными магматическими комплексами. Часть образцов, использованных для сравнительных целей, имеет гидротермальное происхождение.

Методы исследования.

1. Методы исследования химического состава минералов.

Сканирующая электронная микроскопия (режим EDS). Сканирующий электронный микроскоп Tescan MIRA 3 LMN (Tescan Company, Брно, Чехия) – Центр коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск).

Электронно-зондовый микроанализ (режим WDS). Электронно-зондовый микроанализатор Jeol JXA-8200 (Jeol, Токио, Япония) – Центр коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск); Электронно-зондовый микроанализатор Jeol JXA-8200 (Jeol, Токио, Япония) – лаборатория электронно-зондового микроанализа Департамента наук о земле Университета г. Милана (г. Милан, Италия); электронно-зондовый микроанализатор JEOL JXA-8230 – Государственная ключевая лаборатория геологических процессов и минеральных ресурсов, Совместный инновационный центр исследования стратегических минеральных ресурсов, Школа ресурсов Земли, Университет геологических наук Китая, Ухань (г. Ухань, Китай); электронно-зондовый микроанализатор JEOL JXA-8230 (Jeol, Токио, Япония) – Аналитический центр многоэлементных и изотопных

исследований Института геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН (г. Новосибирск).

Инфракрасная спектроскопия поликристаллов. ИК Фурье-спектрометр ФТ-801 (Симэкс, Новосибирск, Россия) – лаборатория физики монокристаллов Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск); ИК Фурье-спектрометр Vertex 70 (Bruker AXS Inc, г. Берлин, Германия) – Байкальский аналитический центр коллективного пользования Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск).

Инфракрасная спектроскопия монокристаллов. ИК Фурье-спектрометр Nicolet Avatar 370 (Nicolet Company, Мэдисон, США) – Департамент наук о Земле Университета г. Бари им. Альдо Моро (г. Бари, Италия).

Спектроскопия комбинационного рассеяния. Спектрометр Horiba LabRam HR800 Evolution (Horiba Jobin Yvon, Киото, Япония) (лазерная линия 633 нм) – Центр коллективного пользования «Геоаналитик» Института геологии и геохимии им. А.Н. Заварицкого УрО РАН (г. Екатеринбург); Спектрометр WITec alpha300R (WITec GmbH, г. Ульм, Германия) (лазерная линия 532 нм) – Лаборатория орогенеза Института земной коры СО РАН (г. Иркутск).

Мёссбауэровская спектроскопия. Мессбауэровский спектрометр с постоянным ускорением и источником $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ – Департамент евронаук Университета г. Пармы (г. Парма, Италия).

2. Методы исследования кристаллической структуры минералов: рентгенодифракционный анализ на моно- и поликристаллах.

Монокристалльный дифрактометр Bruker APEX II (Bruker AXS Inc, Берлин, Германия) – Департамент наук о Земле Университета г. Бари им. Альдо Моро (г. Бари, Италия); монокристалльный дифрактометр Bruker D8 Venture (Bruker AXS Inc, г. Берлин, Германия) – Байкальский аналитический центр коллективного пользования Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН (г. Иркутск), съемка при низкой температуре (100 К) проводилась с использованием азотного криостата Bruker Cobra (Bruker AXS Inc, г. Берлин, Германия).

Порошковый дифрактометр Bruker D8 Venture (Bruker AXS Inc, г. Берлин, Германия) – Центр коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск).

3. Методы исследования высокотемпературного поведения минералов.

Высокотемпературная рентгенография поликристаллов. Порошковый дифрактометр Bruker D8 Venture (Bruker AXS Inc, г. Берлин, Германия) с высокотемпературной нагревательной камерой НТК16 – Центр коллективного

пользования «Изотопно-геохимических исследований» Института геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН (г. Иркутск).

Высокотемпературная рентгенография монокристаллов. Монокристалльный дифрактометр Bruker APEX II (Bruker AXS Inc, Берлин, Германия) с самодельным высокотемпературным нагревательным устройством (Zema et al., 2022) – Департамент наук о Земле Университета г. Бари им. Альдо Моро (г. Бари, Италия).

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГА) - STA 449 F1 Jupiter (STA 449 F1 Jupiter (Netzsch Gerätebau GmbH, Зельб, Германия) (атмосфера аргона) – Отдел теплосиловых систем Института систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН (г. Иркутск).

Личный вклад автора. Представленная диссертационная работа основывается на результатах исследований, проведенных автором лично или при её непосредственном участии. Автором работы была обоснована актуальность проблемы, определены цель и задачи, определены методы исследования. Автор принимала активное участие на всех этапах исследовательской работы, включая предварительный отбор кристаллов, сбор и обработку экспериментальных данных, проведение расчетов, сравнительный кристаллохимический анализ полученных результатов, подготовку научных публикаций. В рамках проводимой научно-исследовательской работы автор выступала с научными докладами, основанными на материалах диссертации. В диссертационной работе представлен результат обобщения материала многолетних исследований автора, связанных с рентгеноструктурным анализом и кристаллохимией минералов из щелочных пород.

Научная новизна. Уточнены кристаллические структуры и проведен детальный кристаллохимический анализ 20 природных соединений, относящихся к классам цирконо- и титаносиликатов, алюмосиликатов, бериллосиликатов, боросиликатов, а также слоистых, кольцевых, трубчатых и силикатов с гибридным анион-радикалом и несколькими типами анион-радикалов в структуре, среди которых выявлен и зарегистрирован Международной комиссией по новым минералам, номенклатуре и классификации Международной минералогической ассоциации (IMA CNMNC) новый минеральный вид – фторкарлтонит (IMA 2019-038). Для многих минеральных видов получен значительный объем данных, в том числе об особенностях, типоморфных для щелочной формации. Таким образом, обобщение ранее опубликованной и новой информации позволили сделать попытку сравнительно охарактеризовать минералы и показать их значение для прикладных и фундаментальных областей знания – материаловедения,

генетической минералогии и геохимии. Впервые полученные результаты монокристалльного рентгеноструктурного анализа в комбинации с данными электронно-микронного анализа и ИК-спектроскопии позволили комплексно охарактеризовать такие минеральные виды, как: туркестанит и агреллит из массива Дара-й-Пиоз, нарсарсуцит и мизерит из Мурунского массива и гакманит из Инаглинского массива. Кристаллическая структура и химический состав минерала фторкарлтонита из Мурунского массива определены впервые. Уточнение структуры канкринита из Жидойского массива, карлтонита из массива Мон-Сент-Илер, а также одинцовита, франкаменита, мизерита, тинаксита и токкоита из Мурунского щелочного комплекса позволило существенно дополнить предложенные ранее модели и получить новые данные о заселенности полиэдрических и анионных позиций. Уточнение структур армстронгита из массива Хан-Богдо, власовита из Бурпалинского массива и Fe-обогащенного согдианита из массива Дара-й-Пиоз скорректировало их симметрию и/или химические формулы, а детальный кристаллохимический анализ образцов минерала эльпидита из Бурпалинского месторождения и массива Дара-й-Пиоз позволил описать механизмы ионообменного процесса, происходящего в структуре. Впервые изучены кристаллохимические аспекты высокотемпературного поведения федорита и фторкарлтонита из Мурунского массива, а также исследованы особенности кристаллохимии боросиликатов стиллуэлита-(Ce) и ридмерджерита из массива Дара-й-Пиоз в процессе нагревания и сравнены с ранее полученными данными.

Теоретическая и практическая значимость. Полученные новые данные расширяют знания о минералогии и кристаллохимии группы силикатных соединений щелочных, щелочноземельных и переходных элементов и полезны для их идентификации, а также определения новых возможностей использования синтетических аналогов данных минералов в различных областях промышленности.

Результаты уточнения кристаллических структур включены в базы данных кристаллических структур неорганических соединений (ICDD, ICSD). Отдельные результаты были использованы для создания базы данных инфракрасных спектров отражения минералов. Получено свидетельство о государственной регистрации базы данных (№ 2024624495).

Использование выявленных кристаллохимических свойств редких минералов со сложным внутренним строением позволяет на основе структурных и спектроскопических характеристик идентифицировать внешне схожие изоструктурные минералы или минеральные виды из разных месторождений.

Выводы и обобщения работы имеют важное значение для дальнейшего развития структурной минералогии и кристаллохимии. Проведенный сравнительный анализ кристаллохимических особенностей, механизмов структурных трансформаций в соединениях с похожими структурно-химическими свойствами важен для изучения связи между структурой минеральных образований и условиями их формирования, а также для оценки их устойчивости и прогнозирования новых типов структур. Обнаруженные структурные особенности ряда соединений указывают на их потенциальные полезные свойства. Например, цеолитоподобные свойства могут проявляться у микропористых Zr-силикатов армстронгита, эльпидита и у трубчатых силикатов со структурами типа агреллита и франкаменита. Ионообменные характеристики ожидаются у некоторых изученных цирконо- и титаносиликатов с гетерополиэдрическим каркасом и микропористых каркасных алюмосиликатов, а также сложных минералов со слоистым, трубчатым и гибридным анион-радикалом в структуре.

Разработка и развитие мультиметодологического подхода, сочетающего различные аналитические методы, позволяет всесторонне исследовать строение, состав, колебательные свойства и кристаллохимические характеристики группы редких и сложных минералов щелочных пород, что имеет важное фундаментальное значение для понимания их структурных особенностей и практического применения в области геохимии и создания новых функциональных материалов

Защищаемые положения.

1. Широкий диапазон изоморфных замещений в кристаллических структурах микропористых цирконо- и титаносиликатов с гетерополиэдрическим (смешанным тетраэдрически-октаэдрическим) каркасом затрагивает не только позиции внекаркасных катионов, для которых в большинстве случаев наблюдается структурное разупорядочение, и положений молекул воды, но также октаэдрические позиции в каркасе, что играет существенную роль в концентрировании редких элементов и открывает перспективы для обнаружения новых представителей этих минеральных групп. Структурно-химические особенности, связанные с дополнительными анионными компонентами микропористых каркасных алюмосиликатов одного минерального вида из различных месторождений, могут служить диагностическими критериями.

2. Изоструктурные минералы щелочных пород (такие как фторкарлтонит и карлтонит, тинаксит и токкоит, одинцовит и наккаалаакит и др.) не являются просто структурными аналогами, а представляют собой индивидуальные минеральные виды, обладающие как сходствами, так и уникальными

особенностями, и могут быть идентифицированы, основываясь на их структурных и спектроскопических характеристиках.

3. Топология структур сложных К-Na-Ca-силикатов с кольцевым, слоистым и трубчатым анион-радикалом способствует проявлению цеолитных и катионообменных свойств, поскольку межслоевое пространство и полости в структурных каналах достаточно просторны для перемещения и обмена внутри них молекулами воды или «гостевыми» атомами.

4. Высокотемпературная кристаллохимия редких и сложных силикатов щелочных пород предоставляет ключевую информацию о доступности структурных полостей и каналов для размещения и перемещения молекул и «гостевых» атомов, что открывает возможности для разработки материалов с разнообразными характеристиками, обусловленными внедренными частицами, при этом комплексный подход к исследованию позволяет установить пороговые температуры для структурных изменений, что способствует оценке стабильности и реакционности материалов с аналогичными топологиями.

Таким образом, на основе полученных кристаллохимических данных и изучения термического поведения минералов показано, что комплексное исследование, сочетающее различные экспериментальные методы, позволяет всесторонне изучить сложные кристаллические структуры минералов, установить механизмы ионообменных процессов и структурных трансформаций в различных температурных условиях, а также выявить фундаментальные закономерности, определяющие взаимосвязь между структурой, составом и свойствами минералов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных конференциях: VIII Итальянский форум по наукам о Земле «Geoitalia 2011» (Турин, 2011); XLI Конгресс Итальянской кристаллографической ассоциации АИС (Верона, 2012); Всероссийская молодежная научная конференция «Минералы: строение, свойства, методы исследования» (Екатеринбург, 2015, 2019, 2020, 2023); Первый Российский кристаллографический конгресс «От конвергенции наук к природоподобным технологиям» (Москва, 2016); Международная молодежная научно-практическая конференция «Россия-Монголия» (Улан-Батор, 2016); Международная научная конференция, посвященная 300-летию Минералогического музея имени А.Е. Ферсмана РАН (Москва, 2016); V Международная конференция молодых учёных и специалистов памяти академика А.П. Карпинского (Санкт-Петербург, 2017); 3-я Международная конференция «Applied Mineralogy & Advanced Materials» (Бари, 2018); VII Международная конференция молодых ученых и студентов «Information technologies in solving

modern problems of geology and geophysics» (Баку, 2018); XIX Международное совещание по кристаллохимии, рентгеновской дифракции и спектроскопии минералов (Апатиты, 2019); XV Международный семинар «Глубинный магматизм, его источники и плюмы» (Саки, 2019); конференция «Минералогические музеи – 2019. Минералогия вчера, сегодня, завтра» (Санкт-Петербург, 2019); совместное Польско-Германское кристаллографическое совещание (Вроцлав, 2020); Вторая международная научная конференция молодых ученых и специалистов «Multidisciplinary approaches in solving modern problems of fundamental and applied sciences» (Баку, 2020); X национальная кристаллохимическая конференция (Приэльбрусье, 2021); XVIII Международный Феофиловский симпозиум «Spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions» (IFS-2022) (Москва, 2022); XII Международная школа по наукам о Земле имени профессора Л.Л. Перчука (Петропавловск-Камчатский, 2022); Всероссийская конференция «Современные направления развития геохимии» (Иркутск, 2022); XIII Всероссийская научно-практическая конференция «Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России» (Якутск, 2023); XVI Международная научно-практическая конференция «Новые идеи в науках о Земле» (Москва, 2023); Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии (Москва, 2023); Международная научная конференция «Щелочной и кимберлитовый магматизм Земли и связанные с ним месторождения стратегических металлов и алмазов» (Апатиты, 2023); Годичное собрание РМО «Минералого-геохимические исследования для решения проблем петро- и рудогенеза, выявления новых видов минерального сырья и их рационального использования» и Федоровская сессия 2023 (Санкт-Петербург, 2023); Конференция по физике конденсированного состояния, посвященная 105-летию со дня рождения заслуженного профессора ИГУ М.С. Мецика (Иркутск, 2023); XIV Всероссийская научная конференция «Минералы: строение, свойства и методы исследования» (Екатеринбург, 2024); XX Международное совещание по кристаллохимии, рентгенографии и спектроскопии минералов (Санкт-Петербург, 2024).

Публикации. Основные положения диссертации приведены в 92 публикациях, в том числе 33 статьях в реферируемых научных журналах из списка Web of Science и Scopus, а также 59 сборниках трудов международных и российских совещаний. Основные положения полностью представлены в опубликованных работах.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения, списка литературы и 1 приложения. Работа общим объемом 396

страниц включает 94 рисунка, 141 таблицу, и список литературы из 715 работ отечественных и зарубежных авторов.

Работа соответствует паспорту научной специальности 1.6.4. «Минералогия, кристаллография. Геохимия, геохимические методы поисков полезных ископаемых», в частности разделам 2, 3, 5, 8, 10, 13, 15.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке грантов: Российского Научного Фонда №22-27-00183 «Взаимосвязь структурных, колебательных и оптических свойств сложных силикатов щелочных пород», Президента РФ для молодых кандидатов наук «Сравнительная кристаллохимия редких силикатов со сложными структурами из пород чароитового комплекса Мурунского массива» (МК-936.2019.5), Ученого совета ИРНТУ 2020-2021 «Кристаллохимия, ИК спектроскопия и *ab initio* компьютерное моделирование природных цеолитоподобных соединений», PRIN 2010-2011, 2010EARRRZ «Dalle materie prime del Sistema Terra alle applicazioni tecnologiche: studi cristallografici e strutturali».

Автор выражает благодарность всем, кто оказывал поддержку в выполнении исследований и помощь в проведении экспериментов: Михаилу Александровичу Митичкину, Ольге Юрьевне Белозёровой, Людмиле Филипповне Суворовой, Александру Ивановичу Богданову, Елизавете Алексеевне Панкрушиной, Эмилиии Юрьевне Докучиц, Елене Владимировне Шабановой. Автор особо благодарна Роману Юрьевичу Шендрику и Татьяне Александровне Радомской за плодотворную совместную работу и неоценимую поддержку и помощь. Отдельная благодарность – коллегам из Департамента по наукам о Земле Университета Бари «Альдо Моро» (г. Бари, Италия): Фернандо Скордари, Эрнесто Место, Эмануэле Скингаро и Марии Лакаламита. Также отдельную благодарность автор хотела бы выразить своим родным и близким.

Основное содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность и научная новизна работы, поставлены цель и задачи диссертационного исследования, а также сформулированы положения, выносимые на защиту.

В **Главе 1. «Общие сведения о редких и сложных силикатах щелочных пород: кристаллохимия и перспективы применения»** представлен литературный обзор по состоянию изученности основных объектов исследования, коими являются редкие или акцессорные силикатные минералы со сложными структурами из крупных щелочных массивов, являющихся перспективными месторождениями минерального сырья. В России и мире существует ряд

уникальных месторождений щелочных пород, однако их труднодоступность затрудняет всестороннее изучение минерализации. Вследствие этого данная работа направлена на сравнение кристаллохимических особенностей минералов из различных щелочных комплексов, с целью выявить характерные свойства и различия минеральных фаз, формирующихся в разных регионах и условиях.

Цирконо- и титаносиликаты с гетерополиэдрическим (смешанным тетраэдрически-октаэдрическим) каркасом, особенностям и применениям которых посвящена **Глава 1.1**, могут включать в свою структуру практически все химические элементы, присутствующие в высокощелочных системах, что обеспечивает им большое геохимическое значение. Их состав и свойства могут изменяться за счет различных механизмов ионного обмена при взаимодействии с растворами, что позволяет использовать их как индикаторы геологических условий. Ключевой характеристикой микропористых материалов, определяющей их способность к ионному обмену, сорбции, каталитической активности и другие свойства, является плотность каркаса (FD). Ионообменные свойства титано- и цирконосиликатов зависят от геометрических параметров их структурных элементов (каналов, полостей) размеров сорбируемых ионов, подвижности щелочных ионов и исключительной стабильности полиэдрических конфигураций. Цирконосиликатные соединения проявляют ультрафиолетовую люминесценцию при возбуждении рентгеновским излучением, что делает их перспективными для создания новых многофункциональных люминесцентных материалов и апконверсионных люминофоров.

Глава 1.2. диссертации «**Микропористые каркасные алюмосиликаты**» охватывает аспекты, касающиеся исследования минералов канкринит-содалитовой группы. Материалы, основанные на данном структурном типе, демонстрируют многообещающие фотокаталитические свойства. Такие микропористые материалы рассматриваются как перспективные для хранения жидких радиоактивных отходов, использования в фотохимии, изготовления флуоресцентных красителей, устройств преобразования солнечной энергии и фотонных кристаллов. Вследствие этого исследование кристаллохимических и оптических свойств природных гакманита (разновидность содалита) и канкринита являются актуальными задачами.

В главе 1.3 «Кольцевые силикаты и бериллосиликаты», посвященной классу соединений с замкнутыми кольцевыми силикатными анионами, обладающими исключительными свойствами и большими перспективами для широкого спектра промышленных применений, отмечается также их потенциал в качестве электродных материалов для систем хранения энергии, а также

эффективность в качестве носителей катализаторов благодаря своей регулируемой пористой структуре. Ионообменные свойства делают их привлекательными для применения в медицине, а дальнейшие исследования кристаллохимических и физических характеристик природных кольцевых силикатов и бериллосиликатов могут открыть новые сферы их применения. Изучение поведения бериллийсодержащих минералов при различных условиях может дать важные представления об эволюции магматических горных пород. Кроме того, исследование редких минеральных видов, содержащих литий, бериллий и титан, имеет большое значение для различных научных и промышленных отраслей, учитывая важность этих элементов в современных технологиях.

Глава диссертации 1.4. «Слоистые силикаты (филлосиликаты)» посвящена важными и полезными для промышленности минералами: в последнее время соединения с двумерной слоистой кристаллической структурой привлекли внимание как многообещающие материалы, например, для применения в очистке сточных вод и др. областях. Кроме того, щелочные силикаты широко используются в качестве перспективных люминофоров. Слоистые силикаты щелочных пород представляют особый интерес для исследования физико-химических процессов в различных геологических средах благодаря своим уникальным химическим составам или структурам. Возможность использования слоистых силикатов для создания "сшитых пористых структур" аналогична технологически важным сшитым глинам. Двухслойные модули являются одними из наиболее стабильных структурных элементов, характерных для слоистых силикатов, однако синтез минералов с определенным химическим составом и их редкость в природе остаются основной проблемой. Кроме того, слоистые структуры, заключающие в себе межслоевые пространства в виде структурных каналов, не могут быть включены в определение «упорядоченных микропористых и мезопористых материалов» согласно принятой IUPAC классификации.

Глава диссертации 1.5. «Силикаты с трубчатым и гибридным анион-радикалом в структуре» посвящена применениям силикатов с трубчатым и гибридным анион-радикалом в структуре. Современная наука уделяет большое внимание созданию новых функциональных материалов и устройств нанометрового уровня, в связи с чем возрастает интерес к изучению трубчатых структур, включая кремний-кислородные, и иных природных фаз, имеющих трубчатые фрагменты в своем строении. Трубчатые и гибридные анион-радикалы формируют тетраэдрические кольца, пустоты которых содержат «гостевые» атомы или молекулы воды. Эти материалы находят применение в разработке биоактивной стеклокерамики для устранения костных дефектов и имплантатов, получаемой

через контролируемую кристаллизацию стекла. Так, канасит и мизерит являются перспективными стеклокерамическими материалами. Кристаллические соединения с трубчатыми и гибридными структурными мотивами, обладая уникальными кристаллохимическими и оптическими свойствами, могут иметь перспективы для применения в фотоэлектрических устройствах, оптических сенсорах и других областях, что открывает возможности для разработки новых материалов в солнечных батареях и светодиодах.

Для количественной структурной оценки используется подход оценки сложности на основе теории информации (Krivovichev, 2013 и др.).

Глава 1.6. диссертации посвящена **особенностям и областям применения высокотемпературной кристаллохимии силикатов щелочных пород**. Для понимания эффективности применения материалов важно изучать пределы их термической стабильности. Один из подходов заключается в исследовании различий в термическом поведении схожих материалов и выявлении различий в их структуре, таких как упорядочение катионов или наличие вакансий. Дифракционные эксперименты при высоких температурах позволяют оценить изменения параметров элементарной ячейки, объема и плотности образцов в зависимости от температуры, что имеет важное значение для понимания их поведения, идентификации минералов и возможностей промышленного применения.

Глава диссертации 1.7. «Экспериментальные исследования редких силикатных минералов из щелочных комплексов» посвящена методологическому описанию получения экспериментальных данных, включающего в себя анализ химического состава изучаемых образцов минералов, получение структурных данных и проведение измерений при повышении температуры до 750°C.

Глава 2. «Сравнительная кристаллохимия цирконо- и титаносиликатов с гетерополиэдрическим каркасом и микропористых каркасных алюмосиликатов».

Представленное в **Главе 2.1. «Кристаллохимические особенности власовита из Бурпалинского массива»** структурное исследование показало, что изученный власовит имеет пространственную группу Cc , в то время как в предыдущих исследованиях для образцов власовита из различных месторождений были предложены пространственные группы $P\bar{1}$ (Fleet and Cann, 1967) и $C2/c$ (Воронков и Пятенко, 1961, и др.). Структура власовита характеризуется таким взаимным расположением цепочек из Si-тетраэдров и изолированных Zr-октаэдров, при котором каждый атом кислорода одновременно принадлежит двум

полиэдрам, участвующим в образовании каркаса. Кремнекислородный анион-радикал $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ в структуре минерала является бесконечной вытянутой цепью. Для изучаемого минерала может быть предложена следующая кристаллохимическая формула: $\text{Na}_{1.98}(\text{Zr}_{0.97}\text{Hf}_{0.02})(\text{Si}_4\text{O}_{10.94}\text{OH}_{0.06})$, которая очень близка к идеальному составу.

Анализ структуры и химического состава власовита из агпаитовых сиенит-пегматитов Бурпалинского массива выявил следующие особенности минерала: наличие двух подпозиций для положения одного из дополнительных катионов натрия, заселенных примерно на 77% и 19% соответственно; присутствие пяти активных кислородных позиций (вершины октаэдров ZrO_6), которые могут частично замещаться OH^- группами; а также частичное замещение атомов циркония гафнием.

Учитывая наблюдаемое в минерале распределение катионов и анионов, следующие схемы изоморфного замещения могут быть предложены для власовита из Бурпалинского массива: $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \rightarrow \square + \text{OH}^-$; $\text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Hf}^{4+}$.

В Главе 2.2. «Кристаллохимические особенности эльпидита из Бурпалинского массива и массива Хан-Богдо» представлены результаты комбинирования электронно-зондового микроанализа и рентгеноструктурного исследования монокристаллов эльпидита из агпаитовых сиенит-пегматитов (Бурпалинский массив) и щелочных гранитов (Хан-Богдинский массив), которые позволили выявить некоторые различия в химическом составе, геометрических параметрах и параметрах искажений в структуре и отметить изоморфные замещения, осуществляемые в нескольких структурных позициях в составе соединений. Эльпидит – водный щелочной цирконосиликат, представитель микропористых гетеросиликатов, характеризующийся смешанным тетраэдрически-октаэдрическим каркасом. Кремнекислородный анион-радикал $[\text{Si}_6\text{O}_{15}]^{6-}$ в виде ленты вытянут в эльпидите вдоль оси *a*. Соседние ленты связаны между собой посредством Zr- и Na-полиэдров, образуя незамкнутый каркас (Рис. 1). Ионы натрия располагаются в двух внекаркасных полостях. Для исследованных образцов эльпидита можно предложить следующие кристаллохимические формулы: $(\text{Na}_{1.86}\text{K}_{0.01})(\text{Zr}_{0.94}\text{Hf}_{0.02}\text{REE}_{0.02})[\text{Si}_6\text{O}_{14.79}(\text{OH})_{0.21}] \cdot 3.10\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Na}_{1.82}\text{K}_{0.02}\text{Cu}_{0.01})(\text{Zr}_{0.93}\text{Hf}_{0.02}\text{REE}_{0.01})[\text{Si}_6\text{O}_{14.71}(\text{OH})_{0.29}] \cdot 3.06\text{H}_2\text{O}$ – для образцов эльпидита из Бурпалинского массива; $(\text{Na}_{1.21}\text{Ca}_{0.31}\text{Y}_{0.03}\text{Fe}_{0.03}\text{K}_{0.01}\text{Cu}_{0.01}\text{Ti}_{0.01}\text{Mn}_{0.01})(\text{Zr}_{0.94}\text{REE}_{0.02}\text{Hf}_{0.01})[\text{Si}_6\text{O}_{14.94}(\text{OH})_{0.06}] \cdot 2.94\text{H}_2\text{O}$ и $(\text{Na}_{1.04}\text{Ca}_{0.40}\text{Y}_{0.01}\text{Fe}_{0.01}\text{K}_{0.01})(\text{Zr}_{0.95}\text{REE}_{0.01}\text{Hf}_{0.01})[\text{Si}_6\text{O}_{14.79}(\text{OH})_{0.21}] \cdot 2.79\text{H}_2\text{O}$ – для образцов эльпидита из месторождения Хан-Богдо. Упрощенные формулы

изученных эльпидитов из Бурпалинского массива и массива Хан-Богдо будут выглядеть соответственно, как:

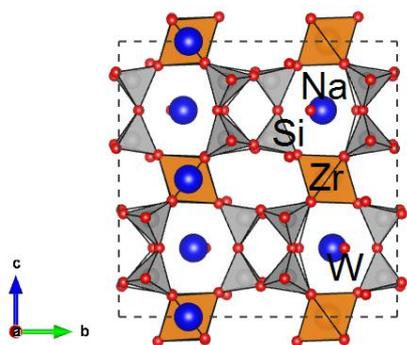


Рисунок 1. Кристаллическая структура эльпидита в проекции вдоль оси *a*. Si-тетраэдры и Zr-октаэдры окрашены в серый и оранжевый цвет соответственно. Атомы Na и O – синие и красные сферы. W – атом кислорода молекулы H₂O.

Учитывая наблюдаемое распределение катионов и анионов, предложены следующие схемы изоморфного замещения для эльпидита из Бурпалинского массива: $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \square + \text{OH}^-$; $\text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Hf}^{4+}$; $\text{Zr}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{REE}^{3+} + \text{OH}^-$. Установлено, что для более высокотемпературного эльпидита из массива Хан-Богдо по сравнению с минералом из Бурпалинского месторождения схемы изоморфного замещения более сложны: $\text{Zr}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{REE}^{3+} + \text{OH}^-$, $\text{Zr}^{4+} \leftrightarrow \text{Hf}^{4+}$; $2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\square$; $\text{Na}^+ + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \square + \text{OH}^-$. Эти механизмы замещения показывают, что процесс ионного обмена в эльпидите из массива Хан-Богдо имеет избирательный характер: один тип ионного обмена реализуется в одной из позиций Na за счет замещения его ионами Ca (имеющими ионный радиус, аналогичный Na) и удаления из структуры одной молекулы воды (W), другой тип связан с исчезновением катиона Na из второй позиции Na, расположенной в более объемном координационном полиэдре, и появлением вакансии, уравновешенной замещением $\text{OH}^- \leftrightarrow \text{O}^{2-}$. Изоморфизм $\text{Na} \leftrightarrow \text{Ca}$ в структуре эльпидита из массива Хан-Богдо затрагивает две позиции натрия и одну позицию молекулы воды.

Важная информация о кристаллических структурах также была получена из анализа локальной и общей устойчивости структур. Структуры обоих образцов (из Бурпалинского и Хан-Богдинского массивов) можно считать стабильными, однако вхождение в состав монгольского образца кальция приводит к локальному структурному напряжению, в результате чего кристаллическая структура бурпалинского эльпидита является более рефлексированной.

В Главе 2.3. «Кристаллохимические особенности армстронгита из массива Хан-Богдо» приводится описание проведенного впервые для армстронгита из щелочных гранитов массива Хан-Богдо исследования методами монокристалльного рентгеноструктурного анализа, электронно-зондового микроанализа и инфракрасной спектроскопии, которое показало, что армстронгит

является моноклинным и кристаллизуется в пространственной группе $C2/m$, проявляет двойникование (монокристалл состоит из двух компонентов, повернутых вокруг оси второго порядка, параллельной $[100]$) и содержит значительные концентрации РЗЭ (0.45 масс%).

Армстронгит относится к группе цирконосиликатов с общей формулой $[Zr_mSi_nO_{3m+2n}]^{-2m}$, и характеризуется смешанным каркасом из силикатных слоёв $[Si_6O_{15}]$, связанных между собой октаэдрами ZrO_6 посредством соединения октаэдров и тетраэдров через общие вершины (Рис. 2). Структурные характеристики армстронгита, такие как пространственная группа, содержание и расположение молекул воды, до этого исследования оставались предметом дискуссии. Возможные пространственные группы ($C2$, Cm и $C2/m$) и количество молекул в формульной единице (2.5 и 3) предлагались в работах Н.В. Владыкина и соавторов (1973), А.А. Кашаева и А.Н. Сапожникова (1978), Дж. Джамбор с соавторами (Jambor et al., 1987) и Ю.К. Кабалова с соавторами (Kabalov et al., 2000). Структурное уточнение показало, что в исследуемом армстронгите на одну элементарную ячейку имеется только два положения, занятые молекулами воды, что подтверждается результатами инфракрасной спектроскопии: наблюдаются две полосы деформационных колебаний примерно при 1640 и 1610 см^{-1} (Рис. 3), что свидетельствует о наличии двух групп воды в разных окружениях.

С учетом вышеизложенного можно предложить следующую кристаллохимическую формулу исследуемого армстронгита: $(Ca_{0.96}Ce_{0.01}Yb_{0.01})Zr_{0.99}Si_6O_{14.97} \cdot 2.02H_2O$. Гетерополиэдрические каркасы армстронгита и эльпидита имеют некоторое топологическое сходство. Для обоих минералов характерны гетерополиэдрические цепочки состава $[Zr_2Si_4O_{12}]$, но в эльпидите эти цепочки соединены зеркальными плоскостями, а в армстронгите – вращением вокруг оси второго порядка. Сравнительный анализ показывает, что соответствие кристаллических структур эльпидита и армстронгита может быть

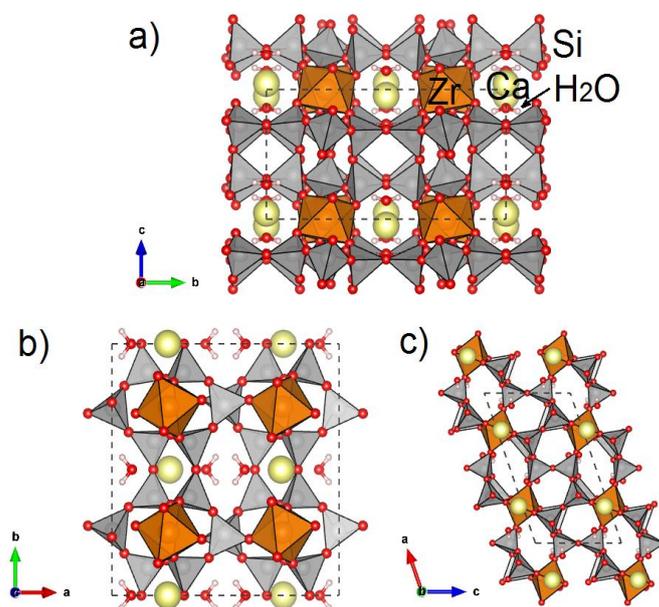


Рисунок 2. Кристаллическая структура армстронгита в проекции вдоль оси a (а), c (б) и b (с). Si-тетраэдры и Zr-полиэдры окрашены в серый и оранжевый цвет соответственно, атомы Ca и H – желтые и светло-розовые сферы соответственно.

достигнуто путем небольших поворотов и деформаций полиэдрических элементов структуры, а также посредством реакции $\text{Na}_2\text{Zr}(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{CaZr}(\text{Si}_6\text{O}_{15}) \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$.

2.4. «Кристаллохимические особенности нарсарсукита из Мурунского массива». Нарсарсукит входит в группу микропористых титаносиликатов с трубчатыми цепочками тетрагонального поперечного сечения. Анион-радикал $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ строится на последовательности $[\text{Si}_4\text{O}_{12}]^{8-}$ -колец, которые соединяются между собой, образуя трубчатую цепочку вдоль оси *c* (Рис. 4а). Образуя микропористый каркас, цепочки $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ соединены с прямыми цепочками из октаэдров $[\text{TiO}_5]^{6-}$, скрепленных между собой вершинами (Рис. 4а). В полостях трубок располагаются атомы Na (Рис. 4б).

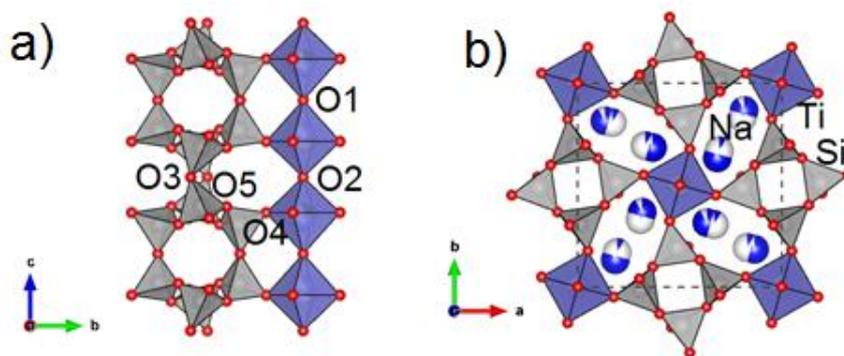


Рисунок 4. Фрагмент кристаллической структуры нарсарсукита: а) две цепочки $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ и их соединение с октаэдрической цепочкой $[\text{TiO}_5]^{6-}$; б) структура в проекции вдоль оси *c*. Si-тетраэдры закрашены серым цветом, Ti-октаэдры – сиреневым, атомы Na – синие сферы.

Кристаллохимические формулы изучаемых образцов нарсарсукита:



В результате анализа рентгеноструктурных данных, впервые полученных для нарсарсукита из даек лампрофиров Мурунского массива, было выявлено структурное разупорядочение октаэдрической и интерстициальной позиций (Рис. 4б) и предложен основной механизм замещения: $\text{Ti}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + (\text{F}^-, \text{OH}^-)$, осуществляемого в структуре минерала. Таким образом, предполагается, что особенность кристаллической структуры нарсарсукита влияет на химический состав минерала. Как следствие, общая формула нарсарсукита должна быть записана как $\text{Na}_4\{(\text{Ti}^{4+}_{1-x}, \text{M}^{3+}_x)[\text{O}_{1-x}(\text{OH}, \text{F})_x]\}_2(\text{Si}_8\text{O}_{20})$, где $0 < x \leq 1$.

При сравнении нарсарсукита с изоструктурными аналогичными соединениями отмечается, что исследуемый минерал имеет меньшие значения параметров объема элементарной ячейки по сравнению с синтетическими изоструктурными аналогами $\text{K}_2\text{ScF}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ и $\text{Rb}_2\text{ScF}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ (Kolitsch и Tillmanns

(2004) и Kahlenberg et al. (2014)), вследствие чего плотность каркаса нарсарсукита имеет более высокое значение, чем у двух других соединений (21.91 по сравнению соответственно 19.50 и 18.99), при том, что при меньшем значении параметра FD способность ионного обмена соединения выше.

В Главе 2.5. «Кристаллохимические особенности гакманита (разновидность содалита) из Инаглинского месторождения» представлены результаты впервые проведенного кристаллохимического исследования серосодержащего содалита – гакманита из щелочных пегматитов ультраосновного массива Инагли (Южная Якутия), который обладает фотохромными и люминесцентными свойствами.

Основой кристаллической структуры является алюмосиликатный каркас содалитового типа (SOD), состоящий из плоских шестерных колец из AlO_4 - и SiO_4 -тетраэдров, уложенных с последовательностью чередования ABCABC в направлении тройной оси [111]. Содалитовые полости кубооктаэдрической формы ограничены шестью четырехчленными и восемью шестичленными кольцами тетраэдров параллельно. Восемь ионов натрия в кубической элементарной ячейке структурно эквивалентны и лежат на ее диагоналях, причем четыре иона Na располагаются вблизи иона хлора в центре куба и четыре – вблизи ионов хлора в вершинах куба. Кристаллохимическая формула инаглинского гакманита имеет вид: $Na_{8.07}K_{0.02}Fe_{0.01}(Al_{5.96}Si_{6.04})O_{24.09}(Cl_{1.66}S_{0.17})$.

Наибольшее сходство по содержанию основных компонентов и дополнительных анионов имеют образцы гакманита из Инагли, Хибин (Borgström, 1901) и Илимаусака (Zahoransky et al., 2016). С образцами гакманита из пегматитов комплекса Илимаусак инаглинский гакманит объединяет не только близость химического состава, но и похожие оптические характеристики. Однако, отметим, что ЭПР-спектр исследуемого гакманита из щелочного массива Инагли не имеет характерных для F-центров (вакансия хлора, захватившая электрон) линий, что указывает на отсутствие вакансионного механизма компенсации заряда в исследуемом минерале (Шендрик и др., 2023).

Согласно полученным рентгеноструктурным данным, дополнительными анионами в гакманите из массива Инагли являются Cl^- и S_2^- . Спектры возбуждения и люминесценции образца гакманита, представленные нами в работе Т.А. Радомской с соавторами (2020) подтверждают наличие в гакманите иона S_2^- . Выполненные расчеты указывают на отсутствие в структуре гакманита таких анионов, как S^{2-} , S_2^{2-} , $(SO_4)^{2-}$.

Глава 2.6. «Кристаллохимические особенности канкринита из Жидойского массива» посвящена исследованию алюмосиликата,

принадлежащего к семейству фельдшпатоидов, характеризующегося наличием в структуре слоев шестичленных колец Si- и Al-тетраэдров, уложенных друг на друга вдоль оси *c* и образующих трехмерный открытый каркас (Рис. 5а), и содержащего $(\text{CO}_3)^{2-}$ как основной анионный компонент в пустотах каналов. Каждая CAN-полость содержит позиции Na1 и H₂O (Рис. 5b).

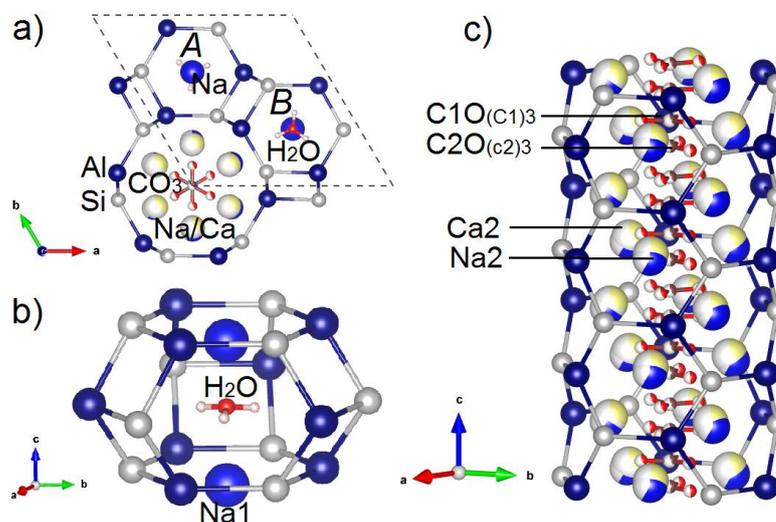


Рисунок 5. Схематическое изображение каркаса канкринита (а), состоящего из CAN-полостей (b) и каналов (с), занятых внекаркасными катионами (Na и Ca – синяя и желтая большая сфера соответственно), анионными группами (треугольником CO₃: C и O –коричневые и красные сферы соответственно) и молекулами воды (атомы O и H – красные и светло-розовые сферы соответственно). Частично белая окраска сфер указывает на вакансию. Проиллюстрирована последовательность АВ-стекинга (а).

Впервые выявленные кристаллохимические характеристики для образца канкринита из Жидойского массива несколько отличаются от предварительно описанных в литературе структурных особенностей минерала. Кристаллохимическая формула для исследуемого канкринита: $\text{Na}_{6.47}\text{Ca}_{1.23}\text{K}_{0.01}[\text{Al}_{5.97}\text{Si}_{6.03}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{1.45}(\text{SO}_4)_{0.03}\text{Cl}_{0.01} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Обнаруженные в результате данного исследования структурные особенности канкринита являются уникальными, так как ранее они не наблюдались в таком сочетании среди структурных характеристик, описанных для образцов канкринита из других месторождений. В кристаллической структуре канкринита из Жидойского массива группы CO₃ занимают центр канала в двух взаимоисключающих и изоориентированных конфигурациях (Рис. 5с). Вторая характерная особенность изученного образца - разупорядочение положения катиона M₂, расщепляющегося на две подпозиции: Na2 и Ca2 (Рис. 5с). Кроме этих двух отличительных особенностей, в нашем образце позиция Ow (кислород молекулы H₂O) расположена на тройной оси (Рис. 5b), что было отмечено только в работах Д. Исуповой с соавторами (Isupova et al., 2010) и И. Хассана и др. (Hassan

et al., 2006) для канкринитов из Ильменских гор (Россия) и Банкрофта (Канада), соответственно. В большинстве опубликованных моделей структуры минерала наблюдалось отклонение координат Ow от идеальной позиции в координатах $(2/3, 1/3, z)$.

Выявленные структурные особенности отражаются в положении и расщеплении характерных полос, связанных с колебаниями групп CO_3 , в ИК-спектре и спектре комбинационного рассеяния.

Для анализа меры деформации кристаллической структуры, выраженной в глобальном индексе нестабильности мы рассмотрели несколько моделей, среди которых наиболее релаксированными являются те, в которых натрий занимает позицию $Na2$ и связан с двумя $C1$ -карбонатными группами или одной группой $C1O_{(C1)3}$ и вакансией. Анализ стабильности показывает, что координация $Na2/Ca2$ и окружение CO_3 -треугольников является движущей силой стабилизации модели кристаллической структуры. Согласно предположениям И. Хассана и П. Бусека (Hassan and Buseck, 1992), замещение или позиционное упорядочение (или то и другое) межкаркасных катионов и анионов может быть причиной появления сверхструктуры, которая должна разрушаться при нагревании (Hassan et al., 2006).

Структурные каналы канкринита имеют бóльшие размеры по отношению к апертуре CAN -полости и могут содержать крупные гостевые атомы и молекулярные группы.

Глава 3. «Сравнительная кристаллохимия кольцевых силикатов».

В Главе 3.1. «Кристаллохимические особенности согдианита из массива Дара-й-Пиоз» представлены результаты проведенного комплексного исследования образца железобогатенного согдианита из пегматитов в щелочных граносиенитах массива Дара-й-Пиоз, включающее кристаллохимический анализ, КР и ИК-спектроскопию и высокотемпературную рентгеновскую дифракцию.

Кристаллическая структура кольцевого силиката согдианита (Рис. 6) образована каркасом из пар противоположно направленных колец тетраэдров $[Si_6O_{18}]$, которые объединяются, образуя ячейки состава $[Si_{12}O_{30}]$, которые выстраиваются в столбцы. Дополнительные тетраэдры, центрированные ионами Li , соединяют эти колонны как по горизонтали, так и по вертикали. Октаэдрически координированные A -катионы также вносят свой вклад в связывание каркаса. $[9]$ -координированная позиция B расположена на оси шестого порядка между структурными единицами $[Si_{12}O_{30}]$, положение C расположено внутри нее. Значение параметра $I_{G,total}$ (количество информации, выраженное в числе бит на элементарную ячейку, Krivovichev, 2013) составляет около 234 бит/яч. и относит

согдианит к категории структур средней сложности (100–500 бит/яч., Krivovichev, 2013).

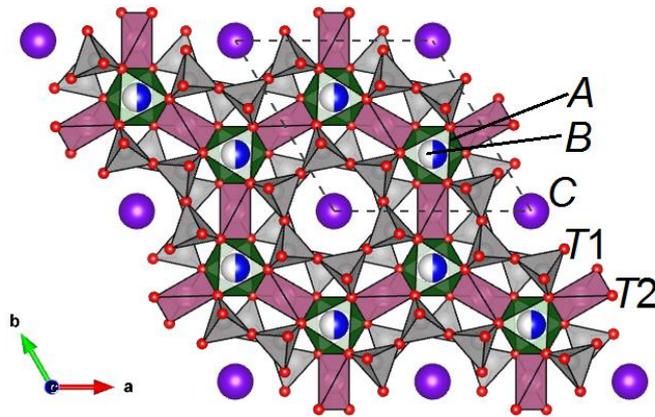


Рисунок 6. Кристаллическая структура исследуемого согдианита в проекции вдоль оси *c*. А-полиэдры окрашены в темно-зеленый цвет. Позиции В – синего цвета. Частично белая окраска сфер указывает на частично вакантные позиции. Атомы С обозначены фиолетовыми сферами. Тетраэдры Т1 и Т2 окрашены в серый и розовый цвета соответственно. Показана элементарная ячейка.

Исученный образец имеет кристаллохимическую формулу $A(\text{Fe}^{3+}_{0.74}\text{Zr}_{0.64}\text{Ti}_{0.46}\text{Al}_{0.15})^B(\square_{1.02}\text{Na}_{0.98})^C\text{K}[\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$. Следуя выводам из работы М. Купера и др. (Cooper et al., 1999), исследованный согдианит представляет собой твердый раствор, в основном состоящий из сугилитового (Su) и согдианитового (So) с незначительным присутствием безазанскитового (Be) и алюмосугилитового (Sa) миналов. Однако, в данном кристалле позиция А содержит больше четырёхвалентных катионов (циркония и титана), чем трёхвалентных (Рис. 7), в то время как позиция В является преобладающе

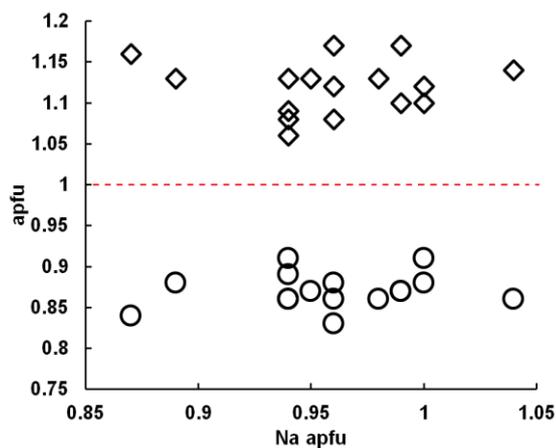


Рисунок 7. Количество 3+- (круги) и 4+- зарядных (ромбы) элементов в положении А кристаллохимической формулы исследуемого согдианита в зависимости от содержания Na, выраженные в атомах на формульную единицу (apfu), по данным химического анализа, полученных в 17 точках четырех анализируемых образцов.

вакантной. Согласно Ф. Хоторну (Hawthorne, 2002, 2023), такой состав соответствует минеральной фазе, в которой крайним членом химической изоморфной серии является согдианит идеального состава $\text{Zr}_2\square\text{KLi}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$. Это также подтверждается спектрами инфракрасного поглощения и КР. Исследуемый образец соответствует минералу согдианиту с преобладанием Fe в позиции А в его кристаллической структуре и кристаллохимической формуле.

Структурные каналы в согдианите вытянуты в направлении осей *c* и *a* и окружены 6- и 4-членными кольцами из Si-тетраэдров соответственно. Эффективная ширина канала I (*escw*), рассчитываемая путем вычитания значения 2.7 Å из расстояния

между атомами кислорода в наименьшем n -кольце или свободной апертуре и составляет $2.49 \times 2.49 \text{ \AA}$, а канал II имеет $ecw = 1.17 \times 0.87 \text{ \AA}$. Таким образом, апертура внутренних каналов согдианита не соответствует критерию $ecw \geq 3.2 \text{ \AA}$ (Cadoni and Ferraris, 2011), и структурный тип минерала не может считаться микропористым. Однако ионы К занимают поры в канале I, соответственно он может вмещать гостевые атомы с размерами, подобными ионам К или молекулам H_2O , что обеспечивает подвижность ионов внутри этих каналов. Канал II при этом, скорее всего, вовлечен в механизмы миграции катионов Li и Na через возникновение в них междоузельных катионных позиций, как описано в работах С.-Х. Парка и Б. Рёски с коллегами (Park et al., 2007 2023; Röska et al., 2018).

В Главе 3.2. «Кристаллохимические особенности одинцовита из Мурунского массива» рассматриваются сведения о химическом составе и кристаллической структуре одинцовита из сиенитов Мурунского массива, полученные посредством анализов локальной и общей устойчивости структуры и распределения основных и примесных катионов между полиэдрическими позициями структуры путем комбинирования результатов электронно-зондового микроанализа и уточнения кристаллической структуры. Впервые получены экспериментальные ИК- и КР- спектры.

В структуре одинцовита 6-членные кольца $[\text{Si}_6\text{O}_{18}]^{12-}$, расположены вдоль направления $[110]$ и параллельных друг другу. Отдельные тетраэдры (позиция T4), центрированные ионами Be, соединяют эти кольца, образуя искаженные ленты (Рис. 8). Четыре Si- и два Be-тетраэдра образуют 6-членные кольца $[\text{Si}_4\text{Be}_2\text{O}_{18}]^{12-}$, а два Si- и два Be-тетраэдра образуют четырехчленные кольца (Рис. 8). Si-Be-ленты на разных уровнях сдвинуты относительно друг друга на $\frac{1}{4}$ элементарной ячейки в направлении $[110]$. Два Ti-октаэдра, связанные общим ребром, прикрепляются к свободным вершинам Si-тетраэдров, фиксируя ленты и образуя смешанный тетраэдрически-октаэдрический каркас с трубчатой структурой. Кроме того, в этом гетерогенном каркасе можно выделить еще одно структурное кольцо, состоящее из трех Si-тетраэдров, одного Be-тетраэдра и двух Ti-октаэдров. Полости структуры одинцовита заняты катионами щелочных и щелочноземельных металлов. Параметр $I_{G,total}$ (Krivovichev, 2013) для одинцовита составляет около 543 бит/яч., относя одинцовит к категории минералов со сложными структурами (500–1000 бит/яч., Krivovichev, 2013).

Определение кристаллохимической формулы одинцовита представляет некоторую сложность из-за присутствия атомов с переменными состояниями валентности в различных структурных позициях. Усредненная

кристаллохимическая формула изученного единцовита:
 $K_{1.99}Na_{3.67}Ca_{2.96}Sr_{0.27}Li_{0.09}Ti_{1.72}Fe_{0.27}V_{0.02}Be_4Si_{11.99}Al_{0.01}O_{37.95}(OH)_{0.05}$.

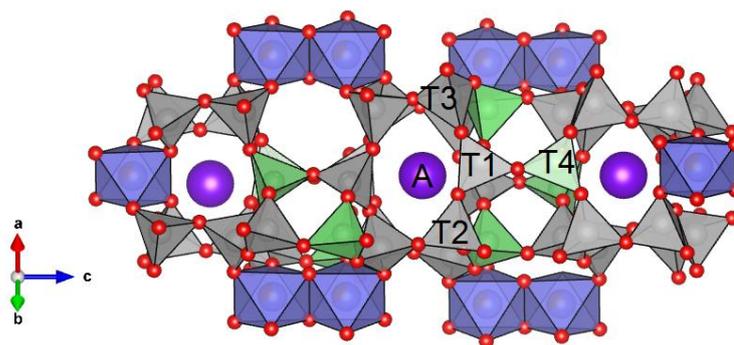


Рисунок 8. Фрагмент структуры единцовита, демонстрирующий тетраэдрические связи и структурный канал. Ti-октаэдры (M4) – окрашены в лиловый цвет, Si-тетраэдры (положения T1–T3) – в серый, а Be-тетраэдры (T4) – в зеленый.

Распределение катионов, представленное в Таблице 1, было установлено путем объединения результатов электронно-зондового микроанализа с результатами уточнения кристаллической структуры, для чего использовалась следующая процедура: 1) все атомы K были отнесены к позиции A; (2) присутствие Be в позиции T4 подтверждено уточнением атомного номера и исходя из полученных значений параметров теплового смещения; (3) Ti, Fe и V были отнесены к позиции M4 на основании уточненной заселенности позиции и расстояний <катион–кислород>; (4) Li был назначен в позицию M2 с последующим определением к ней атомов Na до полного её заполнения; 5) оставшиеся атомы Ca, Na и Sr распределялись по позициям M1 и M3 до полного заполнения позиций, при этом сохраняя близкое к экспериментальным значение среднего атомного номера и величин средних межатомных расстояний в полиэдрах (Таблица 1).

Таблица 1. Распределение катионов по полиэдрическим позициям, координационное число (КЧ), средние атомные номера (e^-) позиций катионов катионных и средние межатомные расстояния в полиэдрах (Å), определенные с помощью уточнения структуры по данным рентгеноструктурного анализа (X-ray) и химического анализа электронно-микронзондовым методом (EPMA).

Позиция	Заполнение	КЧ	e^- X-ray	e^- EPMA	<катион–анион> X-ray	< катион–анион > EPMA
A	$K^+_{1.00}$	8	19.321	19.00	3.002	2.89
M1	$Na_{0.76}^{+}Ca_{0.17}^{2+}Sr_{0.06}^{2+}$	8	14.655	14.04	2.586	2.53
M2	$Na_{0.95}^{+}Li_{0.05}^{+}$	8	9.988	10.60	2.605	2.55
M3	$Ca_{0.86}^{2+}Na_{0.09}^{+}Sr_{0.05}^{2+}$	8	20.062	20.09	2.547	2.51
M4	$Ti_{0.86}^{4+}Fe_{0.13}^{3+}V_{0.01}^{2+}$	6	23.330	22.53	1.993	1.99

Наличие химически различающихся структурных единиц в элементарной ячейке единцовита позволяет провести оценку структурной деформации. Принимая во внимание только значение $G_{\text{Общ}}$, всю кристаллическую структуру можно считать значительно напряженной ($G_{\text{Общ}}$ равен 23.29%).

При значении плотности каркаса (FD) равном 20.6 единцовит находится в диапазоне значений от 14 до 22, характерном для цеолитов и микропористых гетеросиликатов с тетраэдрическим и октаэдрическим каркасом. Однако апертура внутренних каналов единцовита в отношении свободного проникновения через нее гостевых атомов непригодна, и минерал нельзя считать микропористым. При этом поры в этом канале заняты калием и могут вмещать гостевые атомы с размерами, подобными размерам ионов K или молекул H_2O , что обеспечивает подвижность ионов внутри канала. Дальнейшее изучение ионообменных свойств соединений типа единцовита может дать ценную информацию об их потенциале в различных приложениях.

Глава 4. «Сравнительная кристаллохимия слоистых силикатов».

В Главе 4.1. «Кристаллохимические особенности туркестанита из массива Дара-й-Пиоз» представлены впервые полученные результаты монокристалльного рентгеноструктурного исследования кристаллов туркестанита – редкого минерала со структурой средней сложности ($I_{G, \text{total}} = 156$ бит/яч., Krivovichev, 2013) – из щелочно-сиенитовых пегматитов массива Дара-й-Пиоз; минерал является тетрагональным и имеет усредненную кристаллохимическую формулу: $(\text{Th}_{0.84}\text{U}_{0.12})(\text{Ca}_{1.24}\text{Na}_{0.65})(\text{K}_{0.75}\square_{0.25})\text{Si}_8\text{O}_{19.72}(\text{OH})_{0.28}$. Формула сбалансирована по механизму замещения: $\text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{OH}^-$. С присутствием в структуре иона уранила $(\text{UO}_2)^{2+}$ связана люминесценция, наблюдаемая нами в туркестаните (Kaneva et al., 2023).

Туркестанит относится к группе эканита и представляет собой однослойный слоистый силикат. Тетраэдры соединяются через общие вершины и образуют двойные четырехчленные кольца $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]$. Интерстициальный комплекс состоит из [8]-координированного иона Ca^{2+} , [8]-координированного иона Th^{4+} и [12]-координированного K^+ , замыкающего крупные полости каркаса. Внутри кристаллической структуры туркестанита можно выделить три типа каналов (Рис. 9). Каналы I и II вытянуты вдоль a и b и ограничены тетраэдрами (канал I) и полиэдрами, соединяющимися с четырехчленными тетраэдрическими кольцами (канал II). Полости в канале I заняты ионами K^+ . Канал III образован тетраэдрическими кольцами и протягивается параллельно оси c . Несмотря на наличие каналов, туркестанит не может считаться микропористым, поскольку

размеры наименьшей свободной апертуры канала ниже требуемого для этого минимума значения. Однако канал I туркестанита достаточно велик, чтобы теоретически мог пропускать через свою апертуру дополнительные атомы или атомные группы, например, молекулы воды.

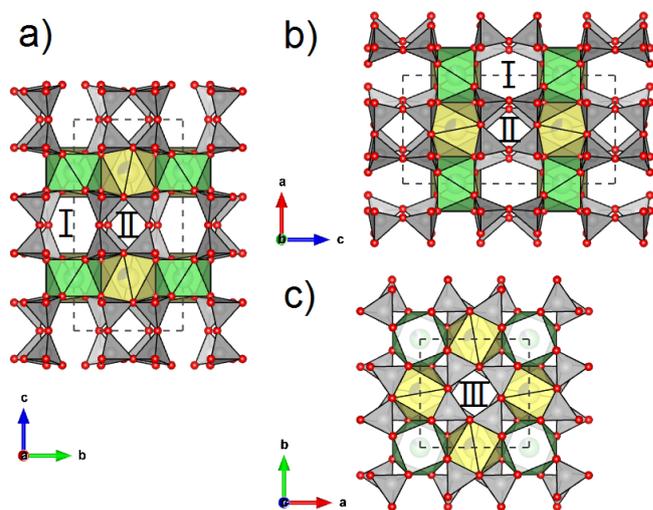


Рисунок 9. Кристаллическая структура туркестанита в проекции вдоль оси *a* с апертурой каналов I и II (а), вдоль оси *b* с апертурой каналов I и II (b) и вдоль оси *c* с апертурой канала III (с). Si-тетраэдры показаны серым цветом; А и В полиэдры – зеленым и желтым соответственно. Атомы О – красные сферы. Атомы К не показаны.

Глава 4.2. «Кристаллохимические особенности карлтонита из массива Мон-Сент-Илер и фторкарлтонита из Мурунского массива» представляет результаты применения многометодного подхода к исследованию нового минерала из уникальных чароититовых пород Мурунского массива – фторкарлтонита. Рентгеноструктурный анализ подтверждает, что минерал, как и изученный ранее изоструктурный ему карлтонит из мраморных ксенолитов в нефелиновом сиените массива Мон-Сент-Илер (Chao, 1972) имеет тетрагональную симметрию; усредненная химическая формула, рассчитанная на основе результатов электронно-зондового микроанализа и уточнения кристаллической структуры:

$K_{0.99}Na_{3.86}Ca_{3.87}Sr_{0.02}Si_{7.99}Al_{0.01}O_{18}(CO_3)_{3.81}(F_{0.60}OH_{0.40}) \cdot 1.42H_2O$. Содержание H_2O , F и CO_3 было подтверждено методами термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии, инфракрасной спектроскопии и уточнения заселенности структурных позиций. Исследованный для сравнения образец карлтонита из массива Мон-Сент-Илер имеет среднюю химическую формулу: $K_{0.82}Na_{4.03}Ca_{3.92}Sr_{0.01}Si_{7.98}Al_{0.02}O_{18}(CO_3)_{3.85}(OH_{0.61}F_{0.39}) \cdot 1.23H_2O$. На Мурунском массиве, также, как и на месторождении Мон-Сент-Илер, присутствие образцов с содержанием только фтора или только гидроксильного иона отмечено пока не было. На Маломурунском массиве встречаются зональные зерна с различным содержанием F и OH: в малых зернах с бледно-синим оттенком, преобладают области с содержанием фтора в диапазоне от 0.17 до 0.78%, что соответствует химическому составу карлтонита. Предположительно, уменьшение содержания фтора от центральных частей к периферии отражает эволюцию окружающей среды

во время формирования минерала, а именно, снижение концентрации фтора в процессе кристаллизации. Как следствие, не исключается возможность присутствия фторкарлтонита в породах массива Мон-Сен-Илера (Канада).

Карлтонит и фторкарлтонит представляют собой слоистые силикаты с двумерной бесконечной полимеризацией тетраэдров в двойной тетраэдрический слой (Рис. 10). Соседние одиночные слои соединены между собой тетраэдрами, направленными вниз. Двойные тетраэдрические слои соединены слоями (Na(O,F,H₂O))-октаэдров, (Ca(O,F))- и (КО)-полиэдров. CO₃-группы и молекулы H₂O занимают межслоевое пространство. Параметр $I_{G,total} \sim 923$ бит/яч. фторкарлтонита и карлтонита соответствует категории сложных структур (500-1000 бит/яч., Krivovichev, 2013).

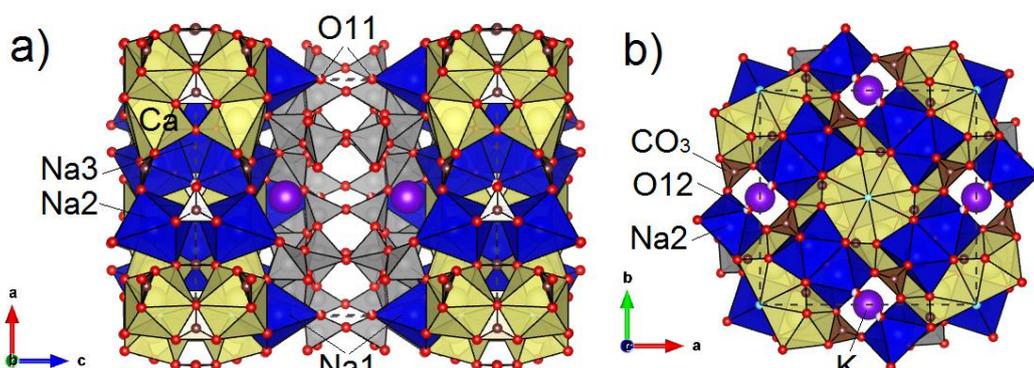


Рисунок 10. Кристаллическая структура фторкарлтонита в проекции вдоль оси *b* (а) и оси *c* (b). Na-, Ca-полиэдры, Si-тетраэдры изображены синим, желтым и серым цветом соответственно. Атомы калия показаны фиолетовым, треугольники CO₃ изображены коричневым цветом.

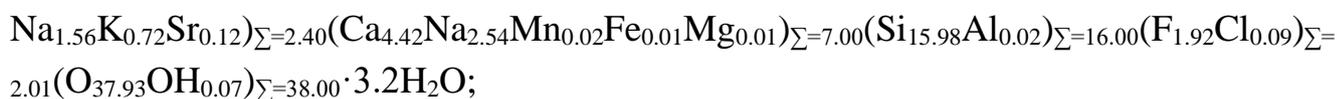
Фторкарлтонит и карлтонит – не просто структурные аналоги, они являются минералами, имеющими как структурные и химические сходства, так и свои собственные характерные особенности. Детальное кристаллохимическое исследование выявило отличительные особенности внутреннего строения: в кристаллической структуре карлтонита атом К расщеплен на два различных положения, занятых на 89% и 6% соответственно, тогда как позиция К в фторкарлтоните упорядочена, хотя геометрические параметры и параметры структурных искажений в исследуемых образцах имеют довольно схожие значения. Образец фторкарлтонита позднемагматического происхождения, по сравнению с более низкотемпературным карлтонитом гидротермального генезиса, имеет существенно более высокое содержание F и К и более низкое содержание Na и Ca.

В Главе 4.3. «Кристаллохимические особенности федорита из Мурунского массива» рассматриваются результаты проведенного детального кристаллохимического исследования образцов федорита из трёх различных минеральных ассоциаций, обнаруженных на Мурунском массиве: обнажение

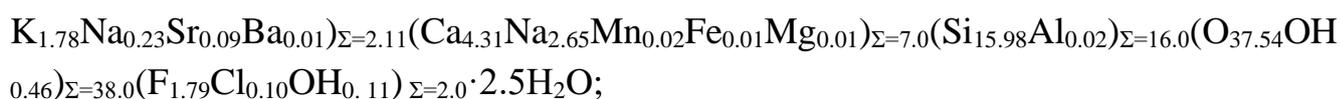
брукит-анатаз-кварц-полевошпатовых пород Гавриловской зоны (Gav) и чароитовые карьеры Якутского (Yak) и Иркутского (Irk) районов – которое показало, что образцы федорита различаются содержанием атомов К и молекул H₂O в межслоевом пространстве.

Кристаллохимические формулы исследуемых образцов федорита:

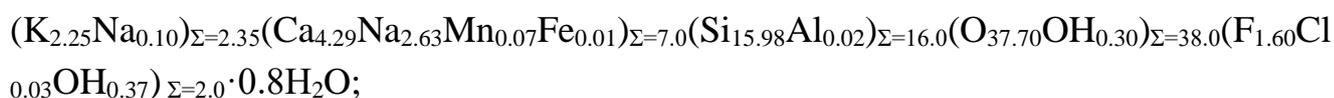
Gav-33:



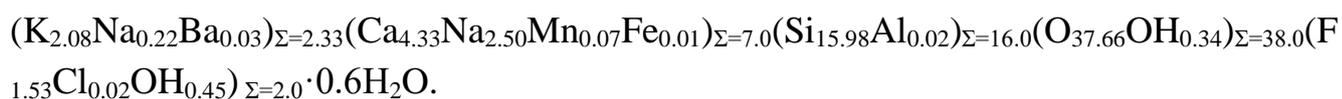
Gav-43:



Yak-5:



Irk-53:



Федорит представляет собой слоистый силикат с двумерной бесконечной тетраэдрической полимеризацией (Рис. 11). Слои $[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}]^{12-}$ вытянуты перпендикулярно оси *c* и состоят из шестичленных колец двух типов: (1) кольцо из шести направленных вверх тетраэдров и (2) кольцо из четырех обращенных вверх и двух направленных вниз тетраэдров. Соседние одиночные слои соединены между собой двумя обращенными вниз тетраэдрами. Двойные тетраэдрические слои соединены со слоями ((Ca,Na)(O,F))-октаэдров. Атомы К, Na и молекулы H₂O занимают межслоевое пространство. Согласно подходу оценки сложности структур С.В. Кривовичева (Krivovichev, 2013) сложность структуры федорита оценивается как средняя: $I_{G,total} \sim 361$ бит/яч.

Во всех проанализированных кристаллах длины связей и значения объемов октаэдров очень близки. Это сходство, скорее всего, связано с очень близким составом октаэдрических позиций и близкими значениями ионных радиусов Na и Ca. Еще одним общим признаком для структур исследованных образцов является наличие молекулы воды в положении Ow20. В отличие от структурных моделей Р. Митчелла и П. Бёрнса (Mitchell and Burns, 2001), где заселенность этой позиции изначально предполагалась равной 1, в наших моделях ее заселенности уточнялись.

Для более детального описания структурной связи был проведен сравнительный анализ характеристик полиэдров и параметров деформации структурных моделей федорита, лалондейта, марнита и эллингсенита, имеющие

модули $OT_2\bar{T}_2O$ или $OT_2X\bar{T}_2O$, аналогичные либо близкие к федоритовому. Рассчитанные значения указывают на бóльшую нерегулярность координационных полиэдров лалондейта, мартинита и эллингсенита по отношению к структуре федорита.

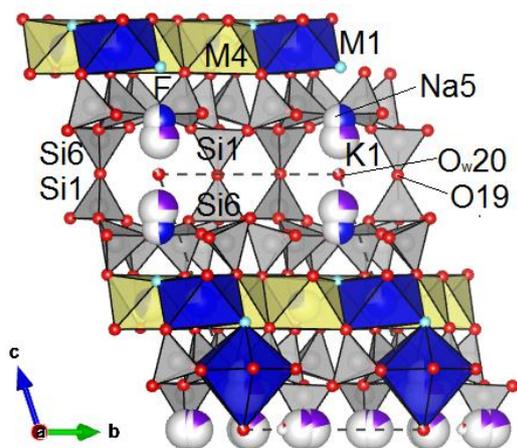


Рисунок 11. Изображение фрагмента структуры федорита, демонстрирующее соединение слоев O и T_2 , слоев T_2 и \bar{T}_2 и межслоевые позиции Na5, K1 и Ow20. Обозначены K1 (фиолетового цвета) и Ow20 (красного цвета), другие межслоевые ионы K и Ow опущены для ясности. Атомы кислорода и фтора показаны красным и зеленым цветом соответственно. Si-тетраэдры – серые, Na5 атомы – синие сферы. M1 (Na1Ca1) октаэдры – синие, M2 (Ca2Na2), M3 (Ca3Na3), M4 (Ca4Na4) – желтые. Частично белая окраска сфер K1, Na5 и Ow20 указывает на вакансию.

Федорит из пород Гавриловской зоны кристаллизовался при более низких температурах по сравнению с федоритом из чароитовых пород, что подтверждается низкотемпературным парагенезисом минералов с рутилом и сульфидами пород, описанном нами (Kaneva et al., 2020), а также наличием большего количества воды в кристаллической структуре федорита из Гавриловской зоны. Ранее вывод о низкотемпературном образовании был сделан и для других минералов группы рейерита-гиролита, а именно для структурно близких к федориту фаз, рассматриваемых для сравнения в данной работе: лалондейта (McDonald and Chao, 2009), мартинита (McDonald and Chao, 2007) и эллингсенита (Yakovenchuk et al., 2011). При этом кристаллическая структура федорита характеризуется большей регулярностью геометрии координационных полиэдров, но и большим разупорядочением межслоевых ионов.

Глава 5. «Сравнительная кристаллохимия силикатов с трубчатой и гибридным анион-радикалом в структуре».

В Главе 5.1. «Кристаллохимические особенности франкаменита из Мурунского массива» подробно описаны и сравнены кристаллохимические особенности образцов франкаменита из щелочных пород Мурунского массива сиреневато-серого и зелёного цвета. Химические составы исследуемых разноокрашенных образцов франкаменита различаются, а усредненные кристаллохимические формулы выглядят следующим образом: $K_{2.97}Ba_{0.01}Na_{2.74}Ca_{5.03}Mn_{0.08}Sr_{0.03}Fe_{0.01}[Si_{11.99}Al_{0.01}O_{30}](F_3(OH)) \cdot 0.64H_2O$ для исследуемых образцов сиреневато-серого и

$K_{2.85}Na_{2.66}Ca_{4.94}Sr_{0.08}Mn_{0.05}Fe_{0.05}[Si_{12}O_{30}](F_{3.06}(OH)_{0.94}) \cdot 0.83H_2O$ – для зелёного франкаменита.

Франкаменит представляет собой трубчатый силикат с одномерной тетраэдрической полимеризацией. Значение параметра $I_{G,total}$ относит франкаменит к структурам средней сложности (около 340 бит/яч., Krivovichev, 2013). Трубки соединены с гофрированными слоями Ca^{2+} и Na^{+} -октаэдров, вытянутых параллельно оси c . Внутренние каналы заняты ионами K^{+} и молекулами H_2O . Силикатные трубки и слои $(CaO_4(OH)F)^{8-}$ и $(NaO_4F_2)^{9-}$ -октаэдров чередуются вдоль оси c . В кристаллической структуре франкаменита имеется восемь независимых октаэдрических катионных позиций (M); на основе детальных химических и структурных исследований в работе было предложено распределение катионов по каждой из них.

В кристаллической структуре франкаменита различаются два типа каналов. Канал I вытянут вдоль оси c и ограничен восьмичленными кольцами тетраэдров (Рис. 12а). Канал II ограничен восьмичленными тетраэдрическими кольцами и простирается по оси a (Рис. 12б). Поры внутри каналов структуры франкаменита имеют более крупные размеры по сравнению с отверстиями каналов. В результате можно заключить, что минерал может содержать дополнительные («гостевые») атомы и атомные группы, сопоставимые по размерам, например, с атомами калия и молекулами воды, которые могут перемещаться внутри канала во время нагревания материала.

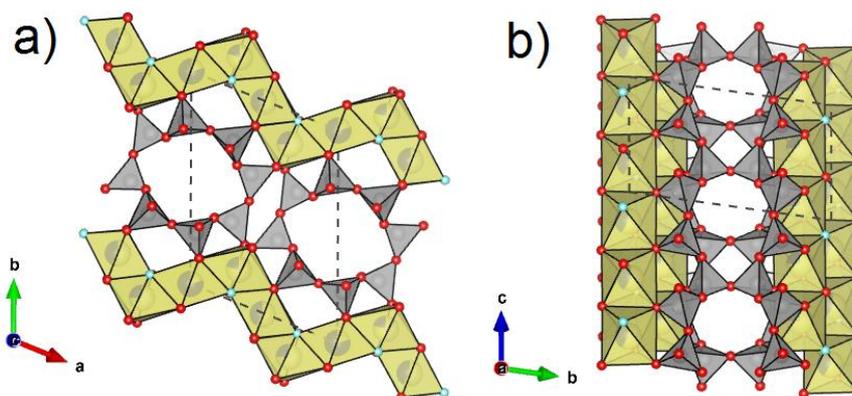


Рисунок 12. Фрагменты кристаллической структуры франкаменита в проекции вдоль оси c с апертурами канала I (а) и вдоль оси a с апертурами канала II (б). Si-тетраэдры окрашены в серый цвет, Ca/Na-полиэдры – в желтый. Для удобства на рисунке не показаны атомы K и H_2O .

Различие химического состава двух основных разновидностей франкаменита, встречающихся в чароитовых породах Мурунского массива, которые также отличаются морфологическими особенностями, окраской и набором ассоциирующих минералов, может свидетельствовать об эволюции

минералообразующей среды. Близкая по времени кристаллизация чароита совместно с сиренево-серым франкаменитом (Радомская и др., 2023d), а также повышенные содержания в нём K_2O , Na_2O , MnO указывают на более низкотемпературное образование этой разновидности минерала по сравнению с зелёным франкаменитом, в котором отмечаются также повышенные содержания CaO , FeO , MgO .

В Главе диссертации **5.2. «Кристаллохимические особенности мизерита из Мурунского массива и массива Дара-й-Пиоз»** представлены результаты исследования кристаллической структуры и химического состава мизерита из двух щелочных массивов (Мурунский и массив Дара-й-Пиоз). В частности, кристаллическая структура мизерита из Мурунского массива была уточнена впервые. Для исследования была применена комбинация методов, включающая электронно-зондовый микроанализ, монокристалльную дифракцию и ИК-спектроскопию

Мизерит принадлежит к семейству Ca-(K)-(Na)-щелочных силикатов с трубчатым анион-радикалом $[Si_{12}O_{30}]^{12-}$, который состоит из четырех простых пектолитовых цепочек. Бесконечные силикатные трубки вытянуты параллельно оси *c*, формируя восьми-, шести- и четырехчленные тетраэдрические кольца. Полости внутри восьмичленных колец силикатных трубок заняты атомами калия. Изолированные силикатные трубки соединены слоями из M-полиэдров, состоящих из октаэдров и семивершинных многогранников, соединенных между собой общими ребрами. Величина параметра $I_{G,total}$ для мизерита составляет ~434 бит/яч. (Krivovichev, 2013), что позволяет идентифицировать структуру этого соединения как среднесложную (100–500 бит/яч.).

Усредненная кристаллохимическая формула мизерита из Мурунского массива:

$(K_{1.25}Ca_{0.19}Na_{0.09}Sr_{0.05})(Ca_{5.69}M_{0.31})[Si_{7.99}Al_{0.01}O_{21.87}(OH)_{0.13}](F_{1.78}OH_{0.17}O_{0.05}) \cdot 0.10H_2O$,
где $M = REE^{3+}, Mn, Mg, Fe^{2+}, Zn, Zr, Hf$. Усреднённая формула мизерита из месторождения Дара-й-Пиоз:

$(K_{1.30}Ca_{0.02}Na_{0.01}Sr_{0.01}Ba_{0.01})(Ca_{5.51}M_{0.50})[Si_8O_{21.85}(OH)_{0.16}](F_{1.44}OH_{0.56}) \cdot 0.30H_2O$, где $M = REE^{3+}, Mn, Ti, Fe^{2+}, Cu, Zn, Zr, Y, Nb$. Отмечается, что в мизерите из Мурунского массива содержание редкоземельных элементов значительно ниже, а содержание Mn выше по сравнению с образцами из месторождения Дара-й-Пиоз. Кроме того, Y отсутствует в мурунском мизерите. Мизерит из Мурунского массива демонстрирует значительную химическую неоднородность от образца к образцу по содержанию K, Na, Ca и F.

Структурной особенностью изученных образцов является наличие разупорядочения, заключающегося в инверсии тетраэдров изолированных диортогрупп Si_2O_7 (Рис. 13), возникшего в связи с появлением нового положения мостикового кислорода диортогруппы, сдвинутого примерно на расстояние $c/2$ относительно исходного атома О. Последствием разупорядочения является то, что оно влияет на связывание между собой полиэдров Ca внутри полиэдрических слоев и меняет их координационные числа по сравнению с упорядоченной структурой (Рис. 14).

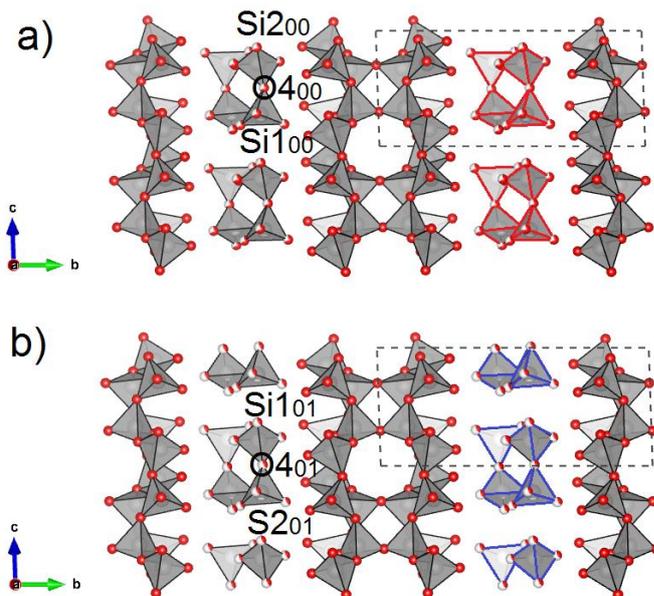


Рисунок 13. Фрагмент кристаллической структуры мизерита: а) упорядоченная часть без инверсии тетраэдров Si100 и Si200 (красные); б) неупорядоченная часть с инверсией тетраэдров Si101 и Si201 (синие) и присутствием O401.

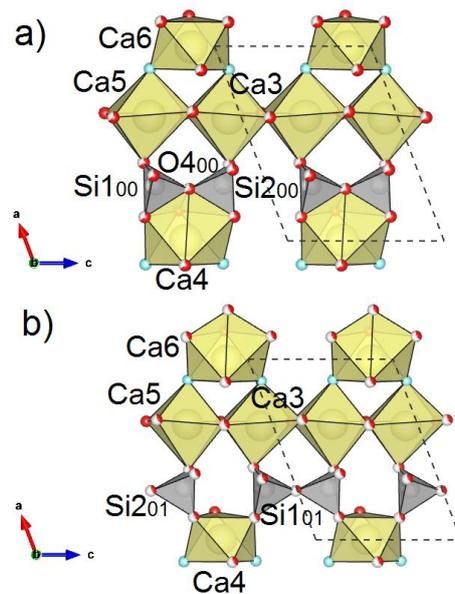


Рисунок 14. Фрагмент структуры мизерита: а) соединение полиэдров Ca в упорядоченной структуре; б) соединение полиэдров Ca в неупорядоченной структуре.

Степень разупорядочения варьирует от примерно 10% в случае мизерита из месторождения Дара-й-Пиоз до примерно 40% в случае мизерита из Мурунского массива. В последнем также наблюдается двойникование, выражающееся во вращении домена на 180° вокруг оси c . Наконец, в анализируемых образцах отмечено, что в отличие от ранее опубликованных данных молекула H_2O расположена только в единственной структурной позиции.

Глава 5.3. «Кристаллохимические особенности агреллита из Мурунского массива и массива Дара-й-Пиоз». Для сравнительного кристаллохимического исследования агреллита из Мурунского массива и месторождения Дара-й-Пиоз в работе использовались методы рентгеновской дифракции, электронно-зондового микроанализа и инфракрасной спектроскопии в целях идентификации их структурных особенностей. Агреллит представляет собой трубчатый силикат с

одномерной тетраэдрической полимеризацией. Трубка состава $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ в агреллите вытянута вдоль оси c и состоит из двух связанных цепочек четырехчленных колец, каждая из которых топологически идентична цепочке в структуре власовита. Соседние четырехчленные кольца цепочек расположены друг напротив друга и соединены между собой поперек трубки двумя тетраэдрами, образуя восьмичленные кольца, соединяющиеся по оси a , и шестичленные кольца, вытянутые вдоль оси c . Трубки соединены со стенками $(\text{CaO}_5\text{F}_2)^{12-}$ -полиэдров и $(\text{CaO}_5\text{F})^{12-}$ -октаэдров, а Na-катионы занимают пустоты внутри трубок. Минерал имеет параметр сложности $I_{G,total} \sim 372$ бит/яч (средняя сложность, Krivovichev, 2013).

Кристаллохимические формулы исследованных образцов агреллита из месторождения Дара-й-Пиоз: АгрДП-1 –

$(\text{Na}_{0.99}\text{K}_{0.01})(\text{Ca}_{1.95}\text{Na}_{0.03}\text{Mn}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}$, АгрДП-2 –

$(\text{Na}_{0.99}\text{K}_{0.01})(\text{Ca}_{1.98}\text{Mn}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}$, упрощённая – $\text{NaCa}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}$; из

Мурунского массива: АгрМ-1 –

$(\text{Na}_{0.99}\text{K}_{0.01})(\text{Ca}_{1.94}\text{Sr}_{0.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Mn},\text{Fe})_{0.01})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{F}_{0.96}\text{OH}_{0.04})$,

АгрМ-2 – $(\text{Na}_{0.97}\text{K}_{0.03})(\text{Ca}_{1.94}\text{Sr}_{0.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Mn},\text{Fe})_{0.01})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{F}_{0.95}\text{OH}_{0.05})$, АгрМ-3 –

$(\text{Na}_{0.98}\text{K}_{0.02})(\text{Ca}_{1.90}\text{Sr}_{0.04}\text{Mg}_{0.01}\text{Mn}_{0.01}\text{Fe}_{0.01})[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{F}_{0.76}\text{OH}_{0.24})$, упрощённая:

$\text{NaCa}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}$.

Редкоземельные элементы и стронций присутствуют в структуре в очень малых количествах (≤ 0.04 формульные единицы), что является основанием того, что невозможно классифицировать Мурунский агреллит и минерал из массива Дара-й-Пиоз как один из ранее описанных подтипов: RE-агреллит (агреллит-2A_C) (Ghose and Wan, 1979) или Sr-агреллит (агреллит-2A_I) (Рождественская и др., 1998). Данные, полученные с помощью метода монокристаллической рентгеновской дифракции, показывают, что структурные и химические характеристики исследуемых образцов схожи, но отличаются от таковых, описанных ранее с использованием образца Мурунского агреллита (Рождественская и др., 1998). Кристаллическая структура исследуемых в данной работе образцов соответствует модели, предложенной для RE-агреллита (Ghose and Wan, 1979).

Спектры ИК поглощения образцов в области колебаний $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ различаются: в образце из Мурунского массива наблюдается сильная полоса поглощения, приписываемая молекуле H_2O , а в образце из Дара-й-Пиоза таких полос поглощения не обнаружено. Агреллит, имея двумерную систему каналов и характеризуясь наличием структурных полостей внутри трубчатого каркаса, однако, не считается микропористыми из-за узких апертур каналов. При этом система его каналов может содержать одиночные гостевые атомы, молекулы или

радикалы, способные оказывать влияние на его физические свойства. Физические свойства исследуемого соединения также зависят в большей степени не от трубчатого SiO-анион-радикала, а от химического состава полиэдрических слоев, соединяющих эти трубки друг с другом. С помощью комплексного подхода, включающего детальную кристаллохимическую характеристику, *ab initio* расчеты и ИК-спектроскопию, агреллит стал модельной структурой для проведения сравнения экспериментальной структуры и теоретически рассчитанных водосодержащих фаз соединения (Kaneva et al., 2020). Полученные результаты дают уверенность в реалистичном описании местоположения в структуре агреллита и геометрии OH-группы и молекул воды, которые не могут быть локализованы напрямую (экспериментально) с помощью рентгеновских методов.

5.4. «Кристаллохимические особенности тинаксита и токкоита из Мурунского массива». Тинаксит и токкоит, найденные в чароитовых породах — непростые объекты для любых исследований, поскольку имеют формы кристаллов в виде радиально-лучистых агрегатов и тонких игл, что в силу особенностей внутреннего строения этих внешне очень похожих минералов может накладывать ограничения на методы исследования.

Кристаллическая структура токкоита и тинаксита основана на смешанном тетраэдрическо-октаэдрическом каркасе, формирующем полости, занятые обменноспособными катионами (Рис. 15, 16). Токкоит и тинаксит содержат силикатный анион $[\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{SiO}_2)]$, образующийся путем объединения неразветвленной трёхзвенной одиночной цепочки и разветвленной трёхзвенной одиночной цепочки. Количество известных минералов, содержащих этот гибридный силикатный анион, невелико: кроме тинаксита и токкоита, он отмечен только в сенкевичите. Значение параметра $I_{G,total}$ для изоструктурных тинаксита и токкоита составляет около 346 бит/яч.; они относятся к категории структур средней сложности (100-500 бит/яч., Krivovichev, 2013).

Для изученного образца тинаксита кристаллохимическая формула выглядит следующим образом:

$\text{K}_{1.95}(\text{Ti}_{0.94}\text{Mn}_{0.04}\text{Fe}^{3+}_{0.01})(\text{Na}_{0.98}\text{Ca}_{0.02})(\text{Ca}_{0.96}\text{Mg}_{0.04})(\text{Ca}_{0.72}\text{Fe}^{2+}_{0.11}\text{Mn}_{0.08}\text{Fe}^{3+}_{0.02}\text{Dy}_{0.02})(\text{O}_{0.56}\text{OH}_{0.44})[\text{Si}_7\text{O}_{18}(\text{OH})]$; для кристалла токкоита —

$\text{K}_{1.95}(\text{Ca}_{0.39}\text{Ti}_{0.22}\text{Mg}_{0.17}\text{Fe}^{2+}_{0.11}\text{Fe}^{3+}_{0.10})(\text{Ca}_{0.77}\text{Na}_{0.23})(\text{Ca}_{0.96}\text{Fe}^{2+}_{0.04})(\text{Ca}_{0.94}\text{Mn}_{0.06})(\text{F}_{0.72}\text{O}_{0.24}(\text{OH})_{0.04})[\text{Si}_7\text{O}_{18}(\text{OH})]$.

Кристаллохимические формулы различаются в основном составом структурных катионных позиций M1, M2 и анионной позиции O20. Исходя из идеальной формулы токкоита, $\text{K}_2\text{Ca}_4[\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{OH}](\text{OH},\text{F})$, реакция замещения

$2\text{Ca}^{2+}_{(M1+M2)} + (\text{F}, \text{OH})_{(O20)} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}_{(M1)} + \text{Na}^{+}_{(M2)} + \text{O}^{2-}_{(O20)}$ приводит к идеальной формуле тинаксита ($\text{K}_2\text{Ca}_2\text{NaTi}[\text{Si}_7\text{O}_{18}\text{OH}]\text{O}$), как ранее упоминалось в работе И.В. Рождественской и Л.В. Никишовой (2002). Более того, сравнение геометрических параметров тинаксита и токкоита показывает существенное сходство между двумя структурами. Однако токкоит по сравнению с тинакситом имеет более высокие значения параметров элементарной ячейки (особенно параметра b) и более сильное

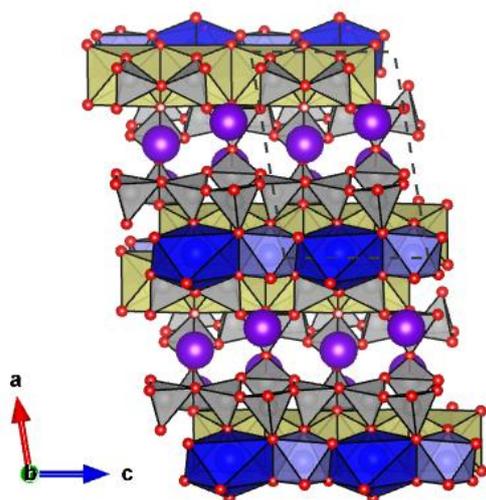


Рисунок 15. Кристаллическая структура тинаксита и токкоита в проекции вдоль оси b .

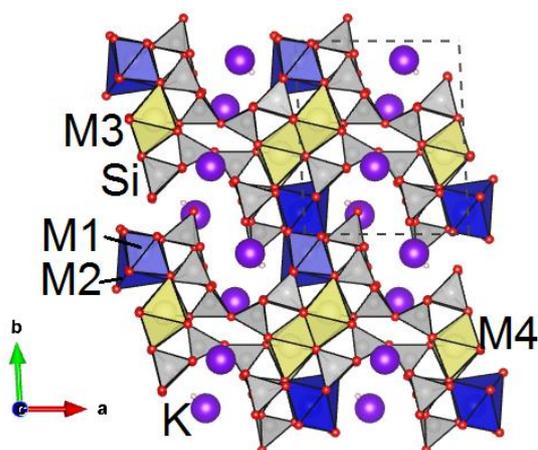


Рисунок 16. Кристаллическая структура тинаксита и токкоита в проекции вдоль оси c .

тинаксита по сравнению с токкоитом. Рассматривая особенности порошковых дифрактограмм тинаксита и токкоита, можно отметить также несколько существенных деталей. Особенности кристаллических структур, отражающиеся в наличии вдоль оси c вытянутых тетраэдрические гибридные цепочки и октаэдрические слои (Рис. 15), влияют на дифракционные особенности изучаемых

искажение полиэдра M1. Эти геометрические особенности указывают на локальное напряжение в структуре, в основном по отношению к позиции M1: в частности, замещение Ti на атомы Ca в позиции M1 подразумевает процесс расширения слоя полиэдров, что влияет на расстояния катион-катион и на угловые деформации полиэдров, приводя к увеличению параметров элементарной ячейки, в основном вдоль оси b . Также следует отметить, что вариации химического состава позиций M1 и O20 может приводить к сильным геометрическим искажениям, однако не вызывающим разрушения структуры. Следовательно, M1 и O20 играют важную роль как в кристаллохимии, так и, возможно, в установлении пределов растворимости между тинакситом и токкоитом.

Некоторые рефлексы (отражения с индексами $hk0$) на порошковой дифрактограмме тинаксита смещены в сторону больших значений угла 2θ по отношению к рефлексам токкоита. Сдвиг объясняется меньшими значениями параметров элементарной ячейки a и b

минералов: рефлексы с индексами $hk0$ и $hk\bar{0}$ сильнее по интенсивности, а интенсивности рефлексов с индексами $h0l$, $h\bar{0}l$ или $h0\bar{l}$ слабее по сравнению с рассчитанными для них значениями. Такое поведение рефлексов объясняется способностью кристаллов тинаксита расщепляться по спайности в двух направлениях: $[110]$ и $[010]$; таким образом, возникает предпочтительная ориентация.

Сочетание спектроскопических методов и рентгеновской дифрактометрии позволяет надежно различать тинаксит и токкоит без химического анализа, подчеркивая их отличия в оптических свойствах (прежде всего спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии) и обеспечивая глубокое понимание особенностей материалов с похожей структурой.

Глава 6. «Высокотемпературная кристаллохимия редких и акцессорных силикатов щелочных пород».

В приведенных в Главе 6.1. «Высокотемпературная кристаллохимия агреллита и чароита из Мурунского массива» примерах исследования термического поведения названных минералов стояла цель ответить на некоторые вопросы, касающиеся структурных особенностей и влияния температуры на поведение внекаркасных и межслоевых катионов и анионов. Дегидратация агреллита происходит в основном в диапазоне 200–380 °С, а полосы поглощения ОН-групп на ИК-спектрах исчезают лишь при 530 °С, что свидетельствует о присутствии тесно связанных молекул воды внутри кристаллической структуры, а не о поверхностной воде. В ИК-спектре чароита присутствуют три группы полос колебания молекул воды, имеющие разную температуру понижения интенсивности, что указывает на преобладание в образце поли типа "чароит-90", содержащего три позиции H_2O . При нагреве до 500 °С объем элементарной ячейки чароита значительно уменьшается, соответствуя выходу молекул H_2O и ОН-групп из структуры. Соотношение поли типов "чароит-90" и "чароит-96" не меняется при нагревании, что означает отсутствие перехода одной модификации в другую. Для всестороннего изучения термоупругого поведения сложных силикатных минералов, использование только одного из методов исследования предоставляет набор ограниченных данных о структуре и свойствах, и соответственно требует комплексного подхода для получения полного понимания.

Термоупругое поведение порошка железообогатенного согдианита было изучено методом высокотемпературной рентгеновской дифракции *in situ* и описано в Главе 6.2. «Высокотемпературная кристаллохимия согдианита из массива Дара-й-Пиоз». Результаты показали отсутствие признаков фазовых переходов в диапазоне температур от 30 до 750 °С. Отмечается, что согдианит обладает

анизотропными коэффициентами теплового расширения. В диапазоне температур от 30 до 50 °С минерал проявляет положительное расширение во всех направлениях, в то время как сжатие перпендикулярно оси *c* наблюдается в диапазоне 100–200 °С. В интервале от 250 до 450 °С согдианит проявляет тенденцию к расширению в плоскости (*a–b*) вместе с увеличением объема элементарной ячейки. После 450 °С минерал демонстрирует значительное отрицательное тепловое расширение в той же плоскости, которое снова становится положительным после 650 °С. Расширение в направлении, параллельном оси *c*, прекращается после 250 °С, затем происходит структурное сжатие до температур около 400–450 °С. После этого расширение возобновляется с положительной тенденцией. Наблюдаемое термоупругое поведение порошка изучаемого соединения сравнивалось с ранее опубликованными экспериментами и вследствие этого может быть объяснено предложенным С.-Х. Парком и Б. Рёска (Park et al., 2007, 2023; Röska et al., 2018) механизмом диффузии ионов Li⁺ и Na⁺ в кристаллической структуре.

6.3. «Высокотемпературная кристаллохимия боросиликатов стиллуэллита-(Ce) и ридмерджнерита из массива Дара-й-Пиоз». В результате исследования определены коэффициенты теплового расширения, показавшие их низкие значения по сравнению с другими боросиликатами. Кристаллохимические формулы изучаемых стиллуэллита-(Ce) и ридмерджнерита имеют вид: $(\text{Ce}_{0.53}\text{La}_{0.34}\text{Nd}_{0.11}\text{Pr}_{0.03}\text{Sm}_{0.01})\text{B}_{0.98}\text{Si}_{0.99}\text{O}_5$ и $\text{Na}_{0.82}\text{B}_{1.02}\text{Si}_{3.02}\text{O}_8$, соответственно.

Кристаллическая структура стиллуэллита-(Ce) содержит спиралеобразные цепочки тетраэдров (BO₄), соединенные общими вершинами. Эти цепочки обрамлены тетраэдрами (SiO₄), имеющими две общие вершины с соседними тетраэдрами (BO₄). Крупные ионы редкоземельных элементов, координированные девятью атомами кислорода, связываются в полиэдрические цепочки. Определен температурный диапазон, в котором происходит фазовый переход из пространственной группы *P3₁* в *P3₁2* = 400–450 °С (обратный полиморфный фазовый переход происходит при охлаждении в интервале температур 450–350 °С). Температурное сжатие в направлениях, перпендикулярных оси *c* начинается при температуре около 400–450 °С, усиливается при 550 °С и продолжается до 750 °С, при этом процесс расширения вдоль *c* постепенно ослабевает. Ридмерджнерит, NaBSi₃O₈, изоструктурен альбиту, NaAlSi₃O₈, его трёхмерный тетраэдрический каркас образован четверными кольцами тетраэдров, упорядоченно заселенных Si и B. В полостях каркаса локализуются атомы натрия. Термическое расширение ридмерджнерита имеет выражено анизотропный характер: наименьшие

изменения с повышением температуры испытывает параметр c , тогда как наибольшее увеличение значения демонстрирует параметр a .

Уникальные химические составы и кристаллические структуры характеризуются высокой химической и термической стабильностью, что делает эти результаты важными для понимания их термического поведения и потенциального применения в электронике и разработке новых стабильных материалов.

Глава 6.4. «Высокотемпературная кристаллохимия слоистого силиката федорита из Мурунского массива». Комбинация высокотемпературных *in situ* монокристалльного дифракционного анализа и *ex situ* ИК спектроскопии позволила подробно изучить термическое поведение и, в частности, процесс дегидратации федорита из Мурунского щелочного массива. Минерал содержит около 3 молекул H_2O в формульной единице, которые занимают пять различных кристаллографических позиций (O20w до O24w) в элементарной ячейке кристаллической структуры, уточненной при комнатной температуре, тогда как при 600 °С заселенной остается только позиция O20w. Федорит претерпевает термическое расширение во всем диапазоне температур (25–600 °С) с предпочтительным расширением вдоль осей a и b , при этом сокращение параметра c происходит вследствие процесса дегидратации. Используемые аналитические методы ИК спектроскопии подтверждают непрерывную реакцию дегидратации до $T \sim 600$ °С. В частности, одна молекула H_2O покидает межслоевую позицию (O22w) довольно быстро, а снижение концентрации оставшихся молекул продолжается до $T \sim 300$ °С. Этот процесс сопровождается миграцией молекул из позиций O21w–O24w в сторону центра инверсии (позиции O20w) кристаллической структуры. Дегидратация также вызывает сдвиг межслоевых катионов Na к симметричным эквивалентам.

В **Главе 6.5. «Высокотемпературная кристаллохимия слоистого силиката фторкарлтонита из Мурунского массива»** представлены результаты исследования термического поведения фторкарлтонита, проведенного с целью отследить изменения кристаллической структуры этого редкого силиката при повышении температуры. Исследование проводилось с использованием методов *in situ* высокотемпературной монокристалльной рентгеновской дифракции и *ex situ* высокотемпературной инфракрасной спектроскопии. В диапазоне температур 150–550 °С наблюдалась тенденция возрастания значения параметров элементарной ячейки при одновременно протекающем процессе дегидратации минерала. При 550 °С была зафиксирована потеря примерно 40% воды. Дегидратированный образец имеет ту же пространственную группу ($P4/mbm$) и демонстрирует увеличение

расстояний между атомами кислорода молекул H_2O (O11w и O12w) и их октаэдрическими катионами (Na1 и Na2 соответственно), а также искажение четырех- и шестичленных тетраэдрических колец сдвоенного силикатного слоя. Процесс дегидратации в основном затрагивает кислород в позиции O11w, который имеет отличное от кислорода в положении O12w локальное окружение. При $T > 600$ °C полная дегидратация сопровождается депротонированием групп OH, замещающих атомы F, и последующим разрушением структуры с выделением CO_2 .

Сравнительный анализ процесса дегидратации на примере структур слоистых силикатов федорита и фторкарлтонита показал, что изменения параметров элементарной ячейки имеют анизотропный характер из-за анизотропии каналов в структуре. Термические изменения в структуре вызываются в первую очередь потерей молекул H_2O и параллельной миграцией внекаркасных катионов с целью достижения их оптимального связывания при выходе из структуры молекул H_2O . В результате происходят изменения в значениях заселенностей позиций, а также перемещение внекаркасных катионов и оставшейся H_2O к энергетически более выгодным позициям. В связи с этим поведение при дегидратации сильно зависит от природы внекаркасных катионов и размеров структурных каналов.

Используемый комплексный подход позволяет определить пороговые температуры, при которых происходят изменения в кристаллических структурах при контролируемых условиях нагрева, а полученные результаты способствуют оценке стабильности, реакционности и, в более общем смысле, пониманию термического поведения слоистых силикатов с топологиями, аналогичными федориту и фторкарлтониту.

В заключении обобщены основные результаты и выводы.

Силикатные минералы из щелочных комплексов играют важную роль в геохимии редких и переходных элементов, концентрируя в своей структуре множество элементов и обладая уникальными свойствами, которые способствуют протеканию различных геохимических процессов, таких как ионный обмен, декатионизация и дегидратация.

Анионные компоненты, такие как F, Cl, CO_3 , OH, H_2O , играют ключевую роль в объединении структурных полиэдров в структурах минералов щелочных пород и являются важными видообразующими элементами для новых минеральных видов.

Характер структурных трансформаций силикатных минералов при высоких температурах определяется их кристаллохимическими особенностями, включая топологию и состав кристаллических каркасов, а также ролью внекаркасных

компонентов, которые играют ключевое значение в механизмах сжатия и расширения этих структур.

Несмотря на то, что трубчатые, кольцевые и слоистые силикаты обычно не относятся к микропористым материалам, представленные в работе минералы обладают гибкой кристаллической структурой с каналами и полостями, что позволяет им проявлять некоторые характеристики микропористых систем, открывая новые перспективные области применения, такие как оптоэлектроника, нелинейная оптика, разработка аккумуляторов, сенсоров и других инновационных наноматериалов.

Комплексный подход с использованием широкого спектра современных аналитических методов является необходимым для всестороннего изучения сложных кристаллических структур минералов. Совершенствование мультидисциплинарных методологий является ключом к установлению фундаментальных закономерностей, определяющих взаимосвязь между структурой, составом и свойствами сложных минеральных систем, что имеет важное значение как для понимания геохимических процессов, так и для разработки новых функциональных материалов.

Список литературы

1. Borgström L.H. Hackmanit ett nytt mineral i sodalit Gruppen // Geologiska föreningens i Stockholm förhandlingar. Stockholm. 1901. 23. P. 563–569.
2. Cadoni M., Ferraris G. Synthesis and crystal structure of $\text{Na}_2\text{MnSi}_4\text{O}_{10}$: relationship with the manaksite group // Rendiconti Lincei. Scienze Fisiche e Naturali. 2011. 22. P. 225–234.
3. Chao G.Y. The crystal structure of carletonite, $\text{KNa}_4\text{Ca}_4\text{Si}_8\text{O}_{18}(\text{CO}_3)_4(\text{F},\text{OH})\cdot\text{H}_2\text{O}$, a double-sheet silicate // American Mineralogist. 1972. 57. P. 76–778.
4. Cooper M.A., Hawthorne F.C., Grew E.S. The crystal chemistry of sogdianite, a milarite-group mineral // American Mineralogist. 1999. 84 (5–6). P. 764–768.
5. Fleet S.G., Cann J.R. Vlasovite: a second occurrence and a triclinic to monoclinic inversion // Mineralogical Magazine. 1967. 36. P. 233 – 241.
6. Ghose S., Wan C.N. Agrellite, $\text{Na}(\text{Ca},\text{RE})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}$: a layer structure with silicate tubes // American Mineralogist. 1979. 64. P. 563–572.
7. Hassan I., Antao S.M., Parise J.B. Cancrinite: crystal structure, phase transitions, and dehydration behavior with temperature // American Mineralogist. 2006. 91. P. 1117–1124.
8. Hassan, I.; Buseck, P.R. The origin of the superstructure and modulations in cancrinite // Canadian Mineralogist. 1992. 30. P. 49–59.
9. Hawthorne F.C. On the definition of distinct species: A critique of current IMA-CNMNC procedures // Mineralogical Magazine. 2023. 87 (3). P. 494–504.
10. Hawthorne F.C. The use of end-member charge-arrangements in defining new mineral species and heterovalent substitutions in complex minerals // Canadian Mineralogist. 2002. 40 (2). P. 699–710.

11. Isupova D., Ida A., Kihara K., Morishita T., Bulka G. Asymmetric thermal vibrations of atoms and pyroelectricity in cancrinite // *Journal of Mineralogical and Petrological Sciences*. 2010. 105. P. 29–41.
12. Jambor J.L., Roberts A.L., Grice J.D. Armstrongite from the Strange Lake alkalic complex, on the Quebec-Labrador Boundary, Canada // *Powder Diffraction*. 1987. 2. P. 2–4.
13. Kabalov Yu.K., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Schneider J., Sapozhnikov A.N. Powder Rietveld refinement of armstrongite, $\text{CaZr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ // *Zeitschrift für Kristallographie*. 2000. 215. P. 757–761.
14. Kahlenberg V., Manninger T., Perfler L., Töbrens D.M. One-pot occurrence of two polymorphs of $\text{Rb}_2\text{Sc}[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}$ and their structural, spectroscopic and computational characterization // *Journal of Solid State Chemistry*. 2014. 220. P. 79–90.
15. Kolitsch U., Tillmanns E. The structural relation between the new synthetic silicate $\text{K}_2\text{ScFSi}_4\text{O}_{10}$ and narsarsukite, $\text{Na}_2(\text{Ti}, \text{Fe}^{3+})(\text{O}, \text{F})\text{Si}_4\text{O}_{10}$ // *European Journal of Mineralogy*. 2004. 16. P. 143–149.
16. Krivovichev S. Structural complexity of minerals: information storage and processing in the mineral world // *Mineralogical Magazine*. 2013. 77 (3). P. 275–326.
17. McDonald A.M., Chao G.Y. Lalondeite, a new hydrated Na-Ca fluorosilicate species from Mont Saint-Hilaire, Quebec: description and crystal structure // *Canadian Mineralogist*. 2009. 47. P. 181–191.
18. McDonald A.M., Chao G.Y. Martinite, a new hydrated sodium calcium fluorborosilicate species from Mont Saint-Hilaire, Quebec: description, structure determination and genetic implication // *Canadian Mineralogist*. 2007. 45. P. 1281–1292.
19. Mitchell R.H., Burns P.C. The structure of fedorite: a re-appraisal // *Canadian Mineralogist*. 2001. 39. P. 769–777.
20. Park S.-H., Hoelzel M., Boysen H., Schmidbauer E. Lithium conductivity in an Li-bearing double-ring silicate mineral, sogdianite // *Journal of Solid State Chemistry*. 2007. 180 (4). P. 1306–1317.
21. Park S.-H., Paulmann C., Hoelzel M., Hochleitner R. Mechanism for the combined Li–Na ionic conductivity in sugilite ($\text{Fe}_2\text{Na}_2\text{K}[\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$)-type compounds // *Minerals*. 2023. 13. P. 620.
22. Röska B., Akter I., Hoelzel M., Park S.-H. Na^+/Li^+ -ionic conductivity in $\text{Fe}_2\text{Na}_2\text{K}[\text{Li}_3\text{Si}_{12}\text{O}_{30}]$ // *Journal of Solid State Chemistry*. 2018. 264. P. 98–107.
23. Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Y.A., Selivanova E.A., Mikhailova J.A., Krivovichev S.V., Zolotarev A.A., Zalkind O.A. Ellingsenite, $\text{Na}_5\text{Ca}_6\text{Si}_{18}\text{O}_{38}(\text{OH})_{13} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, a new martinite-related mineral species from phonolite of the Aris alkaline complex, Namibia // *Canadian Mineralogist*. 2011. 49. P. 1099–1107.
24. Zahoransky T., Friis H., Marks M.A.W. Luminescence and tenebrescence of natural sodalites: a chemical and structural study // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2016. 43. P. 459–480.
25. Владыкин, Н.А., Коваленко, В.И., Кашаев, А.А., Сапожников, А.Н., Писарская, В.А. Новый силикат кальция и циркония – армстронгит // *Доклады АН СССР*. 1973. 209 (5). С. 1185–1188.
26. Воронков А.А., Пятенко Ю.А. Кристаллическая структура власовита // *Кристаллография*. 1961. 6. С. 937–943.

27. Кашаев А.А., Сапожников А.Н. Кристаллическая структура армстронгита // Кристаллография. 1978. 23 (5). С. 539–542.
28. Радомская Т., Канева Е., Докучиц Э., Шендрик Р., Митичкин М. Франкаменит в чароитовых породах Мурунского массива (Алданский щит) // Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции «Геология и минерально-сырьевые ресурсы Северо-Востока России», Якутск. 2023. С. 216–222.
29. Рождественская И.В., Никишова Л.В. Кристаллохимические особенности кальциевых щелочных силикатов чароититов // Кристаллография. 2002. 47 (4). С. 602–611.
30. Рождественская И.В., Никишова Л.В., Лазебник К.А. Диагностика полиморфных агрегатов агреллита по рентгеновским порошковым дифракционным данным // ЗВМО. 1998. 127 (1). С. 89–94.
31. Шендрик Р.Ю., Чуканов Н.В., Вигасина М.Ф., Сапожников А.Н., Канева Е.В., Радомская Т.А., Пеков И.В. Оптическая спектроскопия внекаркасных компонентов в микропористых материалах со структурой содалита и канкринита // Материалы XIX Международной молодежной конференции по люминесценции и лазерной физике, Иркутск. 2023. С. 222–223.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. **Kaneva E.V.**, Bogdanov A.I., Radomskaya T.A., Shendrik R.Y. Rare cyclosilicate odintsovite $K_2Na_4Ca_3Ti_2Be_4Si_{12}O_{38}$: new crystal-chemical data // Mineralogy and Petrology. 2024. 118. P. 387–399.
2. **Kaneva E.**, Belozeroва O., Radomskaya T., Shendrik R. Crystal chemistry, Raman and FTIR spectroscopy, optical absorption, and luminescence study of Fe-dominant sogdianite // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. 2024. 239. 5-6. P. 183–197.
3. Mesto E., Lacalamita M., **Kaneva E.**, Shendrik R., Bogdanov A., Merli M., Schingaro E. High temperature behavior of fluorcarletonite, $KNa_4Ca_4Si_8O_{18}(CO_3)_4(F,OH) \cdot H_2O$, from Murun Alkaline Complex (Russia) appraised by experimental and theoretical methods // Mineralogical Magazine. 2024. 88 (4). P. 493–502.
4. **Канева Е.В.**, Белозерова О.Ю., Радомская Т.А., Шендрик Р.Ю. Ридмерджерит и стиллуэллит-(Ce) из щелочного массива Дара-й-Пиоз: к вопросу о высокотемпературном поведении боросиликатов // Литосфера. 2024. 24. 2. С. 326–340. (**Kaneva E.V.**, Belozeroва O.Yu., Radomskaya T.A., Shendrik R.Yu. Reedmergnerite and stillwellite-(Ce) from the Dara-i-Pioz alkaline massif: insights into high-temperature behavior of borosilicates // Lithosphere (Russia). 2024. 24. 2. P. 326–340. (In Russ.))
5. Lacalamita M., Mesto E., **Kaneva E.**, Shendrik R., Radomskaya T., Schingaro E. High-temperature behaviour of fedorite, $Na_{2.5}(Ca_{4.5}Na_{2.5})[Si_{16}O_{38}]F_2 \cdot 2.8H_2O$, from the Murun alkaline complex, Russia // Mineralogical Magazine. 2023. 87. 4. P. 542–553.
6. **Kaneva E.**, Shendrik R., Pankrushina E., Dokuchits E., Radomskaya T., Pechurin M., Ushakov A. Frankamenite: relationship between the crystal–chemical and vibrational properties // Minerals. 2023. 13. 8. P. 1017.

7. Chukanov N., Sapozhnikov A., **Kaneva, E.**, Varlamov D., Vigasina M. Bystrite, $\text{Na}_7\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})\text{S}_5^{2-}\text{Cl}^-$: formula redefinition and relationships with other four-layer cancrinite-group minerals // *Mineralogical Magazine*. 2023. 87. 3. P. 455–464.
8. **Kaneva E.**, Bogdanov A., Radomskaya T., Belozerova O., Shendrik R. Crystal-chemical characterisation and spectroscopy of fluorocarletonite and carletonite // *Mineralogical Magazine*. 2023. 87. 3. P. 356–368.
9. **Kaneva E.**, Radomskaya T., Belozerova O., Shendrik R. Crystal chemistry of turkestanite (Dara-i-Pioz massif, Tajikistan) // *Mineralogical Magazine*. 2023. 87. 2. P. 252–261.
10. **Kaneva E.V.**, Radomskaya T.A., Uzhegova Y. Fedorite in Charoite and Brookite-Feldspar-Quartz Rocks of the Alkaline Murun Complex / In: Marin, Y. (eds) XIII General Meeting of the Russian Mineralogical Society and the Fedorov Session. GMRMS 2021. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. 2023. P. 628–636.
11. **Kaneva E.**, Radomskaya T., Shendrik R. Fluorocarletonite – a new blue gem material // *The Journal of Gemmology*. 2022. 38. 4. P. 342–351.
12. **Kaneva E.**, Shendrik R. Tinaksite and tokkoite: X-ray powder diffraction, optical and vibrational properties // *Crystals*. 2022. 12. P. 377.
13. **Kaneva E.**, Shendrik R. Radiation defects and intrinsic luminescence of cancrinite // *Journal of Luminescence*. 2022. 243. P. 118628.
14. Bogdanov A., **Kaneva E.**, Shendrik R. New insights into the crystal chemistry of elpidite, $\text{Na}_2\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{Na}_{1+y}\text{Ca}_x\text{□}_{1-x-y})_{\Sigma=2}\text{Zr}[\text{Si}_6\text{O}_{15}] \cdot (3-x)\text{H}_2\text{O}$, and *ab initio* modeling of IR spectra // *Materials*. 2021. 14. P. 2160.
15. Shendrik R., **Kaneva E.**, Radomskaya T., Sharygin I., Marfin A. Relationships between the structural, vibrational, and optical properties of microporous cancrinite // *Crystals*. 2021. 11. P. 280.
16. **Kaneva E.V.**, Shendrik R.Y., Vladykin N.V., Radomskaya T.A. Crystal-chemical features of rare and complex silicates from charoite rocks of the Malyy Murun volcano-plutonic alkaline complex / In: Vladykin N.V. (ed) Alkaline rocks, kimberlites and carbonatites: geochemistry and genesis. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. 2021. P. 115–129.
17. **Kaneva E.**, Bogdanov A., Shendrik R. Structural and vibrational properties of agrellite // *Scientific Reports*. 2020. 10. P. 15569.
18. **Kaneva E.V.**, Suvorova L.F., Tauson V.L. Crystal structures of novel synthesized potassium silicates and aluminosilicates with rare earth elements: $\text{K}_3\text{REESi}_6\text{O}_{15} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (REE = Tm, Eu) and $\text{K}_2\text{REEAlSi}_4\text{O}_{12} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (REE = Pr, Tb, Dy) // *Journal of Chemical Crystallography*. 2020. 50. P. 219–224.
19. **Kaneva E.V.**, Shendrik R.Yu., Radomskaya T.A., Suvorova L.F. Fedorite from Murun alkaline complex (Russia): spectroscopy and crystal chemical features // *Minerals*. 2020. 10. P. 702.

20. **Kaneva E.**, Radomskaya T., Suvorova L., Sterkhova I., Mitichkin M. Crystal chemistry of fluorcarletonite, a new mineral from the Murun alkaline complex (Russia) // *European Journal of Mineralogy*. 2020. 32. P. 137–146.
21. **Kaneva E.**, Shendrik R., Mesto E., Bogdanov A., Vladykin N. Spectroscopy and crystal chemical properties of $\text{NaCa}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{F}$ natural agrellite with tubular structure // *Chemical Physics Letters*. 2020. 738. P. 136868.
22. **Kaneva E.V.**, Radomskaya T.A., Shendrik R.Y., Chubarov V.M., Amosova A.A., Mitichkin M.A. FTIR, XRF and Powder XRD Experimental Study of Charoite: Crystal Chemical Features of Two Associated Generations / In: Votyakov S., Kiseleva D., Grokhovsky V., Shchapova Y. (eds) *Minerals: Structure, Properties, Methods of Investigation*. Springer Proceedings in Earth and Environmental Sciences. Springer, Cham. 2020. P. 97–104.
23. Sapozhnikov A.N., **Kaneva E.V.** Deformation mechanism of the LOSOD-type framework in minerals of bystrite subgroup with a change in temperature and chemical composition // *Crystallography Reports*. 2018. 63. 7. P. 1099–1103.
24. **Kaneva E.V.**, Vladykin N.V., Mesto E., Lacalamita M., Scordari F., Schingaro E. Refinement of the crystal structure of vlasovite from Burpala massif (Russia) // *Crystallography Reports*. 2018. 63. 7. P. 1092–1098.
25. Радомская Т.А., **Канева Е.В.**, Шендрик Р.Ю., Суворова Л.Ф., Владыкин Н.В. Серосодержащий содалит – гакманит в щелочных пегматитах массива Инагли (Алданский щит): кристаллохимические особенности, фотохромизм и люминесценция // *Записки Российского Минералогического общества*. 2020. 149. 2. С. 42–54. (Radomskaya T.A., **Kaneva E.V.**, Shendrik R.Yu., Suvorova L.F., Vladykin N.V. Sulfur-bearing sodalite – hackmanite in alkaline pegmatites of the Inagli massif (Aldan shield): crystal and chemical features, photochromism and luminescence // *Proceedings of the Russian Mineralogical Society*. 2020. 149. 2. P. 45–54.)
26. **Канева Е.В.**, Суворова Л.Ф., Таусон В.Л. Кристаллические структуры новых синтезированных KDu- и KTb- алюмосиликатов // *Журнал структурной химии*. 2018. 59. 2. С. 391–397. (**Kaneva E.V.**, Suvorova L.F., Tauson V.L. Crystal structures of the newly synthesized KDu and KTb aluminosilicates // *Journal of Structural Chemistry*. 2018. 59. 2. P. 377–383.)
27. **Канева Е.В.**, Сапожников А.Н., Суворова Л.Ф. Кристаллическая структура хлорсодержащего минерала группы канкринита с быстритовым каркасом // *Кристаллография*. 2017. 62. 4. С. 579–586. (**Kaneva E.V.**, Sapozhnikov A.N., Suvorova L.F. Crystal structure of chlorinated mineral of cancrinite group with bystrite-type framework // *Crystallography Reports*. 2017. 62. 4. P. 573–580.)
28. Sapozhnikov A.N., **Kaneva E.V.**, Suvorova L.F., Levitsky V.I., Ivanova L.A. Sulfhydrylbystrite, $\text{Na}_5\text{K}_2\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{S}_5)(\text{SH})$, a new mineral with the LOS framework, and re-interpretation of bystrite: cancrinite-group minerals with novel extra-framework anions // *Mineralogical Magazine*. 2017. 81. 2. P. 383–402.

29. Schingaro E., Mesto E., Lacalamita M., Scordari F., **Kaneva E.**, Vladykin N. Single-crystal X-ray diffraction, EMPA, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy study of narsarsukite from Murun Massif, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2017. 81. 2. P. 339–354.
30. Lacalamita M., Mesto E., **Kaneva E.**, Scordari F., Pedrazzi G., Vladykin N., Schingaro E. Structure refinement and crystal chemistry of tokkoite and tinaksite from the Murun massif (Russia) // *Mineralogical Magazine*. 2017. 81. 2. P. 251–272.
31. Taroev V.K, Kashaev A.A, Malcherek T., Goettlicher J., **Kaneva E.V.**, Vasiljev A.D., Suvorova L.F., Suvorova D.S., Tauson V.L. Crystal structures of new potassium silicates and aluminosilicates of Sm, Tb, Gd, and Yb and their relation to the armstrongite ($\text{CaZr}(\text{Si}_6\text{O}_{15})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$) structure // *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. 227. P. 196–203.
32. Mesto E., **Kaneva E.**, Schingaro E., Vladykin N., Lacalamita M., and Scordari F. Armstrongite from Khan Bogdo (Mongolia): crystal structure determination and implications for zeolite-like cation exchange properties // *American Mineralogist*. 2014. 99. P. 2424–2432.
33. **Kaneva E.**, Lacalamita M., Mesto E., Schingaro E., Scordari F., Vladykin, N. Structure and modeling of disorder in miserite from the Murun (Russia) and Dara-i-Pioz (Tajikistan) massifs // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2014. 41. 1. P. 49–63.

База данных:

Шендрик Р.Ю., **Канева Е.В.**, Радомская Т.А., Чачанагова О.И., Сукнёва М.О., Демонтерова Е.И., Богданов А.И., Митичкин М.А., Логинова П.С., Власюк И.А., Сасим С.А. База данных инфракрасных спектров отражения минералов // Свидетельство о государственной регистрации базы данных № 2024624496 от 16.10.2024.