

XXXIV молодежная научная
школа-конференция,
посвященная памяти
члена-корреспондента АН СССР К.О. Кратца
и академика РАН Ф.П. Митрофанова



«Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии»

Материалы конференции

2-6 октября 2023

ИГГД РАН, Санкт-Петербург

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Отделение наук о Земле Российской академии наук
Научный совет РАН по проблемам геологии докембрия
Институт геологии и геохронологии докембрия РАН

**XXXIV Молодежная научная школа-конференция,
посвященная памяти член-корреспондента АН СССР К.О. Кратца
и академика РАН Ф.П. Митрофанова**

АКТУАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ГЕОЛОГИИ, ГЕОФИЗИКИ И ГЕОЭКОЛОГИИ

2–6 октября 2023 г.
ИГГД РАН, Санкт-Петербург

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Санкт-Петербург
2023

УДК [55+548/549+504.5](063)
ББК 26.3, 26.21, 1.18
А437

А437 **Актуальные проблемы геологии, геофизики и геоэкологии.** Материалы XXXIV Молодежной научной школы-конференции, посвященной памяти член-корреспондента АН СССР К.О. Кратца и академика РАН Ф.П. Митрофанова (Санкт-Петербург, 2–6 октября 2023 г.) [Электронный ресурс]. — СПб: Свое издательство, 2023. — 266 с.
ISBN 978-5-4386-2315-1

УДК [55+548/549+504.5](063)
ББК 26.3, 26.21, 1.18

Тезисы докладов представлены в авторской редакции

Редакционная коллегия: чл.-корр. РАН А.Б. Кузнецов
к.г.-м.н. Т.С. Зайцева
к.г.-м.н. Д.В. Доливо-Добровольский
к.г.-м.н. М.В. Стифеева

ISBN 978-5-4386-2315-1

© Коллектив авторов, 2023
© ИГГД РАН, 2023
© Свое издательство, 2023

ОРГАНИЗАТОРЫ КОНФЕРЕНЦИИ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Отделение наук о Земле Российской академии наук
Научный совет РАН по проблемам геологии докембрия
Институт геологии и геохронологии докембрия РАН

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ КОНФЕРЕНЦИИ

Председатель

А.Б. Кузнецов – чл.-корр. РАН, директор ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург

Заместитель председателя

Т.С. Зайцева – к.г.-м.н., зам. директора ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург

Секретарь оргкомитета

Л.И. Салимгараева – к.г.-м.н., председатель СМУ ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург

Программный комитет

А.Б. Вревский – д.г.-м.н., ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург

Н.Е. Козлов – д.г.-м.н., ГИ КНЦ РАН, г. Апатиты

С.А. Светов – д.г.-м.н., ИГ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

А.А. Арзамасцев – д.г.-м.н., ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург

Ш.К. Балтыбаев – д.г.-м.н., ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург

А.В. Иванов – д.г.-м.н., ИЗК СО РАН, г. Иркутск

П.Ю. Плечов – д.г.-м.н., Минералогический музей им. А.Е. Ферсмана, г. Москва

С.Г. Скублов – д.г.-м.н., ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург

О.О. Адамович – к.ф.-м.н., Горный университет, г. Санкт-Петербург

П.Я. Азимов – к.г.-м.н., ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург

С.М. Аксенов – д.х.н., ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты

П.С. Зеленковский – к.г.-м.н., ИЮЗ СПбГУ, г. Санкт-Петербург

Д.В. Доливо-Добровольский – к.г.-м.н., ИГГД РАН, г. Санкт-Петербург

А.М. Дымшиц – к.г.-м.н., ИЗК СО РАН, г. Иркутск

Рабочий оргкомитет (СМУ ИГГД РАН)

Е.В. Адамская

А.В. Березин

А.А. Гаврилова

Ю.С. Егорова

Е.В. Климова

Г.А. Кучеровский

Д.Р. Ситкина

М.В. Стифеева

НОВЫЕ ДАННЫЕ О КРИСТАЛЛОХИМИИ И ТОПОЛОГИИ ГИДРАТИРОВАННЫХ МИНЕРАЛОВ ГРУППЫ ЛАБУНЦОВИТА

Аксенов С.М.^{1,2}, Вайтиева Ю.А.^{1,3}, Чуканов Н.В.⁴, Вигасина М.Ф.⁵, Варламов Д.А.⁶,
Волков С.Н.¹, Расцветаева Р.К.²

¹ ФИЦ Кольский научный центр РАН, aks.crys@gmail.com

² ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН

³ Российский государственный геологоразведочный университет

⁴ ФИЦ Проблем физической химии и медицинской химии РАН

⁵ Геологический факультет, Московский государственный университет

⁶ Институт экспериментальной минералогии РАН

Введение. Минералы группы лабунцовита (МГЛ) [1] представляют собой микропористые титано- и ниобосиликаты, которые обладают рядом важных свойств (в первую очередь сорбционных и ионообменных) и рассматриваются в качестве перспективных промышленных материалов [2–5]. Различные схемы изоморфных замещений в ключевых позициях, широкие вариации химического состава, а также различные особенности упорядочения катионов по структурным позициям является одной из причин большого разнообразия минеральных видов в группе лабунцовита, которая включает 26 минералов [4]. К настоящему времени МГЛ описаны в 14 щелочных массивах и в формации Грин-Ривер (Вайоминг, США), что доказывает, что они не так редки, как считалось ранее [2]. Иногда они образуют крупные скопления и могут выступать в качестве основного концентратора Ti, Nb, Ba и Zn в гидротермалитах, связанных с нефелиновыми сиенитами (Хибинский и Ловозерский массивы на Кольском полуострове), и карбонатитах (Ковдорский массив на Кольском полуострове, массив Вуориярви в Северной Карелии) [2].

Основу кристаллической структуры МГЛ составляет гетерополиэдрический каркас, образованный цепочками из вершино-связанных MO_6 -октаэдров, которые объединяются кремнекислородными четырехчленными (Si_4O_{12})-кольцами. Крупные полости и каналы структуры заполнены внекаркасными катионами (располагающимися в A-, B-, C-, и D-позициях), а также молекулами воды. В зависимости от степени искажения октаэдрических цепочек, минералы надгруппы лабунцовита разделяются на ромбические (пр. гр. $Pbam$, $a \sim 7.4$, $b \sim 14.2$, $c \sim 7.1$ Å) и моноклинные (пр. гр. $C2/m$, $I2/m$ или Cm , $a \sim 14.3$, $b \sim 13.8$, $c \sim 7.75$ или 15.7 Å, $\beta \sim 117^\circ$). Общую формулу МГЛ можно записать в виде $A_4B_4C_{(4-x)}[D(H_2O)_2]_x(H_2O)_8\{M_8(O,OH)_8(Si_4O_{12})_4\}$, где A = Na, Ca; B = K, Na, H_3O ; C = K, Ca, Sr, H_3O , H_2O ; D = Fe^{2+} , Mn^{2+} , Zn, Mg; M = Ti, Nb, Fe^{3+} ; $x = 0-2$; фигурными скобками выделен состав гетерополиэдрического каркаса, а прямыми – состав внекаркасных позиций [2,4].

Благодаря особенностям кристаллических структур природные микропористые цирконо-, титано- и ниобосиликаты характеризуются ионообменными свойствами и могут претерпевать выщелачивание обменных катионов металлов с их замещением на $(H_3O)^+$ и H_2O в результате вторичных гидротермальных процессов [6,7]. При этом, возникающий дефицит положительного заряда компенсируется за счет внедрения катионов оксония $(H_3O)^+$, а также других, более сложных, гидратных комплексов протона с общей формулой $(H_{2n+1}O_n)^+$. Методами электронно-зондового микроанализа, рентгеноструктурного анализа и КР-спектроскопии нами были изучены образцы промежуточных членов твердого раствора цепинит-Na–«цепинит-Ba»–цепинит-K, характеризующиеся высокой степенью гидратации и низким содержанием внекаркасных катионов.

Экспериментальная часть. Химический состав определен методом электронно-зондового микроанализа с применением растрового электронного микроскопа Tescan Vega-II XMU (режим EDS, ускоряющее напряжение 20 кВ, ток 150–400 пА) и использованием системы регистрации рентгеновского излучения и расчёта состава образца INCA Energy 450. Диаметр электронного пучка составлял 157 – 180 нм.

Составы изученных образцов очень неоднородные, что в целом характерно для минералов группы лабунцовита. Пределы формульных содержаний компонентов,

рассчитанные на восемь атомов кремния, следующие: $H_xNa_{1.4-2.4}K_{0.4-1.2}Ba_{0-0.2}Sr_{0-0.2}Ca_{0.1-0.2}Fe_{0-0.1}Ti_{2.1-2.4}Nb_{1.6-1.9}(Si_4O_{12})_2(O,OH)_4 \cdot nH_2O$ (образец **1**) и $H_xNa_{0.7-1.5}K_{1.5-1.8}Ba_{0.5-0.9}Sr_{0.2-0.3}Ca_{0.1-0.2}Mn_{0.1-0.3}Ti_{3.2-3.8}Nb_{0.2-0.8}(Si_4O_{12})_2(O,OH)_4 \cdot nH_2O$ (образец **2**).

КР-спектроскопическое изучение образцов проведено на рамановском микроскопе EnSpectr R532 (Спектр-М, Россия; длина волны лазерного излучения – 532 нм) на кафедре минералогии МГУ им. М.В. Ломоносова. Спектры получены в геометрии обратного рассеяния в интервале от 100 до 4000 cm^{-1} на неориентированных образцах.

Рентгеноструктурные исследования двух образцов цепинита-Na (образец **1** и **2**) выполнены с использованием монокристаллического дифрактометра Rigaku XtaLAB Synergy-S (MoK α -излучение). Параметры моноклинных ячеек: $a = 14.5086(6)$, $b = 14.2174(6)$, $c = 7.8712(3)$ Å, $\beta = 117.119(4)^\circ$, $V = 1444.09(11)$ Å³ (образец **1**) и $a = 14.2582(4)$, $b = 13.7541(6)$, $c = 7.7770(2)$ Å, $\beta = 116.893(4)^\circ$, $V = 1360.20(9)$ Å³ (образец **2**). Поскольку ничто не указывало на наличие сложного двойникования, аналогичное таковому для ранее изученного образца цепинита-Na [8], нами было решено уточнять кристаллические структуры в рамках пр. гр. $C2/m$. Из-за сложного химического состава распределение катионов проводилось на основе кристаллохимических критериев с учетом рассеивающей способности каждой позиции. Кристаллические структуры уточнены до итоговых значений $R_1 = 4.37\%$, $wR_2 = 6.59\%$ с использованием 3526 $I > 3\sigma(I)$ (образец **1**) и $R_1 = 4.48\%$, $wR_2 = 5.88\%$ с использованием 5804 $I > 3\sigma(I)$ (образец **2**). Все расчеты выполнены с использованием программы Jana2006.

Результаты. Гетерополиэдрические МТ-каркасы в структурах изученных образцов **1** и **2** аналогичны каркасам ранее изученных образцов МГЛ (Рис. 1). При этом исследованные в данной работе образцы характеризуются индивидуальным распределением внекаркасных катионов и молекул воды, что существенно отличает их от других представителей МГЛ. Основные особенности отражены в уточненных кристаллохимических формулах ($Z = 2$): ${}^A[Na_{0.84}K_{0.6}[(H_2O)_4]_{5.2}] {}^BK_{0.2} {}^CBa_{0.25} {}^D[Ca_{0.35}Na_{0.15}Fe_{0.025}(H_2O)] \{ {}^{M1}(Ti_{1.2}Nb_{0.8}) {}^{M2}(Ti_{1.1}Nb_{0.9})(O,OH)_4(Si_4O_{12})_2 \}$ для образца **1** и ${}^A[Na_{1.6}(H_2O, H_3O)_{0.4}] {}^BK_2 {}^CSr_{0.21} {}^D[Mn_{0.3}Ca_{0.2}(H_2O)](H_2O)_4 \{ {}^{M1}(Ti_{1.94}Nb_{0.06}) {}^{M2}(Ti_{1.88}Nb_{0.12})(O,OH)_4(Si_4O_{12})_2 \}$ для образца **2**, где фигурными скобками показан состав позиций гетерополиэдрического МТ-каркаса, а прямыми – состав внекаркасных позиций.

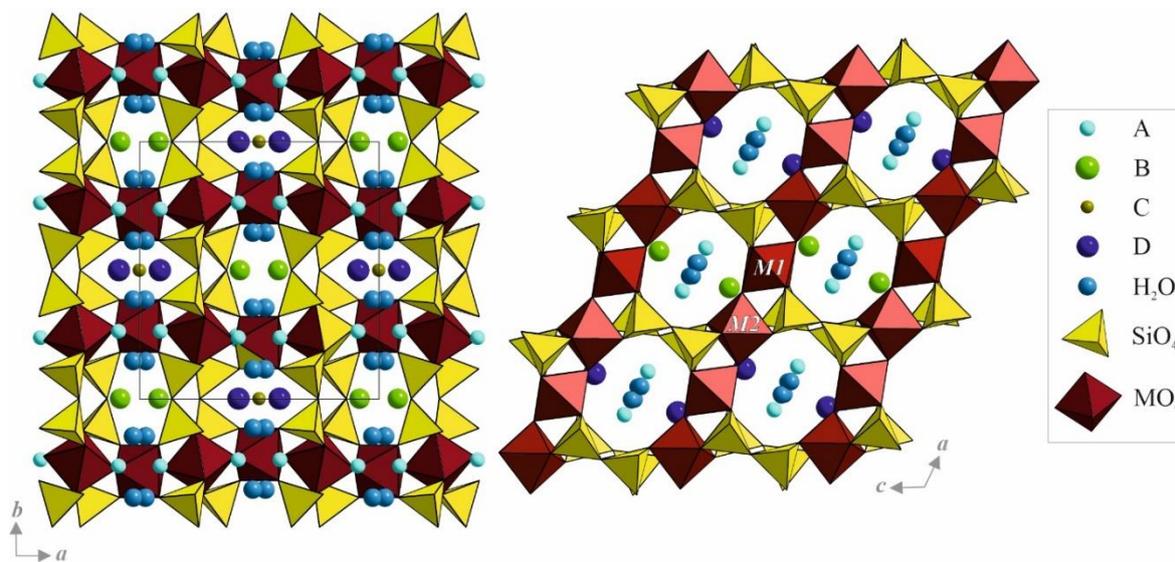


Рис. 1. Общий вид кристаллических структур моноклинных представителей МГЛ.

Основные отличия изученных образцов связаны с распределением внекаркасных катионов и молекул воды по А-, В-, С- и D-позициям. Так, в изученных образцах **1** и **2** натрия преобладает в А-позиции (0.84 и 1.6 атомов на формулу, соответственно), а его недостаток компенсируется оксонием и/или молекулами воды. В-позиция в образце **1** практически вакантна и содержит лишь небольшую примесь калия (0.2 атома), в то время как в образце **2** она полностью заселена калием. Помимо состава М1- и М2-позиций изученные образцы **1** и **2** также существенно

отличаются друг от друга составом *C*- и *D*-позиций. В частности, в кристаллической структуре образца **1** кальций (0.35 атома на формулу) преобладает над натрием (0.15 атома) и железом (0.025 атома) в октаэдрической *D*-позиции [апикальные вершины представляют собой молекулы воды, располагающиеся в *C*-позиции вместе с атомами бария (0.25 атома)]. В кристаллической структуре образца **2** в октаэдрической *D*-позиции преобладает марганец (0.3 атома) и кальций (0.2 атома), а *C*-позицию заселяют молекулы воды, координирующие *D*-катионы, а также барий (0.51 атома) и стронций (0.21 атома). С учетом данных рентгеноструктурного анализа и химического состава изученных образцов (и неоднородности кристаллов) образцы **1** и **2** можно считать промежуточными членами твердого раствора цепинит-Na–«цепинит-Ba»–цепинит-K. Последний также характерен для гидротермалитов, связанных с щелочными пегматитами Хибино-Ловозерского комплекса [9].

Отличительной особенностью минералов подгруппы вуориярвита можно считать высокую степень их гидратации, что выражается в присутствии катионов оксония, что подтверждается данными КР-спектроскопии. Распределение молекул воды по внекаркасным позициям в образце **1** создает предпосылки к образованию электронейтральных водных ассоциатов $[\text{H}_2\text{O}]_4$, которые характерны для цеолитов и цеолитоподобных материалов [10]. В кристаллической структуре образца **1** данный ассоциат располагается в широких каналах в *A*-позиции, где статистически преобладает над натрием и калием (Рис. 2). Можно предположить, что молекулы воды в $[\text{H}_2\text{O}]_4$ -тетраэдре связаны сильными водородными связями [11], а с кислородами каркаса молекулы воды $[\text{H}_2\text{O}]_4$ -тетраэдра также образуют прочные водородные связи.

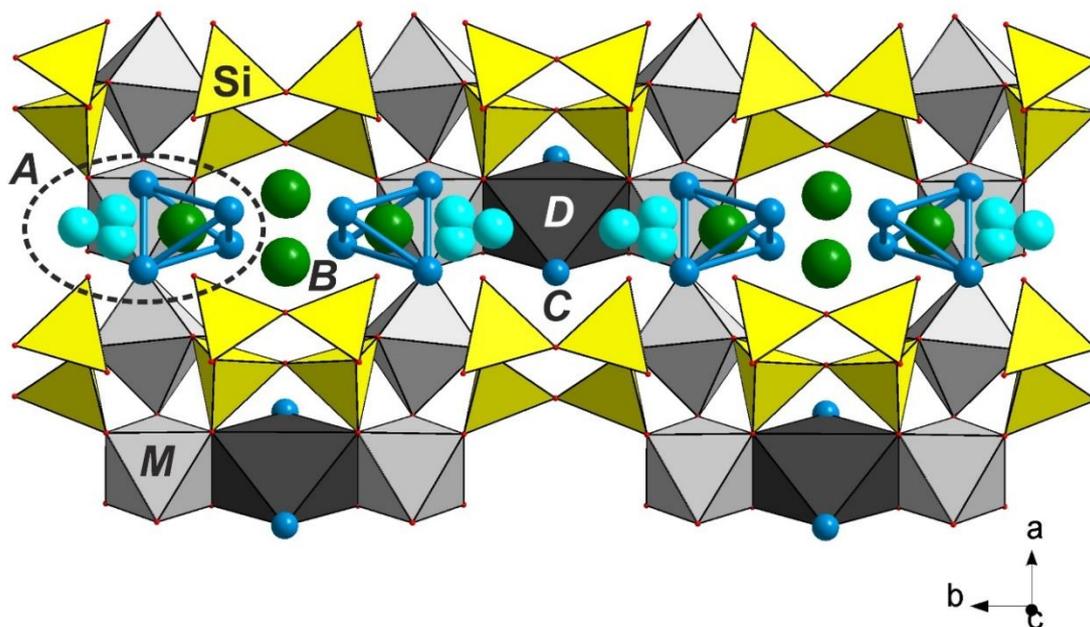


Рис. 2. Нейтральные тетраэдрические водные $[\text{H}_2\text{O}]_4$ -ассоциаты в каналах кристаллической структуры образца **1**, которые преобладают в *A*-позиции кристаллической структуры над натрием (голубые шары) и калием (зеленые шары).

КР-спектры образцов **1** и **2** содержат полосы валентных (в интервале $800 - 1200 \text{ cm}^{-1}$) и деформационных ($400 - 600 \text{ cm}^{-1}$) колебаний колец Si_4O_{12} , а также (Ti,Nb)–O-валентных колебаний (в интервале $600 - 800 \text{ cm}^{-1}$). Полосы ниже 400 cm^{-1} относятся к решеточным модам с участием трансляционных колебаний катионов металлов и молекул воды. Характерной их особенностью является присутствие полос в диапазоне $1500 - 3000 \text{ cm}^{-1}$, которые связаны с очень прочными водородными связями, образуемыми гидратными комплексами протона, в том числе ионами H_3O^+ [6].

Топологические особенности базовой сетки (*underlying net*) гетерополиэдрического *MT*-каркаса ненадквичитового типа были проанализированы с помощью программы ToposPro. Топология *MT*-каркаса ненадквичитового типа описывается следующим натуральным

тайлингом: $[6^2.8^2][3^4.6^2][3^4.4^2.6^4.8^2]$. Внедрение дополнительных D -катионов в каналы структуры существенным образом сказывается и на топологических особенностях смешанного MT -каркаса, а катионная сетка будет характеризоваться следующим натуральным тайлингом: $[6^2.8^2]_2[3^4.6^2]_2[3^4.4^2.6^4.8^2][3^{16}.4^2.6^2.8^2]$. При этом, образующие тайлы можно сгруппировать следующим образом $[6^2.8^2][3^4.6^2][3^4.4^2.6^4.8^2]+[6^2.8^2][3^4.6^2][3^{16}.4^2.6^2.8^2]$, чтобы показать два типа топологических фрагментов. Так, первая совокупность отвечает натуральному тайлингу в каркасе ненадквичитового типа (когда D -катионы отсутствуют), а вторая – фрагменту каркаса, модифицированному, за счет внедрения дополнительных D -катионов. Данный факт хорошо подтверждает кристаллохимическое описание структуры МГЛ на основе так называемых C - D -блоков [2,12], которые имеют размер $\sim 7 \times 7 \times 6 \text{ \AA}$ и укладываются в шахматном порядке.

Таким образом, были изучены кристаллические структуры двух образцов, принадлежащих твердому раствору цепинит- Na –«цепинит- Ba »–цепинит- K . Высокая степень их гидратации выражается в присутствии гидратных комплексов протона, а также тетраэдрических $[H_2O]_4$ -ассоциатов. Проведенный анализ гетерополиэдрических MT -каркасов в МГЛ позволил установить топологические особенности катионных сеток и локальные изменения, связанные с различным распределением D -катионов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-77-10065 (рентгеноструктурный анализ и уточнение структуры, анализ топологических особенностей). Анализ КР-спектров выполнен в соответствии с темой Государственного задания, номер государственного учета АААА-А19-119092390076-7. Кристаллохимический анализ выполнен в рамках Государственного задания ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

Список литературы

1. Chukanov N.V., Pekov I.V., Khomyakov A.P. Recommended nomenclature for labuntsovite-group minerals // *Eur. J. Mineral.* 2002. V. 14. P. 165–173.
2. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е., Волошин А.В., Субботин В.В., Сорохтина Н.В., Расцветаева Р.К., Кривовичев С.В. Минералы группы лабунцовита. М.: Наука, 2003. 323 с.
3. Chukanov N.V., Pekov I.V., Rastsvetaeva R.K. Crystal chemistry, properties and synthesis of microporous silicates containing transition elements // *Russ. Chem. Rev.* 2004. V. 73. P. 205–223.
4. Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V. Crystal chemistry of labuntsovite-group minerals // *Crystallogr. Rep.* 2022. V. 67. P. 471–493.
5. Aksenov S.M., Bykova E.A., Rastsvetaeva R.K., Chukanov N.V., Makarova I.P., Hanfland M., Dubrovinsky, L. Microporous crystal structure of labuntsovite-Fe and high-pressure behavior up to 23 GPa // *Acta Crystallogr. B.* 2018. V. 74. P. 1–11.
6. Chukanov N.V., Vigasina M.F., Rastsvetaeva R.K., Aksenov S.M., Mikhailova J.A., Pekov I.V. The evidence of hydrated proton in eudialyte-group minerals based on Raman spectroscopy data // *J. Raman Spectrosc.* 2022. V. 53. P. 1188–1203.
7. Aksenov S.M., Kabanova N.A., Chukanov N.V., Panikorovskii T.L., Blatov V.A., Krivovichev S.V. The role of local heteropolyhedral substitutions in the stoichiometry, topological characteristics and ion-migration paths in the eudialyte-related structures: a quantitative analysis // *Acta Crystallogr. B.* 2022. V. 78. P. 80–90.
8. Расцветаева Р.К., Органова Н.И., Рождественская И.В., Шлюкова З.В., Чуканов Н.В. Кристаллическая структура оксониевого минерала группы ненадквичита-лабунцовита из Хибинского массива // *Доклады РАН.* 2000. Т. 371. С. 336–340.
9. Чуканов Н.В., Пеков И.В., Задов А.Е., Розенберг К.А., Расцветаева Р.К., Кривовичев С.В., Левицкая Л.А. Новые минералы цепинит- K $(K,Ba,Na)_2(Ti,Nb)_2(Si_4O_{12})(OH,O)_2 \cdot 3H_2O$ и парацепинит- Ba $(Ba,Na,K)_2-x(Ti,Nb)_2(Si_4O_{12})(OH,O)_2 \cdot 4H_2O$ и их соотношения с другими представителями группы лабунцовита // *Записки ВМО.* 2003. Т. 132. С. 38–51.
10. Hu M., Hanson J.C., Wang X. Structure and thermal stability of $(H_2O)_4$ tetrahedron and $(H_2O)_6$ hexagon Adsorbed on NaY zeolite studied by synchrotron-based time-resolved X-ray diffraction // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. P. 4988–4995.
11. Brown I.D. Anion-anion repulsion, coordination number, and the asymmetry of hydrogen bonds // *Can. J. Phys.* 1995. V. 73. P. 676–682.
12. Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Pakhomovsky Y.A., Organova N.I., Armbruster T. High degree of cationic ordering in the structure of a new mineral of the labuntsovite group // *Dokl. Earth Sci.* 2006. V. 410. P. 1062–1065.