

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ М.В. ЛОМОНОСОВА, ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

**ФИЛИАЛ МОСКОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО УНИВЕРСИТЕТА ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА В ГОРОДЕ ДУШАНБЕ**



**МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«ГЕОЛОГИЯ В ПРОСТРАНСТВЕ И ВРЕМЕНИ»,
ПОСВЯЩЁННАЯ
270-тилетию МГУ имени М.В. Ломоносова,
75-летию Геологического факультета МГУ имени
М.В. Ломоносова и
15 -летию Филиала МГУ имени М.В. Ломоносова
в городе Душанбе**

УДК 55

Сборник тезисов Международной научной конференции «Геология в пространстве и времени», посвященной 270-летию МГУ имени М.В. Ломоносова, 75-летию Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова и 15-летию Филиала МГУ имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе: [электронное издание сетевого распространения]. – М.: «КДУ», «Добросвет», МГУ имени М.В. Ломоносова, 2024. – 183 с. – URL: <https://bookonline.ru/node/73830> – doi: 10.31453/kdu.ru.978-5-7913-1373-7-2024-183.

ISBN 978-5-7913-1373-7

В сборнике представлены статьи участников Международной научной конференции «Геология в пространстве и времени» (15-17 марта 2024 года). Тезисы содержат различные аспекты фундаментальных и прикладных научных исследований в области геологии. Тезисы приведены в редакции авторов.

Ответственный редактор: Л.В. Шванская.

Члены редколлегии: Е.И. Овчаренко.

Электронное издание сетевого распространения.

Макет подготовлен заказчиком. Опубликовано 05.03.2024.

Издательство «КДУ»: 8(495) 638-57-34. www.kdu.ru

ISBN 978-5-7913-1373-7

© Авторы статей, 2024
© Издательство «КДУ», 2024

ПРИНЦИПЫ ВЫДЕЛЕНИЯ СТАБИЛЬНЫХ МОДУЛЕЙ В СТРУКТУРНОМ СЕМЕЙСТВЕ КУРЧАТОВИТА $\text{CaMg}(\text{B}_2\text{O}_5)$, ОСОБЕННОСТИ ИХ ОБЪЕДИНЕНИЯ И ПОЛИТИПИИ

Аксенов С.М.¹, Банару А.М.^{1,2}, Антонов А.А.¹, Банару Д.А.^{1,3}, Ямнова Н.А.⁴

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

2 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический ф-т, г. Москва

3 – Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва

4 – МГУ имени М.В. Ломоносова, Геологический ф-т, г. Москва

Среди большого числа неорганических соединений с модулярными структурами [1], для которых характерна политипия, особое место занимают природные бораты [2]. При этом, благодаря своим слоистым структурам, бораты характеризуются не только политипией, но также и формированием аперидических (модулированных) фаз. В настоящее время особый интерес представляют минералы и их синтетические аналоги с островными пироборатными $[\text{B}^\Delta_2\text{O}_5]^{4-}$ -группами (образованы двумя $[\text{B}^\Delta\text{O}_3]^{3-}$ -треугольниками, связанными через общую кислородную вершину), так как они характеризуются нелинейно-оптическими свойствами [3].

Минерал курчатовит с идеализированной химической формулой $\text{CaMg}[\text{B}_2\text{O}_5]$ был впервые открыт на месторождении Солонго в Забайкалье [4], а моноклинный аналог курчатовита был впервые найден на западном фланге месторождения Саяк-IV (Казахстан) и в дальнейшем утвержден в качестве самостоятельного минерального вида с названием клинокурчатовит [5]. Первые данные о кристаллической структуре были получены с использованием синтетического образца клинокурчатовита. Было установлено, что соединение $\text{CaMg}[\text{B}_2\text{O}_5]$ характеризуется моноклинной симметрией с параметрами элементарной ячейки: $a = 12.331(4)$, $b = 11.092(4)$, $c = 5.489(1)$ Å, $\beta = 101.58(2)^\circ$; пространственная группа (пр. гр.) – $P2_1/c$ [6]. При этом, рентгеноструктурные исследования с использованием природного образца курчатовита дали ромбические параметры элементарной ячейки: $a = 36.292(8)$, $b = 11.120(2)$, $c = 5.491(1)$ Å; пр. гр. – $Pbc2_1$ [7]. Такие различия в параметрах элементарных ячеек указывали на сложную политипию, где обе ячейки являются производными от возможной гипотетической протоструктуры (слоистого модуля) состава $\text{CaMg}[\text{B}_2\text{O}_5]$ с параметрами: $a^* = a_{\text{мон}}/2 \sim 6.2$, $b^* = b_{\text{мон}} \sim 11.1$, $c^* = c_{\text{мон}} \sim 5.5$ Å, $\beta \sim 102^\circ$; пр. гр. – $P2_1/c$ [7]. Таким образом, структуру клинокурчатовита можно представить, как образованную двумя слоистыми модулями, а структуру курчатовита – шестью.

Дальнейшие исследования кристаллических структур курчатовита и клинокурчатовита из типовых мест находок [8] подтвердили полученные ранее результаты и позволили предложить концепцию модулярного строения в основе которой также лежали слоистые модулитменьшей толщины: $a^* = a_{\text{мон}}/4 \sim 3.1$, $b^* = b_{\text{мон}} \sim 11.1$, $c^* = c_{\text{мон}} \sim 5.5$ Å, $\beta \sim 102^\circ$. Однако такой способ выделения слоистого модуля приводит к «разрезанию» пироборатных $[\text{B}^\Delta_2\text{O}_5]$ -групп, что является кристаллохимически необоснованным. Детальный тополого-симметричный анализ в рамках «расширенной» OD-теории позволил описать политипное семейство курчатовита, как состоящее из двух типов неполярных OD-слоев и относящееся к категории IV [9], а соответствующий группоид было предложено записывать в виде:

$$\begin{array}{l} L_1, \text{MgBO}_{2.5} \\ \lambda, \rho - \text{PO} \{P(b)c2_1\} \end{array} \quad \begin{array}{l} L_2, \text{CaBO}_{2.5} \\ \lambda, \rho - \text{PO} \{P(1)2_1/c1\}, \end{array} \\ [(1) 1 \pm 1/4 \bar{1}]$$

где первая строка соответствует химическому составу каждому из L_1 и L_2 -типу OD-слоев, вторая строка показывает набор операций симметрий, характеризующих каждый OD-слой, а третья строка показывает сдвиг размножающих элементов симметрии – центров симметрии ($\bar{1}$). Несмотря на то, что в рамках данного описания также предполагается «разрезание» пироборатных $[\text{B}^\Delta_2\text{O}_5]$ -групп, данная проблема легко решается при изменении

толщины OD-слоев. Использование формализма OD-теории позволило классифицировать структуру клинокурчатовита (или курчатовит-2M) как MDO1-политип, а на основе ZNF-соотношения было также высказано предположение о существовании MDO2-политипа [9].

Модулярный анализ кристаллических структур курчатовита и клинокурчатовита был также выполнен на основе их детального геометрического анализа [10]. Так, было предложено выделять модули \mathbf{V}' и \mathbf{V}'' типов толщиной $a^* = a_{\text{мод}}/2 \sim 6.2 \text{ \AA}$. Такие модули, в целом, аналогичны предложенным ранее (Якубович, Симонов, et al., 1976), но отличаются друг от друга углами (δ) между плоскостями $[\text{VO}_3]$ -треугольников в пироборатных $[\text{B}^\Delta_2\text{O}_5]$ -групп. В зависимости от сдвига модулей ($\pm\mathbf{V}'$ или $\pm\mathbf{V}''$) вдоль направления $[010]$ кристаллические структуры курчатовита и клинокурчатовита описываются последовательностями $\dots(+\mathbf{V}')(+\mathbf{V}'')\dots$ и $\dots(+\mathbf{V}')(+\mathbf{V}'')(+\mathbf{V}')(-\mathbf{V}')(-\mathbf{V}'')(-\mathbf{V}')\dots$, соответственно. Было установлено, что один \mathbf{V}'' -модуль может быть окружен только модулями \mathbf{V}' -типа того же знака, в то время как \mathbf{V}' -модуль может быть окружен либо двумя \mathbf{V}'' -модулями одного знака, либо одним \mathbf{V}'' -модулем того же знака и одним \mathbf{V}' -модулем противоположного знака. На основе этих соотношений были установлены все восемь возможных триплетов [10], а в качестве вывода было отмечено, что кристаллические структуры курчатовита и клинокурчатовита не являются политипами, но представляют собой пример модулярного полиморфизма.

Из-за различных предложенных способов описания минералов структурного семейства курчатовита и выделения в их структурах слоистых модулей различной толщины нами выполнено повторное изучение особенностей строения с применением методов модулярной кристаллографии и формализма OD-теории [1]. Так, кристаллические структуры курчатовита и клинокурчатовита относятся к категории IV OD-структур и образованы двумя типами неполярных OD-слоев. Данные слои, за исключением толщины и, соответственно, составов, близки к таковым, описанным ранее [9]. Слои обоих типов (L_{2n} и L_{2n+1}) имеют близкие трансляционные вектора \mathbf{b} и \mathbf{c} ($b \sim 11.1 \text{ \AA}$, $c \sim 5.5 \text{ \AA}$) и чередуются вдоль направления \mathbf{a} . Симметрия всех возможных политипов может быть описана следующим симметричным OD-группоидом:

$$P(1)2_1/c1 \quad P 2/b (2_1/c) 2_1/m \\ [0, 0]$$

При этом, моноклинный MDO1-политип (курчатовит-2M) реализуется в случае, когда центр инверсии и винтовая ось 2_1 , параллельная \mathbf{b} $[- 2_1 -]$, является активной в L_{2n} слое, а ромбический MDO2-политип (курчатовит-2O) с пр. гр. $Pbca-$ в случае, когда винтовая ось 2_1 параллельна \mathbf{c} $[- - 2_1]$. К настоящему времени соединений, относящихся к семейству курчатовита и обладающих ромбической структурой MDO2-политипа обнаружено не было, однако координаты атомов были получены с использованием подхода OD-теории. Не MDO-политип с пр. гр. $Pbca$ и параметром $c \sim 36.2 \text{ \AA}$ соответствует курчатовиту-6M.

Если использовать модулярный подход с выделением \mathbf{V}' и \mathbf{V}'' модулей [10], то, поскольку модули ($\pm\mathbf{V}'$) и ($\pm\mathbf{V}''$) различаются только конформацией пироборат-анионов, MDO-политипом в самом строгом смысле, наряду с курчатовитом-2O, можно было бы считать однослойную «протоструктуру» предложенную в [7], но не курчатовит-2M.

Дальнейший анализ MDO-политипов планируется выполнить с учетом оптимизации их структур квантово-химическими методами.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенов С.М. и др. // ЖСХ. 2023. 64. № 10. Страницы 117102.
2. Belokoneva E.L. // Crystallogr. Rev. 2003. 48. P. 222–225.
3. Mutailipu M. et al. // Chem. Rev. 2021. 121. P. 1130–1202.
4. Малинко С.В. и др. // Записки ВМО. 95. № 2. С. 203–209.
5. Малинко С.В., Перцев Н.Н. // Записки ВМО. 1983. 112. № 4. С. 483–487.

6. Якубович О.В. и др. // Докл. АН СССР. 1976. 228. № 4. С. 842–845.
7. Якубович О.В. и др. // Докл. АН СССР. 1976. 230. № 4. С. 837–840.
8. Callegari A. et al. // Eur. J. Mineral. 2003. 15. P. 277–282.
9. Belokoneva E.L. // Cryst. Rep. 2003. 48. P. 222–225.
10. Pankova Y. et al. // Minerals. 2018. 8. P. 332.

КОРРЕЛЯЦИИ ИНДЕКСОВ СЛОЖНОСТИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СТРУКТУР НА ПРИМЕРЕ МИНЕРАЛОВ РТУТИ

Банару Д.А.¹, Аксенов С.М.²

1 - Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва, banaru@geokhi.ru

2 - Федеральный исследовательский центр «Кольский научный центр» РАН, г. Апатиты

В работе исследованы корреляции значений индексов сложности кристаллических структур, рассчитанных с помощью основных на сегодняшний день подходов к ее определению, в частности, подходов Кривовичева [1], Оганова [2], концепции иерархической сложности [3], а также (для сравнения) меры неоднородности (r , R)-системы, введенной Блатовым и соавт. (всего 10 индексов).

Сравнение результатов произведено на примере структур ртутьсодержащих минералов, содержащих атомы ртути. Из 218 подходящих записей в AMCSD были отобраны те, которые удовлетворяют следующим критериям: 1) минерал имеет собственное название; 2) известны координаты атомов всех элементов, указанных в составе соединения; 3) заселенности всех занятых атомами позиций равны единице. Расчеты Кривовической и имплицитной иерархической сложности проводили в пакете программ ToposPro ver. 5.5.2.0 [4]. Расчеты Огановской сложности были выполнены с помощью приложения Fingerprints [5] при значениях $\sigma = 0.02 \text{ \AA}$, $\Delta = 0.05 \text{ \AA}$, $R_{\max} = 30 \text{ \AA}$.

В результате исследования обнаружено, что почти все пары индексов сложности статистически достоверно ($p < 0.05$) положительно либо отрицательно коррелированы. Рассчитана дискриминационная способность индексов по выборке. Каждый индекс может быть использован для оценки сложности любых серий кристаллических структур, но имеет свои особые преимущества и ограничения.

Таблица 1. Преимущества и ограничения индексов сложности разного вида.

Индексы	«+»	«-»
Комбинаторная сложность (в т.ч. реберная)	Простота вычислений, сильные корреляции с другими индексами	Высокая чувствительность к малым изменениям структуры
Степень порядка	Высокая дискриминационная способность, низкая чувствительность к малым изменениям структуры	Слабые корреляции с другими индексами
Квазиэнтропия	Высокая дискриминационная способность, низкая чувствительность к малым изменениям структуры	Неразличимость структур с минимально допустимой комбинаторной сложностью
Иерархическая сложность	Учет фактической системы контактов в структуре	Низкая дискриминационная способность

ЛИТЕРАТУРА

1. Banaru, D.; Hornfeck, W.; Aksenov, S.; Banaru, A. On the origin of combinatorial complexity of the crystal structures with 0D, 1D, or 2D primary motifs. *CrystEngComm* **2023**, *25*, 2144, doi:10.1039/D2CE01542K
2. Oganov, A.R.; Valle, M. How to quantify energy landscapes of solids. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 104504, doi:10.1063/1.3079326
3. S. N. Volkov, S. M. Aksenov, D. O. Charkin, A. M. Banaru, D. A. Banaru, Yu. A. Vaitieva, M. G. Krzhizhanovskaya, N. A. Yamnova, V. E. Kireev, A. N. Gosteva, N. S. Tsvetov, Y. E., Savchenko, R. S. Bubnova, Preparation of novel silver borates by soft hydrothermal synthesis in sealed tubes: New representatives of larderellite and veatchite families. *Solid State Sci.*, **2024**, *148*, 107414; doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2023.107414
4. Blatov, V.A.; Shevchenko, A.P.; Proserpio, D.M. Applied Topological Analysis of Crystal Structures with the Program Package ToposPro. *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 3576, doi:10.1021/cg500498k
5. Davari, M.; Rakitin, M. Fingerprints. https://uspex-team.org/online_utilities/fingerprints/

ФЛОГОПИТ – МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЙ ИНДИКАТОР ГЛУБИННЫХ АССОЦИАЦИЙ

Бенделиани А.А.^{1,2}, Бобров А.В.^{1,2}, Еремин Н.Н.¹

1 – Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Геологический ф-т, г. Москва, a.bendeliani@outlook.com

2 – Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва

К настоящему моменту проведено множество экспериментальных исследований по изучению модельных систем перидотита и базальта с участием водного флюида с растворенными калиевыми компонентами [например, Saha, Dasgupta, 2019] в широком диапазоне температур и давлений, направленных на понимание метасоматических явлений в верхней мантии. Кристаллизация флогопита и изучение особенностей его состава и парагенезисов представляют особый интерес при обсуждении процессов флогопитизации и карбонатизации в мантии [Safonov et al., 2019]. Впервые на информативность состава слюд указал академик Н.В. Соболев [Sobolev et al., 2009], отметив высокие концентрации TiO_2 во флогопитах из алмазов эклогитового парагенезиса и Cr_2O_3 из ультраосновного. Однако основное внимание было сосредоточено на различии магнезиальности слюд.

Настоящая работа направлена на синтез флогопита в алмазообразующих водно-карбонатно-силикатных системах с добавлением элементов, являющихся индикаторами мантийного (Cr) и корового (Ti) субстратов. Основной целью работы является выявление особенностей химического состава слюд, присутствующих в двух различных минеральных парагенезисах (перидотитовом и эклогитовом), и качественная оценка межфазового распределения примесных элементов в них.

При давлении 7 ГПа и 900–1200°C проведены две серии экспериментов в водосодержащих карбонатно-силикатных системах, моделирующих ультраосновной (перидотит + K_2CO_3 + Cr_2O_3 + H_2O) и эклогитовый (базальт + K_2CO_3 + TiO_2 + H_2O) парагенезисы, с использованием установки высокого давления НЛ-13Т с тороидальным уплотнением ячейки типа «наковальня с лункой» (ГЕОХИ РАН).

В перидотитовой системе синтезирован хромсодержащий флогопит (до 0,6 мас.% Cr_2O_3) – аналог слюд из включений в алмазах ультраосновной ассоциации. В базальтовой системе, изначально рассматривавшейся в качестве аналога эклогитового парагенезиса в алмазной фации глубинности, флогопит не был обнаружен, хотя в слюде были зафиксированы высокие содержания титана (до 1,3 мас.% TiO_2). Образование алюмоселадонита указывает на недостаточные концентрации магния, а точнее - низкое