

Обзорная статья**УДК 549.01:549.02:548.3:622.34****EDN: QDHESY****DOI: 10.21285/2686-9993-2025-48-3-296-309**

Комплексный кристаллохимический анализ как этап минералого-технологической оценки руд твёрдых полезных ископаемых

Е.В. Канева^a^aИнститут геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия

Резюме. Цель данной статьи заключалась в обосновании важности роли комплексного кристаллохимического анализа при минералого-технологической оценке руд твёрдых полезных ископаемых. На примере редких силикатных минералов (тинаксит, токкоит, калий-гастингсит и других), отобранных из месторождений разных генетических типов, была продемонстрирована эффективность интеграции современных аналитических методов: рентгеноструктурного анализа, электронно-зондового микроанализа, мёссбауэровской, инфракрасной и спектроскопии комбинационного рассеяния, электронного парамагнитного резонанса, а также оптической спектроскопии и люминесценции. В ходе исследования были получены количественные данные о распределении катионов по структурным позициям, валентном состоянии железа, особенностях спектров, связанных с наличием OH-колебаний и люминесцентных характеристиках. Установленные количественные корреляции «состав – структура – свойства» позволили решить фундаментальные задачи, такие как определение кристаллохимических формул и механизмов изоморфных замещений, исследование ионообменных и окислительно-восстановительных процессов, реконструирование условий минералообразования, анализ природы функциональных свойств. Полученные результаты дали возможность создать основу для прогнозирования технологического поведения минерального сырья и разработки генетических критериев. В числе прочего убедительно подтверждено, что комплексный подход при оценке руд твёрдых полезных ископаемых обеспечивает переход от эмпирического описания к прогностическому моделированию, внося существенный вклад как в развитие фундаментальной минералогии, так и в решение прикладных задач рационального недропользования. Установленные закономерности и разрабатываемые методические принципы открывают новые перспективы для создания энергоэффективных и экологически безопасных технологий переработки минерального сырья с целенаправленным использованием его функциональных свойств.

Ключевые слова: минералообразование, минералого-технологическая оценка, изоморфизм, силикаты, кристаллохимия, прогнозирование, функциональные свойства

Финансирование: Работа выполнена в рамках государственного задания (проект № 0284-2021-0005) с использованием научного оборудования Центра коллективного пользования «Изотопно-геохимических исследований» Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Иркутск, Россия).

Благодарности: Автор выражает искреннюю благодарность за многолетнее плодотворное сотрудничество и непосредственное участие в исследованиях, результаты и обсуждение которых легли в основу данной обзорной работы, коллегам из Института геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук (г. Иркутск, Россия): Р.Ю. Шендрику, Т.А. Радомской, М.А. Митичкину, О.Ю. Белозёровой, Л.Ф. Суворовой, В.М. Чубарову, А.Н. Сапожникову. Автор благодарит сотрудников Департамента по наукам о Земле Университета г. Бари (Италия): Э. Место, Ф. Скордари, М. Лакаламита и Э. Скингаро. Благодарность также выражается Н.В. Чуканову (Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия) и М.Ф. Вигасиной (Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва, Россия).

Для цитирования: Канева Е.В. Комплексный кристаллохимический анализ как этап минералого-технологической оценки руд твёрдых полезных ископаемых // Науки о Земле и недропользование. 2025. Т. 48. № 3. С. 296–309. <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2025-48-3-296-309>. EDN: QDHESY.



Rewiew article

Comprehensive crystal chemical analysis as a stage of mineralogical and technological assessment of solid mineral ores

Ekaterina V. Kaneva^a✉

^aA.P. Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Irkutsk, Russia

Abstract. The purpose of this article is to substantiate the importance of comprehensive crystal chemical analysis in the mineralogical and technological assessment of solid mineral ores. On example of rare silicate minerals (tinaksite, tokkoite, potassium-hastingsite, and others) selected from the deposits of various genetic types the effectiveness of the integration of modern analytical methods including X-ray structural analysis, electron probe microanalysis, Mössbauer, infrared and Raman spectroscopy, electron paramagnetic resonance, as well as optical spectroscopy and luminescence was demonstrated. The study obtained quantitative data on cation distribution by structural positions, iron valence state spectra features associated with OH vibrations, and luminescent characteristics. The identified quantitative "composition-structure-properties" correlations enabled the solution of such fundamental tasks as determining crystal chemical formulas and mechanisms of isomorphic substitutions, studying ion exchange and redox processes, reconstructing mineral formation conditions, and analyzing the nature of functional properties. The obtained results provided a basis for predicting the technological behavior of mineral raw materials and developing genetic criteria. Among other things, it has been convincingly demonstrated that the comprehensive approach to assessing solid mineral ores enables a transition from empirical description to predictive modeling making a significant contribution to both the development of fundamental mineralogy and the solution of applied problems in rational subsoil use. The established patterns and developed methodological principles open up new prospects for the creation of energy-efficient and environmentally friendly technologies for processing mineral raw materials with the targeted use of their functional properties.

Keywords: mineral formation, mineralogical and technological assessment, isomorphism, silicates, crystal chemistry, forecasting, functional properties

Funding: This work was performed within the framework of a state assignment (project no. 0284-2021-0005) using the scientific equipment of the Shared Use Centre for Isotope and Geochemical Research of the A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Irkutsk, Russia).

Acknowledgements: The author expresses his sincere gratitude for long-term fruitful collaboration and direct participation in the research, the results and discussion of which formed the basis of this review, to the colleagues from the A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Irkutsk, Russia): Roman Yu. Shendrik, Tatiana A. Radomskaya, Mikhail A. Mitichkin, Olga Yu. Belozerova, Lyudmila F. Suvorova, Viktor M. Chubarov, and Anatoliy N. Sapozhnikov. The author also thanks colleagues from the Department of Earth and Geoenvironmental Sciences from the University of Bari (Italy): Ernesto Mesto, Fernando Scordari, Maria Lacalamita, and Emanuela Schingaro. The author also thanks Nikita V. Chukanov (Institute of Problems of Chemical Physics and Materials Science of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia) and Marina F. Vigasina (Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia.).

For citation: Kaneva E.V. Comprehensive crystal chemical analysis as a stage of mineralogical and technological assessment of solid mineral ores. *Earth sciences and subsoil use*. 2025;48(3):296-309. (In Russ.). <https://doi.org/10.21285/2686-9993-2025-48-3-296-309>. EDN: QDHESY.

Введение

Современная минералогия развивается в сторону прогностической дисциплины, где на первый план выходит не только диагностика, но и предсказание функциональных свойств минерального вещества. Особый интерес в этом контексте представляют сложные силикаты, исключительное структурное и химическое разнообразие которых делает их уникальными природными моделями, демонстрирующими свойства, востребованные в современных технологиях: ионную проводимость, селективную сорбцию, каталитическую и нелинейно-оптическую активность.

Кристаллохимический анализ служит основой для понимания и прогнозирования этих свойств через установление количественных корреляций между химическим составом, параметрами кристаллической структуры и макроскопическими характеристиками минералов. Однако достоверность анализа невозможна без комплексного методологического подхода, интегрирующего данные современных методов аналитической химии.

Комплексный кристаллохимический анализ является неотъемлемым и критически важным этапом современной минералого-технологической оценки руд. На примере конкретных минеральных видов в данной работе

демонстрируется, как понимание их кристаллохимии позволяет прогнозировать их поведение в технологических процессах, оценивать возможность извлечения ценных компонентов и разрабатывать более эффективные и экологичные схемы обогащения, что в конечном итоге способствует решению стратегических задач в области недропользования.

В основе прогнозирования функциональных свойств минералов лежит установление количественных корреляций между кристаллохимическими параметрами и макроскопическими характеристиками. Ключевой концепцией является положение о том, что технологически значимые свойства (ионная проводимость, сорбционная емкость, термическая стабильность, оптические характеристики) не являются эмпирическими константами, а детерминируются комплексом кристаллохимических факторов. К числу таких кристаллохимических дескрипторов относятся размер и геометрия каналов и полостей структурного каркаса, валентные состояния и ионные радиусы катионов, природа химической связи, а также концентрация и тип точечных дефектов.

Таким образом, экспериментальная задача заключается в комплексном определении указанных параметров с последующей экстраполяцией установленных взаимосвязей для прогноза поведения минерала в условиях, моделирующих конкретные технологические процессы (обогащение, выщелачивание, термическая обработка). Интеграция данных, полученных всей совокупностью аналитических методов, создает основу для построения достоверных прогностических моделей, связывающих кристаллохимические параметры с функциональными свойствами минералов. Важно подчеркнуть, что эти же данные несут важнейшую геохимическую и минерагеническую информацию, позволяя реконструировать условия образования минералов, и, следовательно, могут использоваться для разработки генетических и поисковых критериев.

Материалы и методы исследования

Кристаллохимическое исследование предъявляет строгие требования к аналитическому инструментарию, который может быть систематизирован по решаемым задачам.

Методы определения элементного состава. Электронно-зондовый микроанализ сохраняет статус референтного метода для коли-

чественного определения макро- и микрокомпонентного состава с пространственным разрешением на уровне микронных масштабов. Метод обеспечивает получение данных, необходимых для установления точных химических формул минералов и расчета коэффициентов распределения элементов. Для анализа ультратонких содержаний редких, редкоземельных и рудных элементов, а также изотопного состава ключевым инструментом является масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой и лазерной абляцией (LA-ICP-MS, *от англ.:* Laser ablation – inductively coupled plasma mass spectrometry).

Рентгенодифракционные методы. Рентгенодифракционные методы составляют основу структурных исследований. Методологически они разделяются на два основных направления:

1. Рентгенофазовый анализ (XRD, *от англ.:* X-ray diffraction) решает задачи качественной идентификации кристаллических фаз и полуколичественного определения их содержания в поликристаллических образцах, что критически важно для оценки минерального состава руд.

2. Рентгеноструктурный анализ (SCXRD, *от англ.:* Single-crystal X-ray diffraction) является основным методом расшифровки кристаллической структуры. Наиболее информативна монокристальная дифрактометрия, позволяющая с высокой точностью определить симметрию, параметры элементарной ячейки, координаты атомов и межатомные расстояния. Для полифазных образцов или в случаях, когда получение монокристаллов невозможно, высокоэффективен метод Ритвельда, основанный на полнопрофильном анализе порошковых дифрактограмм.

Методы исследования локального атомного окружения и электронного состояния. Важнейшим аспектом является применение методов, чувствительных к тонким эффектам, не всегда фиксируемым дифракционными методами:

1. Вибrosпектроскопические методы (инфракрасная – ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния – КР-спектроскопия) предоставляют прямую информацию о типах химических связей, составе и конфигурации анионных комплексов (SiO_4 , BO_3 , CO_3), а также идентифицируют летучие компоненты (ОН-группы, H_2O). Их совместное применение обеспечивает верификацию структурных моделей.



2. Электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) служит прямым методом детектирования парамагнитных центров (ионы Fe^{3+} , Mn^{2+}), позволяя изучать природу точечных дефектов и валентные состояния элементов-примесей.

3. Мёссбауэровская спектроскопия представляет собой селективный метод исследования локального окружения и электронного состояния железа, обеспечивая точное определение его валентности, типа координации и параметров кристаллографических позиций.

4. Рентгеноспектральные методы (рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия – РФЭС, XANES, от англ.: X-ray absorption near edge structure и EXAFS, от англ.: Extended X-ray absorption fine structure) позволяют определять валентные состояния элементов и параметры локального координационного окружения даже в аморфных и нанокристаллических фазах.

В настоящей работе на примере конкретных представителей сложных силикатных минералов продемонстрирована практическая реализация комплексного методологического подхода, детально рассмотрены кейсы, иллюстрирующие, как целенаправленная интеграция данных рентгеновской дифракции, электронно-зондового микроанализа, мёссбауэровской, ИК- и КР-спектроскопии, ЭПР, оптической спектроскопии и люминесценции позволяет решать фундаментальные кристаллохимические задачи, в числе которых:

1) точный расчет сложных эмпирических формул с установлением стехиометрических коэффициентов и распределения катионов по структурным позициям;

2) установление ионообменных и окисительно-восстановительных механизмов в минералах при термовоздействии;

3) реконструкция условий минералообразования на основе кристаллохимических индикаторов;

4) анализ тонких структурных особенностей, включая позиционное разупорядочение и природу точечных дефектов;

5) изучение генетической природы макроскопических свойств, таких как окраска и люминесценция.

Совместная интерпретация результатов независимых методов обеспечивает построение достоверных кристаллохимических моделей и создает основу для прогнозирования технологического поведения минерального вещества, способствуя переходу к прогности-

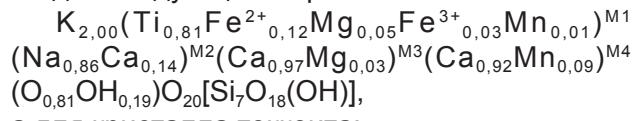
ческому моделированию обогатительных и функциональных свойств руд.

Результаты исследования и их обсуждение

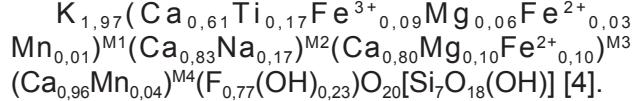
Расчет сложных эмпирических формул. В качестве иллюстрации практической реализации комплексного методологического подхода рассмотрены изоструктурные редкие силикатные минералы, такие как тинаксит ($K_2TiNaCa_2[Si_7O_{18}OH]O$) и токкоит ($K_2Ca_4[Si_7O_{18}OH](OH,F)$), содержащие гибридные силикатные анионы [1]. Ограниченная распространенность этих минералов обусловила их недостаточную кристаллохимическую изученность. Визуально исследуемые образцы характеризуются спектром окраски от ярко-коричневого до красно-оранжевого оттенка; тинаксит-содержащие разности чароитита имеют светло-коричневую окраску, а токкоит-содержащие – от светло-коричневой до бурой [2, 3]. Экспонаты представлены в коллекции Государственного минералогического музея имени А.В. Сидорова Иркутского национального исследовательского технического университета (ИРНИТУ) (г. Иркутск, Россия).

Комплексное применение аналитических методов позволило установить кристаллохимические формулы минералов через распределение катионов по структурным позициям. Мёссбауэровская спектроскопия обеспечила количественное определение соотношения Fe^{2+}/Fe^{3+} , выявив значительную долю трехвалентного железа: 40,0 (7) % в токкоите и 12,8 (3) % в тинаксите [4–8]. Методом ЭПР в тинаксите идентифицированы сигналы от Mn^{2+} и Fe^{3+} , тогда как в токкоите обнаружено Fe^{3+} в двух неэквивалентных октаэдрических позициях, что подтвердило предложенные модели [9].

Таким образом, для изученного образца тинаксита кристаллохимическая формула выглядит следующим образом:



а для кристалла токкоита:



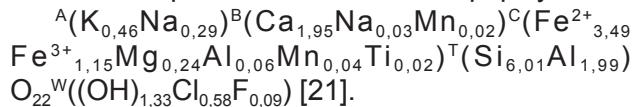
На основе интеграции химических и структурных данных установлено, что переход от токкоита к тинакситу осуществляется через изоморфное замещение по схеме: $2Ca^{2+}_{(M1+M2)} + (F,OH)^{-}_{(O20)} \leftrightarrow Ti^{4+}_{(M1)} + Na^{+}_{(M2)} + O^{2-}_{(O20)}$ [4, 10].

Данная катион-анионная замещающая группа является причиной локальных напряжений в структуре, затрагивающих, в первую очередь, позицию M1 и ее взаимодействие с позициями M2 и M3.

Спектроскопические исследования выявили полосы поглощения в области 600–800 нм, принадлежащие Mn^{2+} и Fe^{3+} , что обуславливает окраску минералов [9]. Исследования люминесценции показали термически стабильное свечение в зеленой области спектра, связанное с d - d -переходами в ионах Mn^{2+} , а в тинаксите – также с центрами на основе Ti^{3+} [9, 11–14]. Полученные результаты демонстрируют перспективность соединений со структурой тинаксита и токкоита, легированных ионами Mn^{2+} для создания люминофоров, не содержащих редкоземельные элементы [9].

Таким образом, интеграция методов аналитической химии и дифракционного анализа позволяет не только решать сложные кристаллохимические задачи для тонкоигольчатых и радиально-лучистых агрегатов, но и устанавливать количественные корреляции «состав – структура – свойства» для прогнозирования функциональных характеристик минерального сырья.

Изучение ионообменных механизмов. Амфиболы, обладая исключительной химической вариабельностью и кристаллохимической гибкостью, представляют собой идеальные модели для изучения ионообменных и окислительно-восстановительных процессов в минеральных системах [15–20]. В рамках данного исследования был изучен калий-гастингсит из Кедровского района Восточной Сибири (Россия). Его образец также представлен в коллекции Государственного минералогического музея имени А.В. Сидорова ИРНИТУ с кристаллохимической формулой:



Комплексное кристаллохимическое исследование включало высокотемпературный рентгенофазовый анализ, который выявил двухстадийный характер его термической эволюции:

- термическое расширение (30–350 °C), связанное с нагревом структуры;
- структурное сжатие (эффект отрицательного теплового расширения) в интервале 400–600 °C.

Для установления природы наблюдаемых структурных изменений важную роль сыграло

определение валентного состояния железа методом рентгеноспектрального микроанализа [21]. Спектроскопические исследования (оптическая спектроскопия, ЭПР) зафиксировали существенные изменения при термической обработке – в спектрах поглощения наблюдалось увеличение интенсивности полос, характерных для Fe^{3+} , при одновременном уменьшении интенсивности полос Fe^{2+} [22–25]. Спектры ЭПР [21] продемонстрировали увеличение интенсивности и изменение характера сигнала после отжига, что свидетельствует о появлении ионов Fe^{3+} в новой координационной среде.

Интеграция полученных данных позволила установить, что при нагревании свыше 400–500 °C в структуре калий-гастингсита протекает необратимый окислительно-восстановительный процесс по механизму [26] $Fe^{2+} + OH^- \rightarrow Fe^{3+} + O^{2-} + 1/2H$. Данная реакция является причиной наблюдаемого структурного сжатия и необратимого изменения окраски минерала [21].

Полученные результаты имеют важное минерагеническое и поисковое значение. Петрографический анализ рудного образца позволил отнести его к кальциево-железистым постмагматическим скарнам. Тот факт, что де-протонирование и окисление железа в изученном калий-гастингсите являются необратимыми, свидетельствует о том, что после гидросиликатной и заключительной гидротермальной стадий формирования скарнов породы не подвергались воздействию температур выше 400–450 °C, то есть имели ретроградный характер [27–33]. Таким образом, кристаллохимический анализ термического поведения минерала позволяет реконструировать посттрунную термальную историю месторождения и устанавливать верхний температурный предел для наложенных процессов.

Реконструкция условий минералообразования. Реконструкция условий минералообразования представляет собой одну из ключевых задач в минерагении, решение которой возможно на основе комплексного кристаллохимического анализа. Яркой иллюстрацией данного подхода служит исследование редкого слоистого силиката – федорита, имеющего формулу $(Na,K)_{2-3}Ca_4Na_3(Si_{16}O_{38})F_2 \cdot 3,5H_2O$, обнаруженного в различных парамагнитических ассоциациях Мурунского массива (граница Иркутской области и Республики Саха (Якутия), Россия). Для сравнительного



анализа были отобраны образцы из брукит-анатаз-кварц-полевошпатовых пород Гавриловской зоны Мурунского массива и из чароититов Иркутского и Якутского районов [34], которые также были переданы в коллекцию Государственного минералогического музея имени А.В. Сидорова ИРНИТУ.

Кристаллическая структура федорита характеризуется наличием силикатных и октаэдрических слоев, разделенных межслоевым пространством, содержащим катионы калия и молекулы воды, что предопределяет его ионообменные и сорбционные свойства [35]. Комплексное исследование выявило вариабельность химического состава, проявляющуюся в изменении содержания межслоевых катионов (K, Na) и молекул H_2O [34]. Структурное исследование показало, что молекулы воды занимают несколько частично заселенных позиций (O_{20w} – O_{24w}) и характеризуются позиционным разупорядочением, степень которого варьирует между образцами.

Методами вибrosпектроскопии (ИК- и КР-спектроскопия) установлено, что состав и степень упорядочения летучих компонентов являются диагностическим признаком, позволяющим дифференцировать образцы из разных парагенезисов. Впервые для федорита получены спектры ЭПР, оптического поглощения и люминесценции [34]. Полоса люминесценции выявлена в области 740–800 нм и обусловлена электронными переходами в ионах Mn^{2+} [36–38]. Установлено, что характерная бледно-малиновая окраска образцов связана с присутствием ионов Mn^{4+} в октаэдрических позициях [39–41].

Эксперимент по высокотемпературной монокристальной рентгеновской дифракции в интервале 25–600 °C выявил двухстадийный процесс дегидратации [42]:

- непрерывная дегидратация (25–300 °C) с потерей большей части молекул воды;
- миграция остаточной воды (выше 300 °C) с перераспределением оставшихся молекул H_2O в единственную позицию O_{20w} , что сопровождается сокращением межатомных расстояний Na–Na.

Интеграция данных о парагенезисах, составе расплавных и флюидных включений [43, 44] и кристаллохимических особенностях минералов позволила реконструировать условия образования федорита. Установлено, что образцы из чароититов кристаллизовались на ранних высокотемпературных стади-

ях (более 800 °C) в гетерофазной системе с участием карбонатно-силикатных расплавов, тогда как федорит из брукит-анатаз-парагенезиса Гавриловской зоны сформировался при более низких температурах (280–210 °C) в гидротермальных условиях. Этот вывод подтверждается более высоким содержанием и большей степенью разупорядочения молекул воды в структуре низкотемпературного федорита, что делает эти параметры надежными кристаллохимическими индикаторами температуры минералообразования.

Таким образом, комплексный кристаллохимический анализ, включающий изучение состава, структурных особенностей и термического поведения, позволяет не только диагностировать индивидуальные особенности минералов, но и количественно реконструировать параметры рудообразующей среды, что имеет фундаментальное значение для разработки генетических и поисковых моделей месторождений.

Анализ тонких структурных особенностей. Ярким примером решения сложных кристаллохимических задач посредством комплексного анализа минерального сырья является исследование минералов подгруппы быстрита (быстрит, $Na_7Ca[Al_6Si_6O_{24}](S_5)^{2-}Cl$, и сульфидрилбыстрит, $Na_5K_2Ca[Al_6Si_6O_{24}](S_5)^{2-}(SH)$) – редких каркасных алюмосиликатов группы канкринита [45]. Принципиальное значение имело установление в их структурах ранее не идентифицированных в минеральных видах серосодержащих анионов: пентасульфидного кластера S_5^{2-} и сульфидрильной группы $(SH)^-$ [46].

Кристаллическая структура минералов образована каркасом из алюмокислородных и кремнекислородных тетраэдров, формирующих систему CAN- и LOS-полостей (CAN, от англ.: cancrinite; LOS, от англ.: losod) [47]. Ключевое различие между быстритом и сульфидрилбыстритом заключается в составе цепочек, локализованных в канкринитовых полостях: –Ca–Cl–Ca–Cl– в быстрите и –Ca–(SH)–Ca–(SH)– в сульфидрильной группе $(SH)^-$.

Наличие $(SH)^-$ -группы, впервые достоверно установленное в минералах, было подтверждено следующей комбинацией методов: данные рентгеноструктурного анализа выявили позиции тяжелых атомов S [48], а КР-спектроскопия зафиксировала интенсивную полосу валентных колебаний H–S при $\sim 2560\text{ cm}^{-1}$ [49], которая в спектре быстрита проявляется

значительно слабее, что полностью согласуется с различиями в химическом составе [50].

Совместная интерпретация химических, структурных и спектроскопических данных позволила разрешить длительно существовавшее противоречие между химической и структурной формулами быстрита и обосновать регистрацию сульфидрилбыстрита в качестве нового минерального вида, представленного в коллекции Государственного минералогического музея имени А.В. Сидорова ИРНИТУ.

Установление сульфидрильной группы имеет важное минерагеническое значение, так как она является индикатором высоковосстановительных условий минералообразования [49, 50]. Формирование этих минералов в мраморах, обогащенных графитом и пиритом, согласуется с такой геохимической обстановкой [51]. Отсутствие широкого изоморфизма между Cl^- и $(\text{SH})^-$ в данном случае обусловлено, вероятно, не кристаллохимическими ограничениями (ионы близки по эффективным радиусам), а геохимическими факторами (различиями в локальных флюидных системах), что подчеркивает важность интеграции данных для корректной генетической интерпретации.

Таким образом, комбинация рентгеноструктурной диагностики, электронно-зондового микроанализа и вибrosпектроскопии позволила выявить уникальные тонкие структурные особенности (редкие серосодержащие анионы и специфические цепочки в структурных полостях), что имело решающее значение для систематики минералов и реконструкции условий их кристаллизации в восстановительной среде.

Установление природы окраски минералов. Установление генетической природы окраски минералов является классической задачей кристаллохимии, решение которой имеет не только фундаментальное, но и прикладное значение для оценки декоративных свойств и прогнозирования поведения материалов в радиационных полях. Яркой иллюстрацией эффективности комплексного подхода служит исследование радиационно-индуцированной окраски у микропористых алюмосиликатов: канкринита и мейонита (скаполит).

Кристаллическая структура канкринита (эмпирическая формула $\text{Na}_{0,47}\text{Ca}_{1,23}\text{K}_{0,01}[\text{Al}_{5,97}\text{Si}_{6,03}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)^{2-}_{1,45}(\text{SO}_4)_{0,03}\text{Cl}_{0,01}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) характеризуется каркасом, формирующим систему канкринитовых полостей и каналов, содержащих карбонатные группы [52–55].

Комплексное исследование с применением электронно-зондового микроанализа, рентгеноструктурного определения, ИК- и КР-спектроскопии, а также спектроскопии поглощения и ЭПР выявило, что под воздействием ионизирующего излучения (доза $\sim 10^4$ Гр) минерал приобретает устойчивую синюю окраску [56]. Метод ЭПР зафиксировал сигнал, однозначно соответствующий дырочным центрам на карбонатных группах анион-радикалам $(\text{CO}_3)^{-}$, что и является причиной возникновения окраски [57, 58].

Установленная для канкринита корреляция позволила систематизировать природу окраски у других синих минералов (например, карлтонита и фторкарлтонита) [59, 60]. У исследованного образца мейонита с формулой $\text{Ca}_{3,13}\text{Na}_{0,68}\text{K}_{0,02}[\text{Al}_{5,40}\text{Si}_{6,60}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0,58}(\text{SO}_4)_{0,16}\text{Cl}_{0,08}$ и мейонитовым числом 82 % голубая окраска также обусловлена образованием стабильных анион-радикалов $(\text{CO}_3)^{-}$ [61]. Это подтверждается данными оптической спектроскопии (широкая полоса поглощения с максимумом ~ 600 нм) и ЭПР [62].

Исследование другого образца мейонита, экземпляра серо-желтого цвета с формулой $\text{Ca}_{2,12}\text{Na}_{1,81}\text{K}_{0,04}[\text{Al}_{4,49}\text{Si}_{7,51}\text{O}_{24}](\text{CO}_3)_{0,55}\text{Cl}_{0,26}(\text{SO}_4)_{0,12}$ и мейонитовым числом 53 %, выявило альтернативный хромофорный механизм. В данном случае окраска и интенсивная желтая люминесценция обусловлены присутствием анион-радикалов S_2^- [63], что демонстрирует высокую чувствительность оптических свойств скаполитов к вариациям химического состава и степени окисления анионных составляющих.

Выявленная способность канкринита и мейонита к образованию стабильных радиационных центров окраски открывает перспективы их применения в качестве природных моделей для создания функциональных материалов, таких как люминофоры белого света и оптической маркировки на основе скаполита (демонстрирующего собственную люминесценцию в видимой области), дозиметры ионизирующего излучения (где стабильные анион-радикальные центры служат индикатором накопленной дозы), а также материалы для систем визуализации с управляемыми оптическими характеристиками.

Таким образом, комплексный кристаллохимический анализ, интегрирующий спектроскопические и дифракционные методы, позволяет не только установить природу окраски, но и



выявить корреляции «состав – дефект – свойство», являющиеся основой для целенаправленного прогнозирования и дизайна функциональных свойств минерального сырья.

Заключение

Проведенные кристаллохимические исследования на примере ряда сложных силикатных минералов (тинаксит, токкоит, калий-гастингсит, федорит, быстрит, сульфигидрилбыстрит, канкринит, мейонит) наглядно демонстрируют, что комплексное применение современных методов аналитической химии – рентгеноструктурного и рентгенофазового анализа, электронной микрозондовой диагностики, мёссбауэрской, ИК- и КР-спектроскопии, ЭПР, оптической спектроскопии и люминесценции – позволяет выявлять фундаментальные корреляции между составом, структурой и функциональными свойствами минерального вещества.

На конкретных примерах показано, что интеграционный подход, примененный в данном исследовании, позволяет решать ключевые задачи, имеющие непосредственное значение для геологии, поисков и разведки твердых полезных ископаемых:

1) точный расчет формул и расшифровка изоморфных замещений (тинаксит – токкоит, быстрит – сульфигидрилбыстрит) обеспечивают достоверную диагностику минеральных видов и понимание эволюции минералообразующих систем;

2) расшифровка механизмов термических и окислительно-восстановительных превращений (калий – гастингсит, федорит) позво-

ляет не только прогнозировать поведение минералов в технологических процессах, но и реконструировать пострудную термальную историю месторождений;

3) реконструкция условий минералообразования на основе кристаллохимических индикаторов (степень гидратации и разупорядочения в федорите, наличие сульфигидрильных групп в быстрите и сульфигидрилбыстрите как маркеров восстановительной обстановки) создает основу для разработки генетических и поисковых моделей;

4) установление природы функциональных свойств (радиационно-индуцированная окраска в канкрините и мейоните, люминесценция в скаполитах) открывает путь к оценке технологического потенциала минерального сырья и созданию на его основе перспективных функциональных материалов.

Таким образом, комплексный кристаллохимический анализ является неотъемлемым и критически важным этапом современной минералого-технологической оценки руд. Он обеспечивает переход от эмпирического описания к прогностическому моделированию поведения минерального вещества в процессах обогащения и высокотехнологичных применениях. Данный подход вносит значительный вклад как в развитие фундаментальных основ минералогии и геохимии, устанавливая обобщающие корреляции «генезис – структура – свойства», так и в решение прикладных задач рационального недропользования, определяя стратегические направления глубокой переработки минерального сырья.

Список источников

1. Liebau F. Structural chemistry of silicates: structure, bonding, and classification. Heidelberg: Springer, 2012. 354 p. <http://doi.org/10.1007/978-3-642-50076-3>.
2. Рогов Ю.Г., Рогова В.П., Воронков А.А., Молева В.А. Тинаксит, $\text{NaK}_2\text{Ca}_2\text{TiSi}_7\text{O}_{19}(\text{OH})$ – новый минерал // Доклады Академии наук СССР. 1965. Т. 162. № 3. С. 658–661.
3. Лазебник К.А., Никишова Л.В., Лазебник Ю.Д. Токкоит – новый минерал чароититов // Минералогический журнал. 1986. Т. 8. № 3. С. 85–89.
4. Lacalamita M., Mesto E., Scordari F., Schingaro E., Kaneva E., Vladkyin N. [et al.]. Structure refinement and crystal chemistry of tokkoite and tinaksite from the Murun massif (Russia) // Mineralogical Magazine. 2017. Vol. 81. Iss. 2. P. 251–272. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.094>. EDN: BTXUHW.
5. Dyar M.D., Sklute E.C., Agresti D.G., Schaefer M.W., Grant C.A. Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials // Annual Review of Earth and Planetary Sciences. 2006. Vol. 34. P. 83–125. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.34.031405.125049>. EDN: MJCQKP.
6. Lacalamita M., Schingaro E., Scordari F., Ventruti G., Fabbrizio A., Pedrazzi G. Substitution mechanisms and implications for the estimate of water fugacity for Ti-rich phlogopite from Mt. Vulture, Potenza, Italy // American Mineralogist. 2011. Vol. 96. Iss. 8–9. P. 1381–1391. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3772>. EDN: PQUXGJ.
7. Lacalamita M., Mesto E., Scordari F. Schingaro E. Chemical and structural study of 1M- and 2M₁-phlogopites coexisting in the same Kasenyi kamaufitic rock (SW Uganda) // Physics and Chemistry of Minerals. 2012. Vol. 39. Iss. 8. P. 601–611. <https://doi.org/10.1007/s00269-012-0515-y>. EDN: WVDTLM.



8. Schingaro E., Lacalamita M., Mesto E., Scordari F., Kullerud K., Ravna E.J.K. [et al.]. Yangzhumingite and phlogopite from the Kvaløya lamproite (North Norway): Structure, composition and origin // *Lithos*. 2014. Vol. 210. P. 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.09.020>. EDN: UFCJAD.
9. Kaneva E., Shendrik R. Tinaksite and tokkoite: X-ray powder diffraction, optical and vibrational properties // *Crystals*. 2022. Vol. 12. Iss. 3. P. 377. <https://doi.org/10.3390/crust12030377>. EDN: HUROCM.
10. Рождественская И.В., Никишова Л.В. Кристаллохимические особенности щелочных кальциевых силикатов из чароититов. I. Конечные проективные плоскости и определяемые ими особые кластеры алмазоподобных структур // *Кристаллография*. 2002. Т. 47. № 4. С. 602–611.
11. Zhou Q., Wang Z., Wu M., Dolgov L., Zhou L., Shi J. [et al.]. Mn²⁺ and Mn⁴⁺ red phosphors: Synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review // *Journal of Materials Chemistry C*. 2018. Vol. 6. Iss. 11. P. 2652–2671. <https://doi.org/10.1039/C8TC00251G>. EDN: VGBYDY.
12. Yarovoy P.N. Laser-induced luminescence identification of materials. Irkutsk: Irkutsk State Technical University, 1996. 176 p.
13. Rogers E.G., Dorenbos P. Vacuum energy referred Ti^{3+/4+} donor/acceptor states in insulating and semiconducting inorganic compounds // *Journal of Luminescence*. 2014. Vol. 153. P. 40–45. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.03.002>. EDN: SRVYUT.
14. Naik R., Prashantha S.C., Nagabhushana H., Girish K.M. Electrochemical, photoluminescence and EPR studies of Fe³⁺ doped nano Forsterite: Effect of doping on tetra and octahedral sites // *Journal of Luminescence*. 2018. Vol. 197. Iss. 5. P. 233–241. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.051>.
15. Oberti R., Boiocchi M., Zema M. Thermoelasticity, cation exchange, and deprotonation in Fe-rich holmquistite: Toward a crystal-chemical model for the high-temperature behavior of orthorhombic amphiboles // *American Mineralogist*. 2019. Vol. 104. Iss. 12. P. 1829–1839. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6966>.
16. Oberti R., Boiocchi M., Zema M., Hawthorne F.C., Redhammer G.J., Susta U. [et al.]. The high-temperature behavior of riebeckite: expansivity, deprotonation, selective Fe oxidation and a novel cation disordering scheme for amphiboles // *European Journal of Mineralogy*. 2018. Vol. 30. Iss. 3. P. 437–449. <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2712>. EDN: VHCYAK.
17. Della Ventura G., Mihailova B., Susta U., Cestelli Guidi M., Marcelli A., Schlüter J. [et al.]. The dynamics of Fe oxidation in riebeckite: A model for amphiboles // *American Mineralogist*. 2018. Vol. 103. Iss. 7. P. 1103–1111. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6382>.
18. Oberti R., Boiocchi M., Zema M., Della Ventura G. Synthetic potassic-ferro-richterite: 1. Composition, crystal structure refinement, and HT behavior by *in operando* single-crystal X-ray diffraction // *The Canadian Mineralogist*. 2016. Vol. 54. Iss. 1. P. 353–369. <https://doi.org/10.3749/canmin.1500073>.
19. Della Ventura G., Susta U., Bellatreccia F., Marcelli A., Redhammer G.J., Oberti R. Deprotonation of Fe-dominant amphiboles: Single-crystal HT-FTIR spectroscopic studies of synthetic potassic-ferro-richterite // *American Mineralogist*. 2017. Vol. 102. Iss. 1. P. 117–125. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5859>.
20. Kaneva E., Radomskaya T., Shendrik R., Chubarov V., Danilovsky V. Potassic-hastingsite from the Kedrovyy district (East Siberia, Russia): petrographic description, crystal chemistry, spectroscopy, and thermal behavior // *Minerals*. 2021. Vol. 11. Iss. 10. P. 1049. <https://doi.org/10.3390/min11101049>. EDN: VECKYE.
21. Burns R.G. Mineralogical application of crystal field theory. Cambridge: Cambridge University Press, 1993. 557 p.
22. Goldman D.S., Rossman G.R., Dollase W.A. Channel constituents in cordierite // *American Mineralogist*. 1977. Vol. 62. Iss. 11–12. P. 1144–1157.
23. Taran M.N., Langer K. Electronic absorption spectra of Fe²⁺ ions in oxygen-based rock-forming minerals at temperatures between 297 and 600 K // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2001. Vol. 28. Iss. 3. P. 199–210. <https://doi.org/10.1007/s002690000148>. EDN: XJMZXW.
24. Fontana I., Lauria A., Spinolo G. Optical absorption spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ in aqueous solutions and hydrated crystals // *Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics*. 2007. Vol. 244. Iss. 12. P. 4669–4677. <https://doi.org/10.1002/pssb.200743103>.
25. Abragam A., Bleaney B. Electron paramagnetic resonance of transition ions. Oxford: Oxford University Press, 2012. 928 p.
26. Skogby H., Rossman G.R. OH⁻ in pyroxene: An experimental study of incorporation mechanisms and stability // *American Mineralogist*. 1989. Vol. 74. P. 1059–1069.
27. Burt D.M. Metasomatic zoning in Ca-Fe-Si exoskarns // *Geochemical Transport and Kinetics: papers presented at a conference* / eds A.W. Hofmann, B.J. Giletti, H.S. Yoder Jr., R.A. Yund. Washington: Carnegie Institution of Washington, 1974. Vol. 634. P. 287–293.
28. Pertsev N.N. Skarns as magmatic and as postmagmatic formations // *International Geology Review*. 1974. Vol. 16. Iss. 5. P. 572–582. <https://doi.org/10.1080/00206817409471840>.
29. Burt D.M. Mineralogy and petrology of skarn deposits // *Rendiconti – Societa Italiana di Mineralogia e Petrologia*. 1977. Vol. 33. Iss. 2. P. 859–873.
30. Meinert L.D., Dipple G.M., Nicolescu S. World skarn deposits // *Economic Geology*. 100th Anniversary Volume 1905–2005: Chapter: World Skarn Deposits / eds J.W. Hedenquist, J.F.H. Thompson, R.J. Goldfarb, J.P. Richards. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2005. P. 299–336. <https://doi.org/10.5382/AV100.11>.
31. Einaudi M.T., Burt D.M. Introduction – terminology, classification, and composition of skarn deposits // *Economic Geology*. 1982. Vol. 77. Iss. 4. P. 745–754. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.77.4.745>.



32. Meinert L.D. Skarns and skarn deposits // *Geoscience Canada*. 1992. Vol. 19. Iss. 4. P. 145–162.
33. Alaminia Z., Mehrabi B., Razavi S.M.H., Tecce F. Mineral chemistry, petrogenesis and evolution of the Ghorveh-Seranjic skarn, Northern Sanandaj Sirjan Zone, Iran // *Mineralogy and Petrology*. 2020. Vol. 114. Iss. 1. P. 15–38. <https://doi.org/10.1007/s00710-019-00688-6>. EDN: NUVCKL.
34. 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. Vol. 10. Iss. 8. P. 1–23. <https://doi.org/10.3390/min10080702>. EDN: XSHQEQQ.
35. Mitchell R.H., Burns P.C. The structure of fedorite: a re-appraisal // *The Canadian Mineralogist*. 2001. Vol. 39. Iss. 3. P. 769–777. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.39.3.769>.
36. Яровой П.Н., Бадеников В.Я. Люминесценция и взаимодействие лазерного излучения с диэлектриками. Ангарск: Ангарская государственная техническая академия, 2004. 275 с.
37. Hasegawa T., Nishiwaki Y., Fujishiro F., Kamei S., Ueda T. Quantitative determination of the effective Mn⁴⁺ concentration in a Li₂TiO₃:Mn⁴⁺ phosphor and its effect on the photoluminescence efficiency of deep red emission // *ACS Omega*. 2019. Vol. 4. Iss. 22. P. 19856–19862. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02798>.
38. Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Yu., Kondratyuk V.A., Makhov V.N. Luminescence of MgAl₂O₄ and ZnAl₂O₄ spinel ceramics containing some 3^d ions // *Ceramics International*. 2020. Vol. 46. Iss. 13. P. 21351–21359. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.231>. EDN: XPDYGM.
39. Zhang Y., Liu Y., Yang L., Hu S., Wang Z., Nian H. [et al.]. Preparation and luminescence properties of thermally stable Mn⁴⁺ doped spinel red-emitted ceramic phosphors // *Journal of Luminescence*. 2020. Vol. 220. P. 117016. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.117016>. EDN: SCTSCH.
40. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions II // *Journal of the Physical Society of Japan*. 1954. Vol. 9. Iss. 5. P. 766–779. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>.
41. 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})[Si₁₆O₃₈]F₂·2.8H₂O, from the Murun Alkaline Complex, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2023. Vol. 87. Iss. 4. P. 542–553. <https://doi.org/10.1180/mgm.2023.31>. EDN: DCAVOS.
42. Vladykin N.V., Borokovikov A.A., Dokuchits E.Yu., Thomas V.G. Genesis of charoite rocks in the Murun Massif, Aldan Shield, Russia // *Geochemistry International*. 2018. Vol. 56. Iss. 12. P. 1135–1147. <https://doi.org/10.1134/S0016702918120108>. EDN: QWEMQR.
43. Borovikov A.A., Tretiakova I.G., Vladykin N.V., Dokuchits E.Y. Physicochemical conditions of formation of hydrothermal titanium mineralization on the Murunskiy alkaline massif, western Aldan (Russia) // *Ore Geology Reviews*. 2018. Vol. 95. P. 1066–1075. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.11.007>. EDN: XXRPM.
44. Bonaccorsi E., Ballirano P., Cámara, F. The crystal structure of sacrofanite, the 74 Å phase of the cancrinite-sodalite supergroup // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012. Vol. 147. Iss. 1. P. 318–326. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.06.033>. EDN: PHALXD.
45. Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V., Suvorova L.F., Levitsky V.I., Ivanova L.A. Sulfhydrbystrite, Na₅K₂Ca(Al₆Si₆O₂₄)(S₅)(SH), a new mineral with the LOS framework, and re-interpretation of bystrite: cancrinite-group minerals with novel extra-framework anions // *Mineralogical Magazine*. 2017. Vol. 81. Iss. 2. P. 383–402. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.106>. EDN: BMRHBP.
46. McCusker L.B., Liebau F., Engelhardt G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001) // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 58. Iss. 1. P. 3–13. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00545-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00545-0). EDN: BFUXGT.
47. Chukanov N., Sapozhnikov A., Kaneva E., Varlamov D., Vigasina M. Bystrite, Na₇Ca(Al₆Si₆O₂₄)S₅²⁻Cl⁻: formula redefinition and relationships with other four-layer cancrinite-group minerals // *Mineralogical Magazine*. 2023. Vol. 87. Iss. 3. P. 455–464. <https://doi.org/10.1180/mgm.2023.29>. EDN: FYFBCF.
48. Chukanov N.V., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Pekov I.V., Sapozhnikov A.N., Shcherbakov I.D. [et al.]. Crystal chemistry, isomorphism, and thermal conversions of extra-framework components in sodalite-group minerals // *Minerals*. 2022. Vol. 12. Iss. 7. P. 887. <https://doi.org/10.3390/min12070887>. EDN: YTPUHN.
49. Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Vigasina M.F., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Yu. [et al.]. Sapozhnikovite, Na₈(Al₆Si₆O₂₄)(HS)₂, a new sodalite-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula // *Mineralogical Magazine*. 2022. Vol. 86. Iss. 1. P. 49–59. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.94>. EDN: IQEYSQ.
50. Сапожников А.Н., Иванов В.Г., Пискунова Л.Ф., Кашаев А.А., Терентьева Л.Е., Победимская Е.А. Быстрит Ca(Na,K)₇(Si₆Al₆O₂₄)(S₃)_{1.5}·H₂O – новый канкринитоподобный минерал // *Записки всесоюзного минералогического общества*. 1991. Т. 120. № 3. С. 97–100.
51. Della Ventura G., Gatta G.D., Redhammer G.J., Bellatreccia F., Loose A., Parodi G.C. Single-crystal polarized FTIR spectroscopy and neutron diffraction refinement of cancrinite // *Physics and Chemistry of Minerals*. 2009. Vol. 36. Iss. 4. P. 193–206. <https://doi.org/10.1007/s00269-008-0269-8>. EDN: MMQRNT.
52. Pekov I.V., Olysynch L.V., Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Van K.V. [et al.]. Crystal chemistry of cancrinite-group minerals with an AB-type framework: a review and new data. I. Chemical and structural variations // *The Canadian Mineralogist*. 2011. Vol. 49. Iss. 5. P. 1129–1150. <https://doi.org/10.3749/canmin.49.5.1129>. EDN: PEQOGJ.
53. Chukanov N.V., Pekov I.V., Olysynch L.V., Zubkova N.V., Vigasina M.F. Crystal chemistry of cancrinite-group minerals with an AB-type framework: a review and new data. II. IR spectroscopy and its crystal-chemical implications // *The Canadian Mineralogist*. 2011. Vol. 49. Iss. 5. P. 1151–1164. <https://doi.org/10.3749/canmin.49.5.1151>. EDN: PEQOCD.

54. Bonaccorsi E., Merlini S. Modular microporous minerals: cancrinite-davyne group and C-S-H phases // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2005. Vol. 57. Iss. 1. P. 241–290. <http://doi.org/10.2138/RMG.2005.57.8>. EDN: MJGPBV.
55. Shendrik R., Kaneva E., Radomskaya T., Sharygin I., Marfin A. Relationships between the structural, vibrational, and optical properties of microporous cancrinite // *Crystals*. 2021. Vol. 11. Iss. 3. P. 280. <https://doi.org/10.3390/cryst11030280>. EDN: ZXTDGF.
56. Hossain F.M., Murch G.E., Belova I.V., Turner B.D. Electronic, optical and bonding properties of CaCO_3 calcite // *Solid State Communications*. 2009. Vol. 149. Iss. 29–30. P. 1201–1203. <http://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.04.026>.
57. Thøgersen J., Weidner T., Jensen F. The primary photolysis of aqueous carbonate di-anions // *PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023. Vol. 25. Iss. 20. P. 14104–14116. <http://doi.org/10.1039/d3cp00236e>. EDN: KAMAOW.
58. Kaneva E., Radomskaya T., Shendrik R. Fluorcarletonite – a new blue gem material // *The Journal of Gemmology*. 2022. Vol. 38. Iss. 4. P. 376–385. <https://doi.org/10.15506/JoG.2022.38.4.376>. EDN: YYZGYF.
59. Kaneva E., Bogdanov A., Radomskaya T., Belozerova O., Shendrik R. Crystal-chemical characterisation and spectroscopy of fluorcarletonite and carletonite // *Mineralogical Magazine*. 2023. Vol. 87. Iss. 3. P. 356–368. <https://doi.org/10.1180/mgm.2023.15>. EDN: LEKMER.
60. Kaneva E., Shendrik R. Radiation defects and intrinsic luminescence of cancrinite // *Journal of Luminescence*. 2022. Vol. 243. P. 118628. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118628>. EDN: GGGFBU.
61. Shendrik R., Chukanov N.V., Bogdanov A., Myashnikova A., Pankrushina E., Zolotarev A.A. [et al.]. Nature of scapolite color: Ab initio calculations, spectroscopy, and structural study // *Minerals*. 2024. Vol. 14. Iss. 9. P. 937. <https://doi.org/10.3390/min14090937>. EDN: DTCHYK.
62. Shendrik R., Kaneva E., Pankratova V., Pankrushina E., Radomskaya T., Gavrilenko V. [et al.]. Intrinsic luminescence and radiation defects in scapolite // *Chemical Physics Letters*. 2024. Vol. 838. P. 141081. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2024.141081>. EDN: QHVYTF.

References

1. Liebau F. *Structural chemistry of silicates: structure, bonding, and classification*. Heidelberg: Springer; 2012, 354 p. <http://doi.org/10.1007/978-3-642-50076-3>.
2. Rogov Y.G., Rogova V.P., Voronkov A.A., Moleva V.A. Tinaksite, $\text{NaK}_2\text{Ca}_2\text{TiSi}_7\text{O}_{19}(\text{OH})$, a new mineral. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1965;162:658-661. (In Russ.).
3. Lazebnik K.A., Nikishova L.V., Lazebnik Y.D. Tokkoite, a new mineral of charoites. *Mineralogicheskii zhurnal*. 1986;8:85-89. (In Russ.).
4. Lacalamita M., Mesto E., Scordari F., Schingaro E., Kaneva E., Vladikin N., et al. Structure refinement and crystal chemistry of tokkoite and tinaksite from the Murun massif (Russia). *Mineralogical Magazine*. 2017;81(2):251-272. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.094>. EDN: BTXUHW.
5. Dyar M.D., Sklute E.C., Agresti D.G., Schaefer M.W., Grant C.A. Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*. 2006;34:83-125. <https://doi.org/10.1146/annurev.earth.34.031405.125049>. EDN: MJCQKP.
6. Lacalamita M., Schingaro E., Scordari F., Ventruti G., Fabbrizio A., Pedrazzi G. Substitution mechanisms and implications for the estimate of water fugacity for Ti-rich phlogopite from Mt. Vulture, Potenza, Italy. *American Mineralogist*. 2011;96(8-9):1381-1391. <https://doi.org/10.2138/am.2011.3772>. EDN: PQUXGJ.
7. Lacalamita M., Mesto E., Scordari F. Schingaro E. Chemical and structural study of 1M- and 2M₁-phlogopites coexisting in the same Kasenyi kamafugitic rock (SW Uganda). *Physics and Chemistry of Minerals*. 2012;39(8):601-611. <https://doi.org/10.1007/s00269-012-0515-y>. EDN: PQUXGJ.
8. Schingaro E., Lacalamita M., Mesto E., Scordari F., Kullerud K., Ravna E.J.K., et al. Yangzhumingite and phlogopite from the Kvaløya lamproite (North Norway): Structure, composition and origin. *Lithos*. 2014;210:1-13. <https://doi.org/10.1016/j.lithos.2014.09.020>. EDN: UFCJAD.
9. Kaneva E., Shendrik R. Tinaksite and tokkoite: X-ray powder diffraction, optical and vibrational properties. *Crystals*. 2022;12(3):377. <https://doi.org/10.3390/cryst12030377>. EDN: HUROCM.
10. Rozhdestvenskaya I.V., Nikishova L.V. Crystallochemical features of alkali calcium silicates from charoites I. Finite projective planes and the special clusters of diamond-like structures determined by them. *Kristallografiya*. 2002;47(4):602-611. (In Russ.).
11. Zhou Q., Wang Z., Wu M., Dolgov L., Zhou L., Shi J., et al. Mn^{2+} and Mn^{4+} red phosphors: Synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018;6(11):2652-2671. <https://doi.org/10.1039/C8TC00251G>. EDN: VGBYDY.
12. Yarovoy P.N. *Laser-induced luminescence identification of materials*. Irkutsk: Irkutsk State Technical University; 1996, 176 p.
13. Rogers E.G., Dorenbos P. Vacuum energy referred $\text{Ti}^{3+/-4+}$ donor/acceptor states in insulating and semiconducting inorganic compounds. *Journal of Luminescence*. 2014;153:40-45. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.03.002>. EDN: SRVYUT.
14. Naik R., Prashantha S.C., Nagabhushana H., Girish K.M. Electrochemical, photoluminescence and EPR studies of Fe^{3+} doped nano Forsterite: Effect of doping on tetra and octahedral sites. *Journal of Luminescence*. 2018;197(5):233-241. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.01.051>.



15. Oberti R., Boiocchi M., Zema M. Thermoelasticity, cation exchange, and deprotonation in Fe-rich holmquistite: Toward a crystal-chemical model for the high-temperature behavior of orthorhombic amphiboles. *American Mineralogist*. 2019;104(12):1829-1839. <https://doi.org/10.2138/am-2019-6966>.
16. Oberti R., Boiocchi M., Zema M., Hawthorne F.C., Redhammer G.J., Susta U., et al. The high-temperature behavior of riebeckite: expansivity, deprotonation, selective Fe oxidation and a novel cation disordering scheme for amphiboles. *European Journal of Mineralogy*. 2018;30(3):437-449. <https://doi.org/10.1127/ejm/2018/0030-2712>. EDN: VHCYAK.
17. Della Ventura G., Mihailova B., Susta U., Cestelli Guidi M., Marcelli A., Schlüter J., et al. The dynamics of Fe oxidation in riebeckite: A model for amphiboles. *American Mineralogist*. 2018;103(7):1103-1111. <https://doi.org/10.2138/am-2018-6382>.
18. Oberti R., Boiocchi M., Zema M., Della Ventura G. Synthetic potassic-ferro-richterite: 1. Composition, crystal structure refinement, and HT behavior by in operando single-crystal X-ray diffraction. *The Canadian Mineralogist*. 2016;54(1):353-369. <https://doi.org/10.3749/canmin.1500073>.
19. Della Ventura G., Susta U., Bellatreccia F., Marcelli A., Redhammer G.J., Oberti R. Deprotonation of Fe-dominant amphiboles: Single-crystal HT-FTIR spectroscopic studies of synthetic potassic-ferro-richterite. *American Mineralogist*. 2017;102(1):117-125. <https://doi.org/10.2138/am-2017-5859>.
20. Kaneva E., Radomskaya T., Shendrik R., Chubarov V., Danilovsky V. Potassic-hastingsite from the Kedrovyy district (East Siberia, Russia): petrographic description, crystal chemistry, spectroscopy, and thermal behavior. *Minerals*. 2021;11(10):1049. <https://doi.org/10.3390/min11101049>. EDN: VECKYE.
21. Burns R.G. *Mineralogical application of crystal field theory*. Cambridge: Cambridge University Press; 1993, 557 p.
22. Goldman D.S., Rossman G.R., Dollase W.A. Channel constituents in cordierite. *American Mineralogist*. 1977;62(11-12):1144-1157.
23. Taran M.N., Langer K. Electronic absorption spectra of Fe²⁺ ions in oxygen-based rock-forming minerals at temperatures between 297 and 600 K. *Physics and Chemistry of Minerals*. 2001;28(3):199-210. <https://doi.org/10.1007/s002690000148>. EDN: XJMZWX.
24. Fontana I., Lauria A., Spinolo G. Optical absorption spectra of Fe²⁺ and Fe³⁺ in aqueous solutions and hydrated crystals. *Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics*. 2007;244(12):4669-4677. <https://doi.org/10.1002/pssb.200743103>.
25. Abragam A., Bleaney B. *Electron paramagnetic resonance of transition ions*. Oxford: Oxford University Press, 2012. 928 p.
26. Skogby H., Rossman G.R. OH⁻ in pyroxene; an experimental study of incorporation mechanisms and stability. *American Mineralogist*. 1989;74:1059-1069.
27. Burt D.M. Metasomatic zoning in Ca-Fe-Si exoskarns. In: Hofmann A.W., Giletti B.J., Yoder Jr. H.S., Yund R.A. (eds). *Geochemical Transport and Kinetics*. Washington: Carnegie Institution of Washington; 1974, vol. 634, p. 287-293.
28. Pertsev N.N. Skarns as magmatic and as postmagmatic formations. *International Geology Review*. 1974;16(5):572-582. <https://doi.org/10.1080/00206817409471840>.
29. Burt D.M. Mineralogy and petrology of skarn deposits. *Rendiconti – societa Italiana di Mineralogia e Petrologia*. 1977;33(2):859-873.
30. Meinert L.D., Dipple G.M., Nicolescu S. *World skarn deposits*. In: Hedenquist J.W., Thompson J.F.H., Goldfarb R.J., Richards J.P. (eds). *Economic Geology. 100th Anniversary Volume 1905–2005: Chapter: Wolrd Skarn Deposits*. Amsterdam: Elsevier Science B.V.; 2005, p. 299-336. <https://doi.org/10.5382/AV100.11>.
31. Einaudi M.T., Burt D.M. Introduction – terminology, classification, and composition of skarn deposits. *Economic Geology*. 1982;77(4):745-754. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.77.4.745>.
32. Meinert L.D. Skarns and skarn deposits. *Geoscience Canada*. 1992;19(4):145-162.
33. Alaminia Z., Mehrabi B., Razavi S.M.H., Tecce F. Mineral chemistry, petrogenesis and evolution of the Ghorveh-Seranjic skarn, Northern Sanandaj Sirjan Zone, Iran. *Mineralogy and Petrology*. 2020;114(1):15-38. <https://doi.org/10.1007/s00710-019-00688-6>. EDN: NUVCKL.
34. 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(8):1-23. <https://doi.org/10.3390/min10080702>. EDN: XSHQEQQ.
35. Mitchell R.H., Burns P.C. The structure of fedorite: a re-appraisal. *The Canadian Mineralogist*. 2001;39(3):769-777. <https://doi.org/10.2113/gscanmin.39.3.769>.
36. Yarovoy P.N., Badenikov V.Ya. *Luminescence and interaction of laser irradiation with dielectrics*. Angarsk: Angarsk State Technical Academy; 2004, 275 p. (In Russ.).
37. Hasegawa T., Nishiwaki Y., Fujishiro F., Kamei S., Ueda T. Quantitative determination of the effective Mn⁴⁺ concentration in a Li₂TiO₃:Mn⁴⁺ phosphor and its effect on the photoluminescence efficiency of deep red emission. *ACS Omega*. 2019;4(22):19856-19862. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02798>.
38. Khaidukov N.M., Brekhovskikh M.N., Kirikova N.Y., Kondratyuk V.A., Makhov V.N. Luminescence of MgAl₂O₄ and ZnAl₂O₄ spinel ceramics containing some 3^d ions. *Ceramics International*. 2020;46(13):21351-21359. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.231>. EDN: XPDYGM.
39. Zhang Y., Liu Y., Yang L., Hu S., Wang Z., Nian H., et al. Preparation and luminescence properties of thermally stable Mn⁴⁺ doped spinel red-emitted ceramic phosphors. *Journal of Luminescence*. 2020;220:117016. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.117016>. EDN: SCTSCH.
40. Tanabe Y., Sugano S. On the absorption spectra of complex ions II. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1954;9(5):766-779. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.9.766>.

41. Lacalamita M., Mesto E., Kaneva E., Shendrik R., Radomska T., Schingaro E. High-temperature behaviour of fedorite, $\text{Na}_{2.5}(\text{Ca}_{4.5}\text{Na}_{2.5})[\text{Si}_{16}\text{O}_{38}]F_2 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$, from the Murun Alkaline Complex, Russia // *Mineralogical Magazine*. 2023;87(4):542-553. <https://doi.org/10.1180/mgm.2023.31>. EDN: DCAVOS.
42. Vladykin N.V., Borokovikov A.A., Dokuchits E.Yu., Thomas V.G. Genesis of charoite rocks in the Murun Massif, Aldan Shield, Russia. *Geochemistry International*. 2018;56(12):1135-1147. <https://doi.org/10.1134/S0016702918120108>. EDN: QWEMQR.
43. Borovikov A.A., Tretiakova I.G., Vladykin N.V., Dokuchits E.Y. Physicochemical conditions of formation of hydrothermal titanium mineralization on the Murunskiy alkaline massif, western Aldan (Russia). *Ore Geology Reviews*. 2018;95:1066-1075. <https://doi.org/10.1016/j.oregeorev.2017.11.007>. EDN: XXRPM.
44. Bonaccorsi E., Ballirano P., Cámara, F. The crystal structure of sacrofanite, the 74 Å phase of the cancrinite-sodalite supergroup. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2012;147(1):318-326. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.06.033>. EDN: PHALXD.
45. Sapozhnikov A.N., Kaneva E.V., Suvorova L.F., Levitsky V.I., Ivanova L.A. Sulfhydrlybystrite, $\text{Na}_5\text{K}_2\text{Ca}(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{S}_5)(\text{SH})$, 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):383-402. <https://doi.org/10.1180/minmag.2016.080.106>. EDN: BMRHBP.
46. McCusker L.B., Liebau F., Engelhardt G. Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts (IUPAC Recommendations 2001). *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003;58(1):3-13. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(02\)00545-0](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(02)00545-0). EDN: BFUXGT.
47. 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):455-464. <https://doi.org/10.1180/mgm.2023.29>. EDN: FYFCBF.
48. Chukanov N.V., Shendrik R.Yu., Vigasina M.F., Pekov I.V., Sapozhnikov A.N., Shcherbakov I.D., et al. Crystal chemistry, isomorphism, and thermal conversions of extra-framework components in sodalite-group minerals. *Minerals*. 2022;12(7):887. <https://doi.org/10.3390/min12070887>. EDN: YTPUHN.
49. Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pekov I.V., Vigasina M.F., Yapaskurt V.O., Pushcharovsky D.Yu., et al. Sapozhnikovite, $\text{Na}_6(\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24})(\text{HS})_2$, a new sodalite-group mineral from the Lovozero alkaline massif, Kola Peninsula. *Mineralogical Magazine*. 2022;86(1):49-59. <https://doi.org/10.1180/mgm.2021.94>. EDN: IQEYSQ.
50. Sapozhnikov A.N., Ivanov V.G., Piskunova L.F., Kashaev A.A., Terentieva L.E., Pobedimskaya E.A. Bystrite $\text{Ca}(\text{Na},\text{K})_7(\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24})(\text{S}3)_{1.5}\cdot\text{H}_2\text{O}$, a new cancrinite-like mineral. *Zapiski Vsesyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva*. 1991;120(3):97-100 (In Russ.).
51. Della Ventura G., Gatta G.D., Redhammer G.J., Bellatreccia F., Loose A., Parodi G.C. Single-crystal polarized FTIR spectroscopy and neutron diffraction refinement of cancrinite. *Physics and Chemistry of Minerals*. 2009;36(4):193-206. <https://doi.org/10.1007/s00269-008-0269-8>. EDN: MMQRNT.
52. Pekov I.V., Olysynch L.V., Chukanov N.V., Zubkova N.V., Pushcharovsky D.Yu., Van K.V., et al. Crystal chemistry of cancrinite-group minerals with an AB-type framework: a review and new data. I. Chemical and structural variations. *The Canadian Mineralogist*. 2011;49(5):1129-1150. <https://doi.org/10.3749/canmin.49.5.1129>. EDN: PEQOGJ.
53. Chukanov N.V., Pekov I.V., Olysynch L.V., Zubkova N.V., Vigasina M.F. Crystal chemistry of cancrinite-group minerals with an AB-type framework: a review and new data. II. IR spectroscopy and its crystal-chemical implications. *The Canadian Mineralogist*. 2011;49(5):1151-1164. <https://doi.org/10.3749/canmin.49.5.1151>. EDN: PEQOCD.
54. Bonaccorsi E., Merlini S. Modular microporous minerals: cancrinite-davyne group and C-S-H phases. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2005;57(1):241-290. <https://doi.org/10.2138/RMG.2005.57.8>. EDN: MJGPBV.
55. Shendrik R., Kaneva E., Radomska T., Sharygin I., Marfin A. Relationships between the structural, vibrational, and optical properties of microporous cancrinite // *Crystals*. 2021;11(3):280. <https://doi.org/10.3390/cryst11030280>. EDN: ZXTDGF.
56. Hossain F.M., Murch G.E., Belova I.V., Turner B.D. Electronic, optical and bonding properties of CaCO_3 calcite. *Solid State Communications*. 2009;149(29-30):1201-1203. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.04.026>.
57. Thøgersen J., Weidner T., Jensen F. The primary photolysis of aqueous carbonate di-anions. *PCCP: Physical Chemistry Chemical Physics*. 2023;25(20):14104-14116. <https://doi.org/10.1039/d3cp00236e>. EDN: KAMAOW.
58. Kaneva E., Radomska T., Shendrik R. Fluorcarletonite – a new blue gem material. *The Journal of Gemmology*. 2022;38(4):376-385. <https://doi.org/10.15506/JoG.2022.38.4.376>. EDN: YYZGYF.
59. Kaneva E., Bogdanov A., Radomska T., Belozerova O., Shendrik R. Crystal-chemical characterisation and spectroscopy of fluorcarletonite and carletonite. *Mineralogical Magazine*. 2023;87(3):356-368. <https://doi.org/10.1180/mgm.2023.15>. EDN: LEKMER.
60. Kaneva E., Shendrik R. Radiation defects and intrinsic luminescence of cancrinite. *Journal of Luminescence*. 2022;243:118628. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2021.118628>.
61. Shendrik R., Chukanov N.V., Bogdanov A., Myasnikova A., Pankrushina E., Zolotarev A.A., et al. Nature of scapolite color: Ab initio calculations, spectroscopy, and structural study. *Minerals*. 2024;14(9):937. <https://doi.org/10.3390/min14090937>. EDN: DTCHYK.
62. Shendrik R., Kaneva E., Pankratova V., Pankrushina E., Radomska T., Gavrilenko V., et al. Intrinsic luminescence and radiation defects in scapolite. *Chemical Physics Letters*. 2024;838:141081. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2024.141081>. EDN: QHVYTF.



Информация об авторе / Information about the author



Канева Екатерина Владимировна,
доктор геолого-минералогических наук,
старший научный сотрудник лаборатории рентгеновских методов анализа,
профессор отдела магистратуры и аспирантуры,
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук,
г. Иркутск, Россия,
✉ kaneva@igc.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7155-6784>

Ekaterina V. Kaneva,
Dr. Sci. (Geol. & Mineral.),
Senior Researcher of the Laboratory of X-ray Analysis Methods,
Professor at the Graduate and Postgraduate Department,
A.P. Vinogradov Institute of Geochemistry
of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,
Irkutsk, Russia,
✉ kaneva@igc.irk.ru
<https://orcid.org/0000-0001-7155-6784>

Вклад автора / Contribution of the author

Автор выполнил исследовательскую работу, на основании полученных результатов провел обобщение, подготовил рукопись к печати.

The author performed the research, made a generalization on the basis of the results obtained and prepared the copyright for publication.

Конфликт интересов / Conflict of interests

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.
The author declares no conflicts of interests.

*Автор прочитал и одобрил окончательный вариант рукописи.
The final manuscript has been read and approved by the author.*

Информация о статье / Information about the article

Статья поступила в редакцию 12.08.2025; одобрена после рецензирования 27.08.2025; принята к публикации 10.09.2025.

The article was submitted 12.08.2025; approved after reviewing 27.08.2025; accepted for publication 10.09.2025.