

МИНЕРАЛЫ И ПАРАГЕНЕЗИСЫ МИНЕРАЛОВ

РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КАССИТА, ЛУКАСИТА-(СЕ),
ЛАНТАНОВОГО АНАЛОГА ЛУКАСИТА И КАФЕТИТА

© 2024 Д. чл. М. Ю. Сидоров*, д. чл. А. А. Компанченко, Е. Н. Фомина,
Е. Н. Козлов, д. чл. В. Н. Яковенчук

*Геологический институт Кольского научного центра РАН,
ул. Ферсмана, 14, Апатиты, Мурманская обл., 184209 Россия
e-mail: m.sidorov@ksc.ru

Поступила в редакцию: 06.12.2023 г.
После доработки: 25.12.2023 г.
Принята к публикации: 14.02.2024 г.

Рамановские спектры лукасита-(Се), лантанового аналога лукасита, кассита и кафетита значительно различаются между собой. Наибольшие отличия проявляются в положении полос, связанных с симметричными $\nu_1(\text{Ti-O})$ и несимметричными $\nu_3(\text{O-Ti-O})$ валентными колебаниями, а также в положении полос, определяемых несимметричными деформационными колебаниями $\nu_4(\text{transTiO}_6)$ и несимметричными $\nu_3(\text{O-Ti-O})$ валентными колебаниями. Рамановские спектры лукасита-(Се) и лантанового аналога лукасита публикуются впервые. Приведенные данные могут быть полезными при проведении диагностики минералов группы кассита, а также кафетита методом рамановской спектроскопии.

Ключевые слова: рамановская спектроскопия, кассит, лукасит-(Се), кафетит, Кольская щелочная провинция

DOI: 10.31857/S0869605524020061, EDN: RMPGEG

ВВЕДЕНИЕ

Минералы группы кассита (кассит $\text{Ca}[\text{Ti}_2\text{O}_4(\text{OH})_2]$ и лукасит-(Се) $\text{Ce}[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})]$), а также полиморфная модификация кассита – кафетит $\text{Ca}[\text{Ti}_2\text{O}_5\cdot\text{H}_2\text{O}]$ являются вторичными минералами, которые развиваются по более ранним титансодержащим минералам, прежде всего перовскиту, а также они изредка встречаются в поздних гидротермальных образованиях в щелочно-ультраосновных комплексах. В последнее время условия образования кассита и кафетита активно изучаются (Martins et al., 2014; Xu et al., 2018), в том числе экспериментальными методами, поскольку присутствие этих минералов в измененных породах позволяет оценить условия поздней гидротермальной переработки перовскита, в частности, активность водного и углекислотного флюидов. В связи с этим появляется необходимость в экспрессной диагностике лукасита-(Се), кассита и кафетита, для чего лучше всего подходит метод рамановской спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния света), позволяющий при использовании соответствующего оборудования изучать очень небольшие по размеру обособления минералов.

Для уверенной диагностики минералов методом рамановской спектроскопии необходимо сравнение зарегистрированных спектров минералов с их эталонными

спектрами. Обращение к известной базе данных рамановских спектров минералов RRUFF (<https://rruff.info>, дата обращения – октябрь 2023 г.) показало отсутствие в ней спектров лукасита-(Ce) и кассита. Более того, в широко используемом для идентификации и анализа рамановских спектров минералов программном комплексе CrystalSleuth (https://rruff.info/about/about_software.php) рамановские спектры кассита (спектр R070670) и кафетита (спектр R060872) оказались очень похожими друг на друга, в то время как, согласно литературным источникам, спектры этих минералов отличаются. Рамановские спектры кассита и кафетита приведены в наиболее полном на сегодняшний день сборнике по инфракрасным и рамановским спектрам минералов (Chukanov and Vígasina, 2020), но представительного спектра лукасита-(Ce) в литературных источниках мы не обнаружили. В настоящей работе впервые представлены обобщенные результаты рамановской спектроскопии образцов лукасита-(Ce), лантанового аналога лукасита, кассита и кафетита из коллекции Музея геологии и минералогии им. И.В. Белькова (Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты), отобранных из различных массивов Кольской щелочной провинции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Образцы лукасита-(Ce) (ГИМ 6572, Хибинский массив, Коашвинский карьер, рис. 1, *a*), кассита (ГИМ 7973, Африкандский массив, рис. 1, *c*), кафетита (ГИМ 5560, Хибинский массив, рис. 1, *d*) предоставлены для исследования Музеем геологии и минералогии им. И.В. Белькова (Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН, Апатиты). Несколько кристаллов и обломков кристаллов этих минералов были залиты эпоксидной смолой и отполированы для уточнения химического состава методом рентгеноспектрального анализа и регистрации рамановских спектров.

Лантановый аналог лукасита обнаружен в образце, отобранном из кимберлитовой трубки Ермаковская-7, расположенной на Беломорском побережье Кольского региона (прозрачно-полированный шлиф ERM-5, рис. 1, *b*). Лантановый аналог лукасита характеризуется преобладанием лантана над церием, при этом его рамановские спектры очень похожи на спектры лукасита-(Ce) и значительно отличаются от спектров диморфного с ним эшинита и от спектра ниобозешинита-(Ce) (R080045 в базе данных RRUFF.info).

Рамановские спектры изучаемых минералов регистрировались в неориентированных образцах на рамановском спектрометре EnSpectr R532 (производство ООО «Спектр-М», ИФТТ РАН, г. Черноголовка, Россия), совмещенном с оптическим микроскопом Olympus BX-43 в Горном институте ФИЦ КНЦ РАН (Апатиты). Мощность лазера (длина волны 532 нм) составляла 18 мВт, спектральное разрешение – 5–8 см⁻¹, объектив микроскопа – 20х (NA 0,4), время экспозиции – 500 миллисекунд, число повторений – 20, ошибка определения величины рамановского сдвига не превышала ±1 см⁻¹, диаметр лазерного луча около 2 мкм. Для диагностики лукасита-(Ce) и его лантансодержащего аналога из кимберлитов применялся метод рентгеноспектрального анализа, который проводился в ресурсном центре Санкт-Петербургского государственного университета "Геомодель" на электронном микроскопе Hitachi S-3400N с ЭДС-приставкой AzTec Energy 350 (аналитик Н.С. Власенко). Химические составы кассита, кафетита и лукасита-(Ce) из коллекции Музея геологии и минералогии им. И.В. Белькова определялись на электронном микроскопе ZEISS EVO 25 с ЭДС-приставкой Ultim MAX 100 Silicon Drift Detectors (SDD) в Центре коллективного пользования Кольского научного центра РАН.

При обработке рамановских спектров (приведении к базовой линии, нормализации, сглаживании и поиске максимальных значений частот рамановских полос) использовалась программа Fityk 1.3.1 (Wojdyr, 2010).

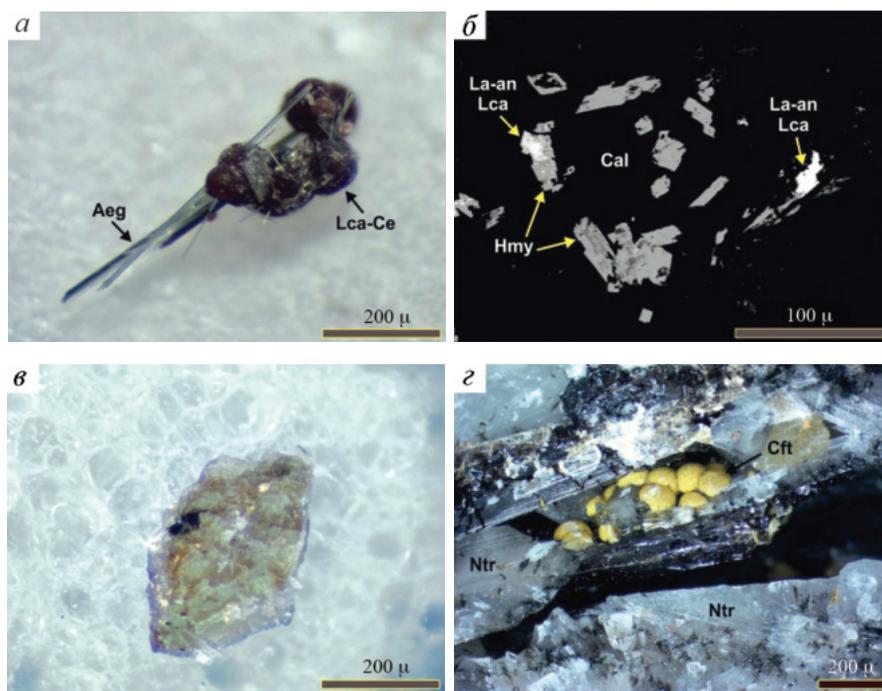


Рис. 1. Лукасит-(Ce), лантановый аналог лукасита, кассит и кафетит. (а) – фотография образца лукасита-(Ce) (ГИМ 6572); (б) – лантановый аналог лукасита из кимберлита (ERM-5), изображение в обратно-рассеянных электронах (BSE); (в) – фотография образца кассита; (ГИМ 7973); (з) – фотография образца кафетита (ГИМ 5560). Lca-Ce – лукасит-(Ce), Aeg – эгирин, La-an Lca – лантановый аналог лукасита, Hmy – генримейерит, Cal – кальцит, Cft – кафетит, Ntr – натролит.

Fig. 1. Lucasite-(Ce), La analogue of lucasite, kassite, and cafetite. (а) – lucasite-(Ce) sample (GIM 6572); (б) – La analogue of lucasite from kimberlite (ERM-5), back-scattered electron image; (в) – kassite sample (GIM 7973); (з) – cafetite sample (GIM 5560). Lca-Ce – lucasite-(Ce), Aeg – aegirine, La-an Lca – La analogue of lucasite, Hmy – henrymeyerite, Cal – calcite, Cft – cafetite, Ntr – natrolite.

ОСОБЕННОСТИ КАССИТА, ЛУКАСИТА-(СЕ), КАФЕТИТА И ЛАНТАНОВОГО АНАЛОГА ЛУКАСИТА

Кассит ($\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$) и лукасит-(Ce) ($\text{CeTi}_2\text{O}_5(\text{OH})$) относятся к классу оксидов, включены в подкласс оксидов с крупными и среднеразмерными катионами и характеризуются моноклинной сингонией. Основой кристаллической структуры кассита (пространственная группа $P2_1/a$) являются слои гиббситоподобных гексагональных колец, сложенных октаэдрами $\text{Ti}(\text{O},\text{OH})_6$ с общими ребрами, в которых атомы кальция зажаты между парами противоположных колец и смещены от их центра вдоль плоскости $[010]$ (Grey et al., 2004; Пеков и др., 2004). У лукасита-(Ce) (пространственная группа $I2/a$) выявлен такой же тип кристаллической структуры (Nickel et al., 1987), только место атомов кальция занимают атомы редкоземельных элементов с преобладанием церия, благодаря чему кассит и лукасит-(Ce) в систематике Международной минералогической ассоциации объединены в одну группу (Strunz and Nickel, 2002). Лантановый аналог лукасита ($\text{La}[\text{Ti}_2\text{O}_5(\text{OH})$) отличается преобладанием лантана над церием, а его рамановские спектры очень похожи на таковые лукасита-(Ce), что позволяет сделать вывод о близком сходстве кристаллических структур

Таблица 1. Химические составы кассита, кафетита, лукасита-(Ce) и лантанового аналога лукасита**Table 1.** Chemical compositions of kassite, cafetite, lucasite-(Ce), and La analogue of lucasite

	Кассит ГИМ 7973		Кафетит ГИМ 5560		Лукасит-(Ce) ГИМ 6572		Лантановый аналог лукасита	
	Av. (n = 9)*	± σ**	Av. (n = 10)	± σ	Av. (n = 12)	± σ	Av. (n = 5)	± σ
TiO ₂	67.09	0.29	63.71	0.82	37.07	0.76	45.50	1.55
CaO	22.78	0.56	19.33	0.86	1.69	0.17	3.97	1.23
Ce ₂ O ₃	—	—	—	—	20.39	0.66	8.71	1.63
La ₂ O ₃	—	—	—	—	12.90	0.34	38.17	5.34
Al ₂ O ₃	0.31	0.20	0.08	0.03	—	—	—	—
Nb ₂ O ₅	0.09	0.04	2.85	0.07	16.58	0.74	—	—
V ₂ O ₅	—	—	0.72	0.24	—	—	—	—
FeO	0.51	0.20	0.91	0.06	0.62	0.07	1.46	0.97
MgO	0.36	0.20	—	—	—	—	—	—
MnO	0.86	0.56	—	—	—	—	0.26	0.11
SiO ₂	0.04	0.00	0.20	0.05	0.68	0.29	0.44	0.03
Na ₂ O	—	—	1.91	0.23	—	—	—	—
K ₂ O	—	—	0.21	0.04	0.07	0.01	—	—
SrO	—	—	0.25	0.14	1.60	0.25	—	—
BaO	—	—	1.48	0.05	—	—	—	—
Pr ₂ O ₃	—	—	—	—	1.13	0.53	—	—
Nd ₂ O ₃	—	—	—	—	3.78	0.12	—	—
Сумма	91.83	0.28	90.11	0.94	96.47	1.14	97.50	0.45
H ₂ O***	7.68	0.03	11.31	0.11	2.67	0.03	2.84	0.09
Сумма	99.51	0.31	101.46	1.01	99.13	1.16	100.34	0.42
Коэффициенты в формулах (расчет на 3 катиона)								
Ti ⁴⁺	1.970	0.009	1.906	0.012	1.568	0.026	1.809	0.045
Ca ²⁺	0.953	0.024	0.824	0.034	0.102	0.010	0.223	0.063
Ce ³⁺	—	—	—	—	0.420	0.014	0.168	0.026
La ³⁺	—	—	—	—	0.268	0.007	0.747	0.125
Al ³⁺	0.014	0.009	0.004	0.001	—	—	—	—
Nb ⁵⁺	0.002	0.001	0.051	0.002	0.422	0.021	0.000	0.000
V ⁵⁺	—	—	0.019	0.006	—	—	—	—
Fe ²⁺	0.017	0.007	0.030	0.002	0.029	0.003	0.062	0.041
Mg ²⁺	0.021	0.012	—	—	—	—	—	—
Mn ²⁺	0.025	0.020	—	—	—	—	0.012	0.005
Si ⁴⁺	0.040	0.000	0.008	0.002	0.038	0.016	0.023	0.001
Na ⁺	—	—	0.147	0.018	—	—	—	—

Таблица 1. Окончание

	Кассит ГИМ 7973		Кафетит ГИМ 5560		Лукасит-(Се) ГИМ 6572		Лантановый аналог лукасиита	
	Av. (n = 9)*	$\pm \sigma^{**}$	Av. (n = 10)	$\pm \sigma$	Av. (n = 12)	$\pm \sigma$	Av. (n = 5)	$\pm \sigma$
K ⁺	–	–	0.011	0.002	0.005	0.001	–	–
Sr ²⁺	–	–	0.006	0.003	0.052	0.008	–	–
Ba ²⁺			0.023	0.001	–	–	–	–
Pt ³⁺	–	–	–	–	0.023	0.011	–	–
Nd ³⁺	–	–	–	–	0.076	0.002	–	–
Сумма	3.000	0.000	3.000	0.000	3.000	0.000	3.000	0.000
ОН-***	2.000	0.000	1.500	0.000	1.000	0.000	1.000	0.000

Примечание. * – Усредненные значения, в скобках приведено количество анализов. ** – Среднеквадратичное отклонение. *** – Массовые проценты H₂O и коэффициенты в формулах рассчитаны по стехиометрии. – ниже предела определения

этих минералов. Кафетит по своему химическому составу идентичен касситу, но имеет иную кристаллическую структуру (пространственная группа $P2_1/b$) (Krivovichev et al., 2003). Химические составы исследованных лукасиита-(Се), лантанового аналога лукасиита, кассита и кафетита приведены в табл. 1.

Кассит и **кафетит** впервые были найдены в Африканском щелочно-ультраосновном массиве (Кольский регион) в гидротермально измененных перовскитовых рудах (Кухаренко и др., 1959, 1965). В дальнейшем кассит был выявлен в еще нескольких месторождениях (подробнее см.: Пеков и др., 2004), а также как поздний минерал, замещающий перовскит в кимберлитах и карбонатитах (Martins et al., 2014; Xu et al., 2018). Кафетит, часто в одной ассоциации с касситом, обнаружен в измененных кимберлитах и карбонатитах, а кроме того, он изредка встречается в гидротермальных образованиях в щелочно-ультраосновных комплексах, например, в Хибинском массиве (Яковенчук и др., 1999). **Лукасит-(Се)** впервые был найден в оливиновых лампроитовых туфах Аргайла (Западная Австралия) (Nickel et al., 1987), позднее последовали находки этого минерала в гидротермальных образованиях Хибинского массива (Pekov and Nikolaev, 2013), в айлликитах Норвегии (Zozulya et al., 2020), в измененных фоскоритах комплекса Бонга (Ангола, Amores-Casals et al., 2019). **Лантановый аналог лукасиита** найден нами в породах кимберлитовой трубки Ермаковская-7 в виде пластинчатых кристаллов размером до 40 мкм, образующих сростания с пиррофанитом, магнетитом и апатитом, а также как фаза, замещающая генримейерит. Следует отметить, что возможный лантановый аналог лукасиита ранее был выявлен в щелочном комплексе Пилансберг, Южная Африка (Mitchell and Liferovich, 2004), однако на настоящий момент этот минерал не входит в список утвержденных минералов Международной минералогической ассоциации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе эксперимента по регистрации рамановских спектров все исследуемые минералы не были повреждены лазерным лучом, и при регистрации нескольких спектров в одной точке интенсивность и положение полос не изменялись. Наибольшее количество рамановских полос проявлено в спектрах кассита (14; рис. 2) и кафетита (13; рис. 3, а), в то время как в спектрах лукасиита-(Се) и лантанового

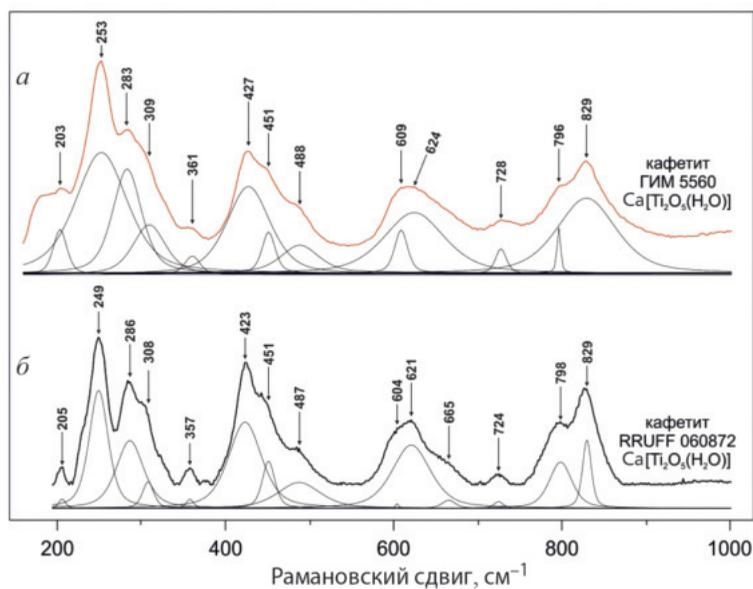


Рис. 2. Рамановские спектры кафетита.

(а) – кафетит (ГИМ 5560), (б) – кафетит (RRUFF 060872).

Fig. 2. Raman spectra of cafetite. (a) – cafetite (GIM 5560); (b) – cafetite (RRUFF 060872).

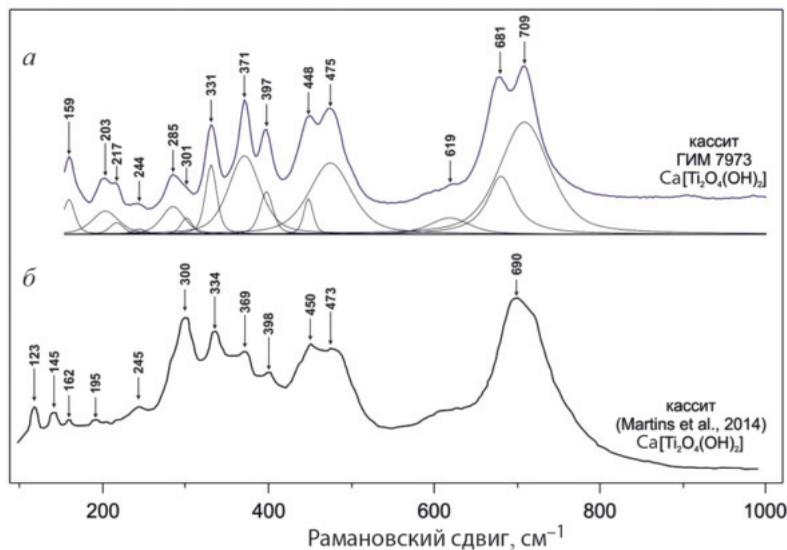


Рис. 3. Рамановские спектры кассита.

(а) – кассит (ГИМ 7973); (б) – кассит (Martins et al., 2014). Для спектра кассита (б) разложение на пики не проводилось из-за отсутствия в приведенном источнике первичных данных.

Fig. 3. Raman spectra of kassite. (a) – kassite (GIM 7973); (b) – kassite (Martins et al., 2014).

The spectrum of kassite (b) was not decomposed due to the lack of primary raman data in the given source.

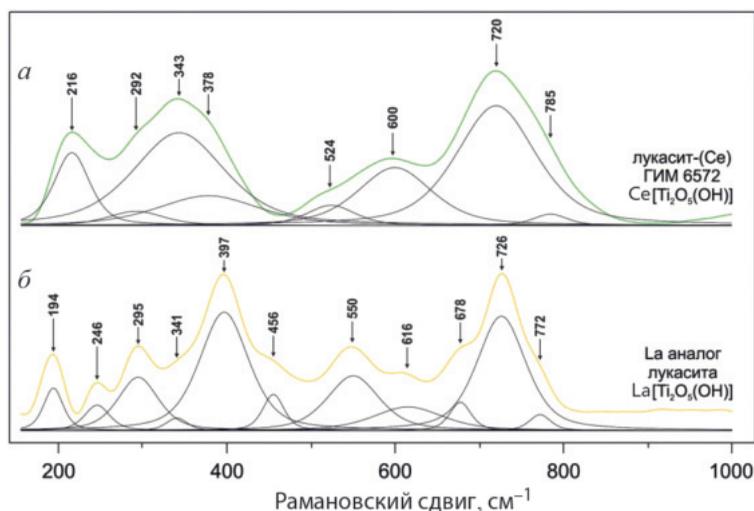


Рис. 4. Рамановские спектры лускаита-(Ce) и лантанового аналога лускаита.

(а) – лускаит-(Ce) (ГИМ 6572); (б) – лантановый аналог лускаита.

Fig. 4. Raman spectra of lucasite-(Ce) and La analogue of lucasite.

(а) – lucasite-(Ce) (GIM 6572); (б) – La analogue of lucasite.

аналога лускаита было зарегистрировано по 8 и 11 рамановских полос соответственно (рис. 4). На приведенных спектрах кассита и кафетита большая часть полос хорошо выражена и варьирует по интенсивности. На спектрах лускаита-(Ce) и лантанового аналога лускаита полосы более широкие, и многие из них являются «плечевыми» (в англоязычной литературе “shoulder”), т. е. не образуют собственных пиков. Значения пиков рамановских полос и их интенсивности для зарегистрированных в нашем исследовании спектров и спектров из литературных источников приведены в табл. 2.

Зарегистрированные спектры кассита в целом совпадают со спектрами этого минерала из литературных источников (Martins et al., 2014; Xu et al., 2018) (рис. 2). То же справедливо и для спектра кафетита ГИМ 5560 (рис. 3, а и б), который сравнивался со спектром кафетита RRUFF 060872 (массив Магнет-Ков, США) из базы данных рамановских спектров (<https://rruff.info/cafetite/names/asc/>, лазер 532 нм, дата обращения 22.11.2023). Следует отметить, что составители базы данных RRUFF подтвердили идентификацию кафетита в образце RRUFF 060872 методами рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализа. Для лускаита-(Ce) и лантанового аналога лускаита представительные спектры в литературных источниках и базах данных не обнаружены. Сравнение зарегистрированных в нашем исследовании спектров этих минералов друг с другом показало общий для них характер распределения полос (рис. 4), а видимые отличия вызваны особенностями химического состава и, возможно, эффектом поляризации рамановских спектров, который приводит к изменению интенсивности пиков в зависимости от кристаллографической ориентации образцов. Отметим, что интервал, характеризующий полосы валентных колебаний (ОН)-группы (более 3000 см⁻¹), в нашем исследовании не рассматривался.

При разложении рамановских спектров изученных минералов и классификации колебательных полос мы опирались на результаты исследований соединений,

Таблица 2. Рамановские полосы для лукасита-(Ce), лантанового аналога лукасита, кассита и кафетита (см⁻¹)**Table 2.** Raman bands for lucasite-(Ce), La-dominant lucasite, kassite, and cafetite (cm⁻¹)

Вид колебаний	Лукасита-(Ce) ГИМ 6572	Лантановый аналог лукасита	Кассит		Кафетит		
			ГИМ 7973	*	ГИМ 5560	RRUFF 60872	
v ₅ (Ce/La/Ca-O) решеточные колебания				123 m			
				145 m			
			159 m	162 w			
			203 w	195 w			
		194 m	217 w		203 w	205 w	
	v ₄ (transTiO ₆) несимметричные деформационные колебания	216 s	246 w	244 w	245 w	253 s	249 s
		292 sh	295 m	285 m	300 s	283 w	286 m
				301 sh		309 sh	308 w
			341 sh	331 s	334 m		
		343 s	397 s	371 s	369 w	361 w	357 w
	378 sh	456 w	397 s	398 w			
v ₃ (O-Ti-O) несимметричные валентные колебания			448 m	450 w	427 s	423 s	
	524 sh	550 m	475 m	473 w	451 w	451 sh	
v ₂ (O-Ti-O) симметричные деформационные колебания					488 sh	487 w	
					609 m	604 sh	
	600 m	616 w	619 w		624 w	621 m	
						665 sh	
v ₁ (Ti-O) симметричные валентные колебания		678 sh			728 s	724 s	
			681 s	690 s	796 m	796 m	
	720 s	726 s	709 s		829 s	826 s	
	785 sh	772 sh					

Примечание. * – Спектр кассита взят из работы (Martins et al., 2014). Интенсивности пиков: s – сильный; m – средний; w – слабый; sh – «плечевой» пик.

содержащих в своей структуре октаэдрический анион [TiO₆] (Hu et al., 2014; Vennari and Williams, 2021). Авторы отмечают, что положение групп колебательных полос, отвечающих разным типам колебаний, могут сильно различаться (Sczancoski et al., 2010; Taudul et al., 2023). Тем не менее прослеживаются следующие закономерности. В подобных соединениях симметричные валентные колебания v₁(Ti-O), связанные с внутренними колебаниями октаэдров [TiO₆], располагаются в области 600–900 см⁻¹. Симметричные деформационные колебания v₂(O-Ti-O) и несимметричные валентные колебания v₃(O-Ti-O), отражающие валентные колебания между ионами титана

и кислорода, проявлены в интервалах 350–600 см^{-1} и 250–550 см^{-1} соответственно. Несимметричные деформационные колебания $\nu_4(\text{transTiO}_6)$, определяющиеся трансляциями видообразующих катионов (в настоящем исследовании – кальция, церия и лантана) относительно кислородного каркаса, а также собственные решеточные колебания данных катионов ν_3 располагаются в интервале до 400 см^{-1} . Разделение ν_4 и ν_3 нами не проводилось из-за недостатка имеющейся информации для решения данной задачи.

Анализ зарегистрированных спектров изученных минералов показал, что в них действительно присутствует по несколько групп колебательных полос. Наименее спорным такое разделение представляется для спектров кафетита (рис. 2), у которых, по всей видимости, колебания ν_4 и ν_3 располагаются на волновой шкале до 380 см^{-1} , ν_3 – в интервале от 380 см^{-1} до 550 см^{-1} , ν_2 – от 550 см^{-1} до 700 см^{-1} и ν_1 – после 700 см^{-1} . Спектры прочих изученных минералов, имеющих сходную между собой и отличную от кафетита структуру, характеризуются более сложной морфологией, и разделение групп для них менее очевидно. Для кассита (рис. 3) наиболее вероятным представляется разделение на интервалы до 420 см^{-1} (ν_4 и ν_3), от 420 см^{-1} до 550 см^{-1} (ν_3), от 550 см^{-1} до 630 см^{-1} (ν_2) и после 630 см^{-1} (ν_1). В спектрах лукасита-(Ce) и лантанового аналога лукасита (рис. 4) однозначно обособлены диапазоны ν_4 и ν_3 (до 480 см^{-1}) и ν_1 (после 630 см^{-1}). В промежутке на спектрах каждого минерала наблюдается два пика (по всей видимости ν_2 и ν_3), занимающих сходное положение (600 см^{-1} и 524 см^{-1} у лукасита-(Ce) и 616 см^{-1} и 550 см^{-1} у La аналога лукасита соответственно), но имеющих разную интенсивность. У спектра кафетита наиболее интенсивный пик находится в объединенной области ν_4 и ν_3 ($249 \pm 2 \text{ см}^{-1}$), у лукасита-(Ce) и лантанового аналога лукасита наблюдается два пика близкой интенсивности (343 см^{-1} и 720 см^{-1} у лукасита-(Ce), 397 см^{-1} и 726 см^{-1} у лантанового аналога лукасита), а у кассита максимальный пик обнаруживается в области ν_1 (709 см^{-1}). Однако необходимо отметить, что наблюдаемая интенсивность может варьировать из-за упомянутой поляризации рамановских спектров, в силу чего при иных параметрах съемки (ориентировке образца) возможны иные формы спектров, как это было показано на примере минералов группы бредлеита (Kozlov et al., 2021). Для выяснения роли данного фактора требуется проведение дополнительных специализированных исследований.

При сопоставлении положения колебательных полос исследованных минералов (рис. 5) наблюдается закономерное увеличение рамановского сдвига для полосы ν_3 в ряду кафетит – кассит – лукасит-(Ce) – лантановый аналог лукасита при сходстве положения полосы ν_2 . В спектрах минералов со сходной структурой (кассит, лукасит-(Ce) и лантановый аналог лукасита) вариации положения ν_1 незначительны ($717 \pm 8 \text{ см}^{-1}$). Положение данной выраженной колебательной полосы в спектре кафетита (829 см^{-1}) может быть использовано при диагностике диморфов кассита и кафетита.

Ранее при рамановском исследовании минералов группы бредлеита (Kozlov et al., 2021) и минералов группы нортупита (Сидоров и др., 2022), принадлежащих к классу карбонатов, было показано, что различия в положении рамановских полос в минералах одного структурного типа определяются влиянием видообразующего для каждого минерала катиона на валентные и деформационные колебания кристаллической решетки. В то же время выявленные различия между спектрами лукасита-(Ce) и лантанового аналога лукасита с трудом поддаются данному объяснению в свете кристаллохимической схожести их видообразующих катионов (Ce^{3+} и La^{3+} соответственно). Можно предположить, что упомянутые различия являются следствием химической специфики исследованного лукасита-(Ce), содержащего существенное количество Nb (см. табл. 1). Сходное смещение пиков было продемонстрировано в работе (Gardecka et al., 2015) на примере ниобийсодержащих оксидов титана.

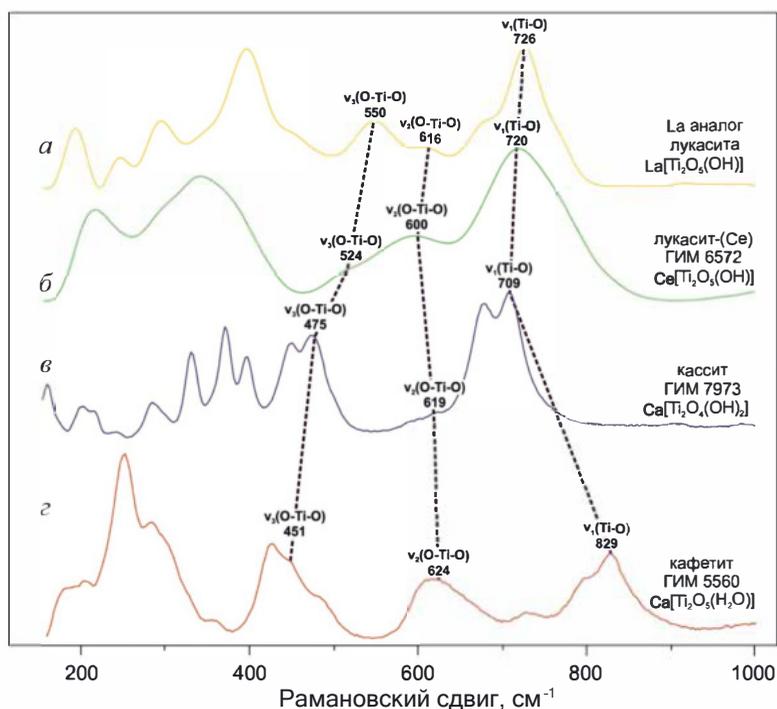


Рис. 5. Рамановские спектры лукасита-(Ce), лантанового аналога лукасита, кассита и кафетита. (а) – лукасит-(Ce) (ГИМ 6572); (б) – лантановый аналог лукасита; (в) – кассит (ГИМ 7973), (г) – кафетит (ГИМ 5560).

Fig. 5. Raman spectra of lucasite-(Ce), La analogue of lucasite, kassite, and cafetite. (a) – lucasite-(Ce) (GIM 6572); (b) – La analogue of lucasite; (c) – kassite (GIM 7973); (d) – cafetite (GIM 5560).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное рамановское исследование лукасита-(Ce), лантанового аналога лукасита, кассита и кафетита выявило значительные отличия в положении основных колебательных полос в спектрах этих минералов. Наибольшая разница проявляется в положении полос, связанных с симметричными $\nu_1(\text{Ti-O})$ и несимметричными $\nu_3(\text{O-Ti-O})$ валентными колебаниями, а также в морфологии спектров. Обобщенные в нашем исследовании данные позволяют диагностировать, в том числе отличать друг от друга минералы группы кассита методом рамановской спектроскопии.

Применение рамановской спектроскопии позволило определить один из минералов, обнаруженный в кимберлитовой трубке Ермаковская-7, как лантановый аналог лукасита. В дальнейшем определение параметров кристаллической структуры этого минерала методом монокристаллической рентгеновской дифракции, как мы надеемся, позволит охарактеризовать его в качестве нового минерального вида.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках исследовательского проекта Российского научно-фонда «Рамановское изучение минералов уникальных коллекций Музея мине-

ралогии и геологии им. И.В. Белькова (Геологический институт ФИЦ КНЦ РАН)» № 23-27-00410 и темы НИР FMEZ-2024-0008 (ГИ ФИЦ КНЦ РАН). Авторы выражают признательность И.В. Пекову за предоставленные в коллекцию Музея геологии и минералогии им. И.В. Белькова образцы кассита и кафетита из Африкандского массива, а также за обсуждение полученных результатов исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Кухаренко А.А., Орлова М.П., Булах А.Г., Багдасаров Э.А., Римская-Корсакова О.М. Каледонский комплекс ультраосновных, щелочных пород и карбонатитов Кольского полуострова и Северной Карелии. Москва: Недра, 1965. 772 с.

Кухаренко А.А., Кондратьева В.В., Ковязина В.М. Кафетит – новый водный титанат кальция и железа // ЗВМО. 1959. Т. 88. № 4. С. 443–453.

Пеков И.В., Шнайдер Ю., Пушаровский Д.Ю. О порошковой рентгенограмме кассита и его соотношениях с кафетитом // ЗРМО. 2004. Т. 133. № 3. С. 51–54.

Сидоров М.Ю., Компанченко А.А., Фомина Е.Н., Козлов Е.Н. Рамановская спектроскопия минералов группы нортупита (тихит, марганотихит и ферротихит) // ЗРМО. 2022. Т. 151. № 2. С. 94–101.

Яковенчук В.Н., Иванюк Г.Ю., Пахомовский Я.А., Меньшиков Ю.П. Минералы Хибинского массива. Москва: «Земля», 1999. 326 с.

Raman Spectroscopy of Kassite, Lucasite-(Ce), La Analogue of Lucasite, and Cafetite

M. Yu. Sidorov, A. A. Kompanchenko, E. N. Fomina, E. N. Kozlov,
and V. N. Yakovenchuk

Geological Institute of the Kola Science Center RAS, Apatity, Murmansk region, Russia

* e-mail: m.sidorov@ksc.ru

Raman spectra of lucasite-(Ce), La-analogue of lucasite, kassite and cafetite are significantly different. Most evident differences were revealed in the position of bands corresponding to vibrational modes for bands assigned to symmetrical $\nu_1(\text{Ti-O})$ and asymmetrical $\nu_3(\text{O-Ti-O})$ stretching vibrations, as well as the bands determined by asymmetrical bending vibrations $\nu_4(\text{transTiO}_6)$ and asymmetrical $\nu_3(\text{O-Ti-O})$ stretching vibrations. Raman spectra of lucasite-(Ce) and La-analogue of lucasite are published for the first time. The presented data are valuable for the identification of cafetite and kassite group minerals using Raman spectroscopy.

Keywords: Raman spectroscopy, kassite, lucasite-(Ce), cafetite, Kola Alkaline Province

REFERENCES

Amores-Casals M., Bambi G., Morais M., Neto C.M. Lamprophyre-carbonatite magma mingling and subsolidus processes as key controls on critical element concentration in carbonatites – The Bonga Complex (Angola). *Minerals*. 2019. Vol. 9. Iss. 10. P. 601.

Gardeska A.J., Goh G.K.L., Sankar G., Parkin I.P. On the nature of niobium substitution in niobiumdoped titania thin films by AACVD and its impact onelectrical and optical properties. *J. Materials Chem. A*. 2015. Vol. 3. P. 17755–17762.

Chukanov N.V., Vigasina M.F. Vibrational (Infrared and Raman) Spectra of Minerals and Related Compounds. Cham.: Springer Mineralogy. Springer International Publishing, 2020. 1376 p.

Grey I.E., Mumme W.G., Pekov I.V., Pushcharovsky D.Y. The crystal structure of chromian kassite from the Saranovskoye deposit, Northern Urals, Russia. *Amer. Miner.* 2004. Vol. 88. P. 1331–1335.

Hu W., Li L., Li G., Liu Y., Withers R.L. Atomic-scale control of TiO_6 octahedra through solution chemistry towards giant dielectric response. *Sci. Rep.* 2014. Vol. 4. Is. P. 6582.

Kozlov E.N., Fomina E.N., Bocharov V.N., Sidorov M.Y., Vlasenko N.S., Shilovskikh V.V. A Raman spectroscopic study of the natural carbonophosphates $\text{Na}_3\text{MCO}_3\text{PO}_4$ (M is Mn, Fe, and Mg). *Eur. J. Mineral.* 2021. Vol. 33. N 3. P. 283–297.

Krivovichev S.V., Yakovenchuk V.N., Burns P.C., Pakhomovsky Y.A., Menshikov Y.P. Cafetite, $\text{Ca}[\text{Ti}_2\text{O}_5](\text{H}_2\text{O})$: Crystal structure and revision of chemical formula. *Amer. Miner.* 2003. Vol. 88. P. 424–429.

- Kukhareenko A.A., Kondratyeva V.V., Kovyazina V.M. Cafetite, a new hydrous titanate of calcium and iron. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **1959**. Vol. 88. P. 443–453 (in Russian).
- Kukhareenko A.A., Orlova M.P., Bulakh A.G., Bagdasarov E.A., Rimskaya-Korsakova O.M. Caledonian complex of ultramafic, alkaline rocks and carbonatites of the Kola Peninsula and North Karelia. Moscow: Nedra, **1965**. 772 p. (in Russian).
- Martins T., Chakhmouradian A.R., Medici L. Perovskite alteration in kimberlites and carbonatites: The role of kassite, $\text{CaTi}_2\text{O}_4(\text{OH})_2$. *Phys. Chem. Miner.* **2014**. Vol. 41. P. 473–484.
- Mitchell R.H., Liferovich R.P. Ecanndrewsite – zincian pyrophanite from Lujavrite, Pilansberg Alkaline complex, South Africa. *Canad. Miner.* **2004**. Vol. 42. P. 1169–1178.
- Nickel E.H., Grey I.E., Madsen I.C. Lucasite-(Ce), $\text{CeTi}_2(\text{O},\text{OH})_6$, a new mineral from Western Australia: Its description and structure. *Amer. Miner.* **1987**. Vol. 72. P. 1006–1010.
- Pekov I.V., Nikolaev A.P. Minerals of the pegmatites and hydrothermal assemblages of the Koashva deposit (Khibiny, Kola Peninsula, Russia). *Mineral. Alm.* **2013**. Vol. 189. No 2. P. 7–65.
- Pekov I.V., Schneider J., Pushcharovsky D.Yu. X-ray powder diffractogram of kassite and its relationship to cafetite. *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2004**. Vol. 133. N 3. P. 51–54 (in Russian).
- Szczancoski J.C., Cavalcante L.S., Badapanda T., Rout S.K., Panigrahi S., Mastelarno V.R., Varela J.A., Siu Li M., Longo E. Structure and optical properties of $[\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_{2x/3}](\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ powders. *Solid State Science*. **2010**. Vol. 12. P. 1160–1167.
- Sidorov M., Kompanchenko A., Fomina E., Kozlov E. Raman spectroscopic study of northupite group minerals (tychite, manganotychite, and ferrotychite). *Zapiski VMO (Proc. Russian Miner. Soc.)*. **2022**. Vol. 151. N 2. P. 94–101 (in Russian).
- Strunz H., Nickel E.H. Mineralogical Tables. Chemical Structural Mineral Classification System. 9th ed. Stuttgart: E. Schweizerbartsche Verlagsbuchhandlung, **2002**. 870 p.
- Taudul B., Tielens F., Calatayud M. On the origin of raman activity in anatase TiO_2 (nano) materials: an ab initio investigation of surface and size effects. *Nanomaterials*, **2023**. Vol. 13. P. 1856.
- Vennari C.E., William Q. A high-pressure Raman study of FeTiO_3 ilmenite: Fermi resonance as a manifestation of Fe-Ti charge transfer. *Phys. Chem. Miner.* **2021**. Vol. 48. No 9. P. 34.
- Wojdyr M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**. Vol. 43. P. 1126–1128.
- Xu J., Melgarejo J., Castillo-Oliver M. Styles of alteration of Ti oxides of the kimberlite groundmass: implications on the petrogenesis and classification of kimberlites and similar rocks. *Minerals*. **2018**. Vol. 8. P. 51.
- Yakovenchuk V.N., Ivanyuk G.Yu., Pakhomovsky Ya.A., Menshikov Yu.P. Minerals of the Khibiny massif. Moscow: Zemlya, **1999**. 326 p. (in Russian).
- Zozulya D.R., Kullerud K., Ribacki E., Altenberger U., Sudo M., Savchenko Y.E. The newly discovered Neoproterozoic aillikite occurrence in Vinoren (Southern Norway): Age, geodynamic position and mineralogical evidence of diamond-bearing mantle source. *Minerals*. **2020**. Vol. 10. Is. 11. P. 1029.