

Посвящается 60-летию Института кристаллографии РАН

## КРИСТАЛЛОХИМИЯ МОДУЛЯРНЫХ ЭВДИАЛИТОВ

© 2003 г. Р. К. Расцветаева, А. П. Хомяков\*

Институт кристаллографии РАН, Москва

\*Институт минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов РАН, Москва

E-mail: rast@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 15.01.2003 г.

Рассмотрены особенности строения минералов группы эвдиалита, в том числе уникальных образцов с удвоенной ячейкой и параметром  $c \sim 60 \text{ \AA}$ . Модулярный подход позволил описать сложные минералы как состоящие из фрагментов “простых”. На основе сравнительного анализа шести природных образцов, соответствующих различным стадиям минералообразования и характеризующихся разной степенью гидратации, исследован механизм ионного обмена в цеолитоподобных минералах группы эвдиалита.

### ВВЕДЕНИЕ

Термин “эвдиалит” введен около 200 лет назад, когда в 1819 г. Штрмейером под этим названием был описан новый минеральный вид из образцов Илимаусака (Гренландия). С тех пор интерес к эвдиалиту не ослабевает, а в последние годы это название трансформировано в таксон более высокого ранга, объединяющий быстро пополняемую новыми видами группу кольцевых цирконо- и титаносиликатов с тригональной симметрией  $R3m$ ,  $R\bar{3}m$  и  $R3$  и наибольшим параметром  $c \sim 30$  или  $\sim 60 \text{ \AA}$ .

Со времени первых структурных расшифровок [1, 2] на протяжении последних 30 лет по мере накопления информации менялось представление об атомном строении эвдиалитов [3–25], а кристаллохимические обобщения по этим минералам соответствовали определенным этапам их изучения [26, 28].

Основу структурного мотива эвдиалитов (рис. 1) составляет ажурный каркас из трех- и девятичленных колец Si, O-тетраэдров, объединенных между собой Zr(Ti)-октаэдрами и шестичленными кольцами Ca-октаэдров. Этот каркас сме-

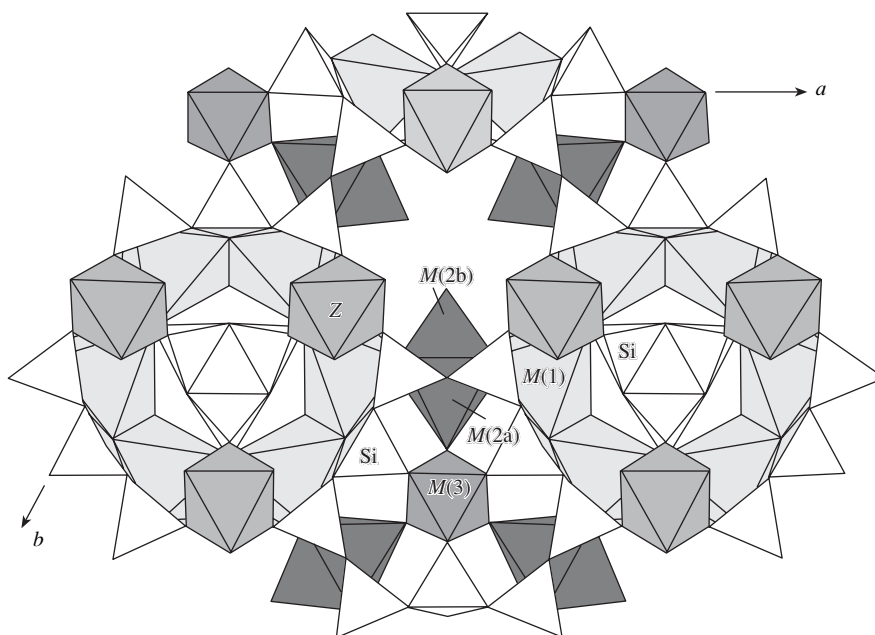


Рис. 1. Структура эвдиалита в проекции на плоскость (001).

шанного типа можно представить в виде слоев, чередующихся вдоль оси  $c$  в последовательности ( $TZTM\dots$ ), где  $T$  – слои, состоящие из взаимно изолированных колец  $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$  и  $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ ,  $Z$  – слои из дискретных  $\text{Zr}$  и/или  $\text{Ti}$ -октаэдров и  $M$ -слои из дискретных шестичленных колец  $\text{Ca}$ - и более сложных по составу октаэдров.

Сложный и изменчивый химический состав эвдиалита долгое время был препятствием для написания его формулы в общем виде. Проблема разрешилась только в 2002 г., когда усилиями представительной Комиссии по новым минералам Минералогической ассоциации была разработана номенклатура и предложена общая формула эвдиалитов в типовой ячейке  $c \sim 30 \text{ \AA}$  при  $Z = 3$ :  $[A(1)A(2)A(3)A(4)A(5)]_3[M(1)M(1')]_3[M(2)M(2a)M(2b)]_{3-6}[M(3)M(4)]Z_3[\text{Si}_{24}\text{O}_{72}]\text{OH}_{2-6}X_{2-4}$ , где  $A = \text{Na}, \text{K}, \text{Sr}, \text{REE}, \text{Ba}, \text{Mn}, \text{H}_3\text{O}$ ;  $M(1), M(1') = \text{Ca}, \text{Mn}, \text{REE}, \text{Na}, \text{Fe}$ ;  $M(2) = \text{Fe}, \text{Na}, \text{Zr}, \text{Ta}$ ;  $M(2a), M(2b) = \text{Mn}, \text{Zr}, \text{Ti}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ba}, \text{H}_3\text{O}$ ;  $M(3), M(4) = \text{Si}, \text{Nb}, \text{Ti}, \text{W}, \text{Na}$ ;  $Z = \text{Zr}, \text{Ti}$ ;  $X = \text{H}_2\text{O}, \text{Cl}, \text{F}, \text{CO}_3, \text{SO}_4, \text{SiO}_4$ . Здесь буквенные обозначения соответствуют не только набору элементов, но и определенным структурным позициям.

В полостях каркаса локализуются разнообразные по величине ионного радиуса катионы с валентностью от +1 до +6 и дополнительные анионы, анионные группировки и молекулы воды. Эвдиалит вовлекает в свою структуру практически все химические элементы, присутствующие в минералообразующей среде. Причем примеси в полостях цеолитоподобных минералов имеют возможность сами подбирать себе энергетически выгодные позиции для компенсации зарядов при гетеровалентных замещениях, они как бы самоорганизуются и занимают наиболее оптимальные положения в каждом образце. В центрах колец  $[\text{Si}_9\text{O}_{27}]$  находятся либо дополнительные  $\text{Si}$ -тетраэдры, либо октаэдры, чаще всего занятые  $\text{Nb}$ . Катионы средних по радиусу металлов ( $\text{Fe}, \text{Mn}$  и др.) располагаются в центре плоского “квадрата” или полукктаэдров (октаэдров), формирующихся на его основе. Крупные катионы (в первую очередь  $\text{Na}$ ), атомы  $\text{Cl}$  и молекулы воды заполняют обширные полости между этими структурными элементами. Изоморфные замещения в этих позициях чаще всего носят статистический характер, и наибольшим распространением в данной группе пользуются виды с относительно низкоупорядоченной структурой, описываемой гексагональной ячейкой с параметрами  $a \sim 14$ ,  $c \sim 30 \text{ \AA}$ . Но даже при незначительной упорядоченности обычно нарушается центросимметричность структуры (пр. гр.  $R3m, R3$ ) и образуются кластерные фрагменты, составленные из осевого октаэдра и трех октаэдров (или полукктаэдров), расположенных вокруг оси и вершинно связанных с центральным октаэдром. Кроме собственно эвдиалита  $\text{Na}_{15}\text{Ca}_6\text{Fe}_3\text{Zr}_3\text{Si}_{26}\text{O}_{72}(\text{O}, \text{OH})_2\text{Cl}_2$  [4] к низкоупорядоченным минералам относятся, в частности, фекличевит  $\text{Na}_{11}\text{Ca}_9\text{Fe}_2\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{73}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{O}, \text{Cl})_5$

[12, 22], кентбруксит  $(\text{Na}, \text{REE})_{15}\text{Ca}_6\text{Mn}_3\text{Zr}_3\text{Nb} \times \text{Si}_{25}\text{O}_{73}(\text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O})_3$ , содержащий  $\text{NbMn}_3$ -кластер [23], и его аналог с  $\text{NbFe}_3$ -кластером [17].

Процессы упорядочения катионов, которые могут затрагивать практически все позиции, внутрикаркасные и каркасные (кроме  $\text{Si}$ -позиций кремнекислородных колец), реализуются, часто с понижением симметрии до  $R3$  как по “горизонтали” (в слоях, перпендикулярных оси  $z$ ), так и по “вертикали”. Упорядочение вдоль оси  $z$  часто приводит к сверхструктурам, которые реализуются в ряде минералов группы эвдиалита с кратно увеличенным периодом  $c$ .

### МОДУЛЯРНЫЙ АСПЕКТ СТРОЕНИЯ ЭВДИАЛИТОВ

Своеобразной “Второй главой” минералогии и кристаллохимии группы эвдиалита явилось недавнее открытие в Ловозерском и Хибинском щелочных массивах целого семейства “мегаэвдиалитов”, отличающихся от эвдиалитов “Первой главы” более высокоупорядоченной структурой и, как следствие, удвоенным  $c$ -периодом элементарной ячейки [29, 30]. Такими титано-ниобиевым минерал – аллуайвит – и шесть потенциально новых цирконосиликатов, охарактеризованных в табл. 1. Приуроченность этих минералов с предельно упорядоченными кристаллическими структурами к ультраапатитовым породам Хибин и Ловозера объясняется спецификой пересыщенных щелочами и летучими компонентами низкощелочных растворов, которые обеспечивают существенное снижение температуры и расширение временного интервала кристаллизации и таким образом стимулируют формирование дальнего порядка атомов [35, 36].

От обычных низкоупорядоченных высокоупорядоченные эвдиалиты отличаются усложненной последовательностью чередования структурных слоев:  $[TZMT*Z*T*M*T\dots]$ . Симметрия структур с удвоенной ячейкой ( $a \approx 14$ ,  $c \approx 60 \text{ \AA}$ ) также варьируется от центросимметричной  $R\bar{3}m$  (аллуайвит) до минимальной  $R3$ . В наиболее низкосимметричных образцах упорядочение вдоль оси  $z$  сопровождается упорядочением по “горизонтали”, в том числе в позициях шестичленного кольца. Другая причина понижения симметрии может быть связана с неустойчивостью образцов, обусловленной составом: например, замещением  $\text{Na}$  на оксоний в гидратированных образцах [31, 37] или повышенное содержание атомов  $\text{Na}$ , которое не способствует стабилизации структуры с удвоенным объемом, как это наблюдается в высоконапряженном образце [34].

Независимой частью структуры типовых эвдиалитов является фрагмент толщиной  $\sim 10 \text{ \AA}$ , состоящий из двух кремнекислородных слоев, кальций-

Таблица 1. Структурные характеристики модулярных минералов группы эвдиалита

Образец	Минерал	<i>a</i>	<i>c</i>	Пр. гр.	Ссылки
1	Аллуайвит	14.046(2)	60.60(2)	$R\bar{3}m$	[8, 9]
2	Обогащенный Ti эвдиалит	14.153(9)	60.72(5)	$R3m$	[13]
3	Гидратированный эвдиалит-I	14.266(1)	60.33(1)	$R3m$	[31, 32]
4	Гидратированный эвдиалит-II	14.254(1)	60.33(1)	$R3$	[31, 32]
5	Высококалиевый эвдиалит	14.249(1)	60.969(7)	$R3m$	[33]
6	Высоконатриевый эвдиалит	14.239(1)	60.733(7)	$R3$	[34]
7	Na, K-эвдиалит	14.223(1)	60.784(3)	$R3m$	[наст. работа]

содержащего и цирконийсодержащего слоев, чередующихся друг с другом в последовательности Si–Ca–Si–Zr.... Эвдиалиты с удвоенной ячейкой удобно описывать как состоящие из двух таких фрагментов-модулей, которые вместе образуют пакет толщиной  $\sim 20.2 \text{ \AA}$  (рис. 2) в пределах по *z* от  $-0.055$  до  $0.11$  и соответственно от  $0.11$  до  $0.275$ . Такой удвоенный фрагмент повторяется трижды вдоль оси *z* со смещением по закону *R*-решетки, образуя структуру из 24 слоев с параметром *c*  $\sim 60 \text{ \AA}$ . Каждый модуль имеет свой состав, соответствующий составу какого-либо известного или потенциально нового “простого” эвдиалита. Наиболее часто прототипами становятся собственно эвдиалит, кентбруксит и аллуайвит. Последний, хотя и является модулярным, но в силу centrosymmetrichности его структуры, оба его модуля практически идентичны по составу и могут рассматриваться как один модуль.

Основной особенностью “аллуайвитового” фрагмента является его высокая насыщенность натрием в целом и найденная впервые линейная группировка из трех Na-полиэдров: двух семивершинников и позиции между ними с квадратной координацией (рис. 3а). Другой особенностью аллуайвитового катионного слоя является полная заселенность центров девятых колец дополнительными атомами Si, которые одинаково ориентированы вдоль оси *z*. Для “эвдиалитового” модуля характерно присутствие Fe в “квадратной” позиции (рис. 3б), в то время как в “кентбрукситовом” содержатся Mn(Fe)-пятивершинники, соединенные с осевым Nb(Ti)-октаэдром в упомянутый выше кластер (рис. 3в). Конечно полного совпадения состава и структурных особенностей модулей с этими тремя минералами группы эвдиалита не наблюдается. Если учесть также, что катионное заполнение полостей по “аллуайвитовому” типу реализуется в рамках цирконосиликатного, а не титаносиликатного каркаса, то можно говорить лишь об основных чертах соответствия этих модулей известным структурам-прототипам, а не их абсолютном тождестве.

Примером присутствия трех модулей в одной структуре может служить высококалиевый минерал [33]. В “аллуайвитовом” модуле сохраняется линейная группировка из трех полиэдров: центр “квадрата”, как и во всех изученных высококонатриевых эвдиалитах, заселен натрием, а позиции в семивершинниках заняты калием. Полиэдры реализуются статистически, поскольку одновременное присутствие 7- и 4-координированных катионов невозможно из-за укороченных расстояний между ними. Причем, если в структуре аллуайвита расстояния между позицией в “квадрате” и позициями в семивершинниках равны  $1.41 \text{ \AA}$ , а в высококонатриевом  $1.43(1)$  и  $1.50(1) \text{ \AA}$  (среднее расстояние  $1.46 \text{ \AA}$ ), то в высококалиевом минерале они возрастают (среднее  $1.61 \text{ \AA}$ ), и, следовательно, расстояние между катионными позициями коррелирует со средним радиусом заселяющих их катионов. Важно отметить, что вакантность срединной позиции делает возможным полное заселение обоих семивершинников, что приводит к суммарному увеличению катионов в этой группировке до 18 атомов на один модуль. И наоборот, полная заселенность позиции в “квадрате” исключает существование семивершинников по обе стороны и сокращает число катионов в этом фрагменте до девяти.

Эвдиалитовый модуль в структуре высококалиевого минерала характеризуется присутствием железа в позиции “квадрата”, которая заселяется на 75% и дополняется двумя позициями в пятивершинниках, занятыми Fe и Mn соответственно. Mn-пятивершинники характерны для кентбрукситовой структуры, где они формируют вместе с центральным Nb-октаэдром кластер из четырех полиэдров. Таким образом, “аллуайвитовый” модуль, представленный в высококалиевом минерале, соответствует еще не найденному в природе образцу и является гипотетическим прототипом, а “кентбрукситовый” (с заменой  $Mn_3Nb$ - на  $Fe_3Ti$ -кластер) присутствует, как и в некоторых других минералах, статистически совместно с “эвдиалитовым”.

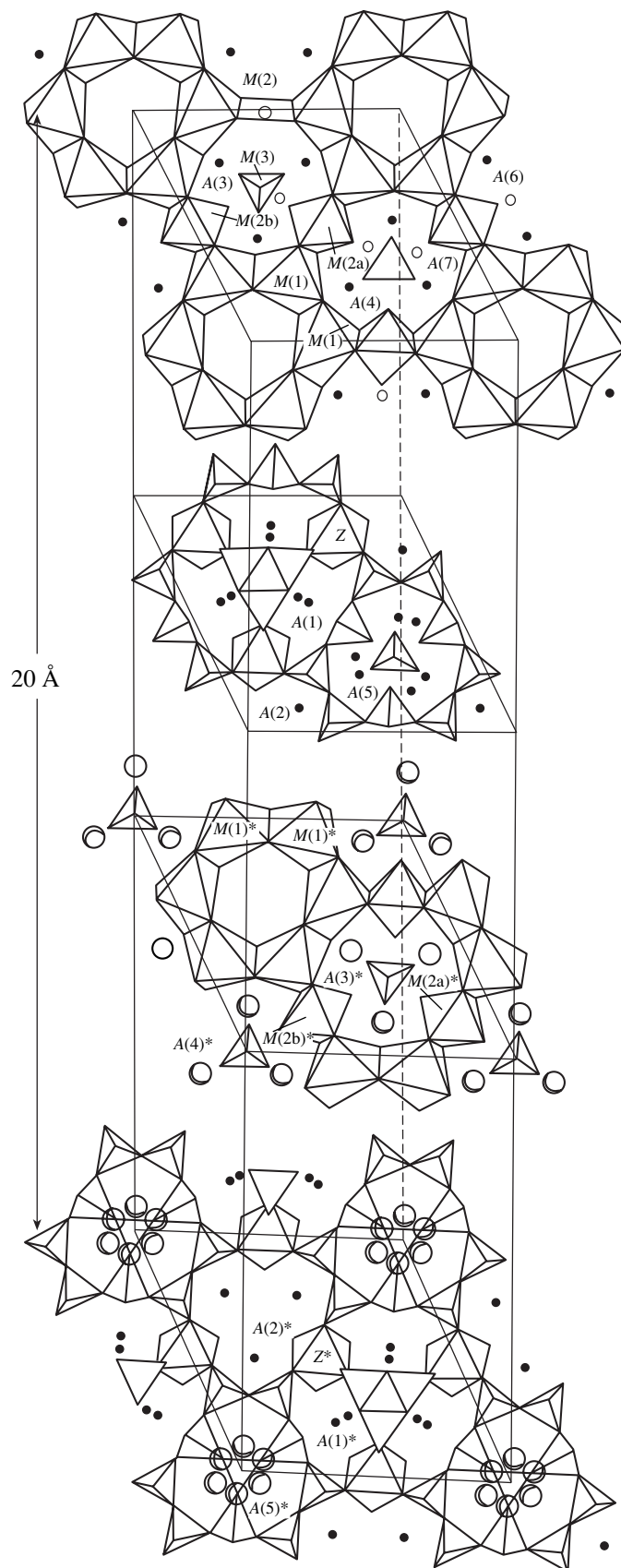


Рис. 2. Фрагмент структуры эвдиалита с удвоенной ячейкой.

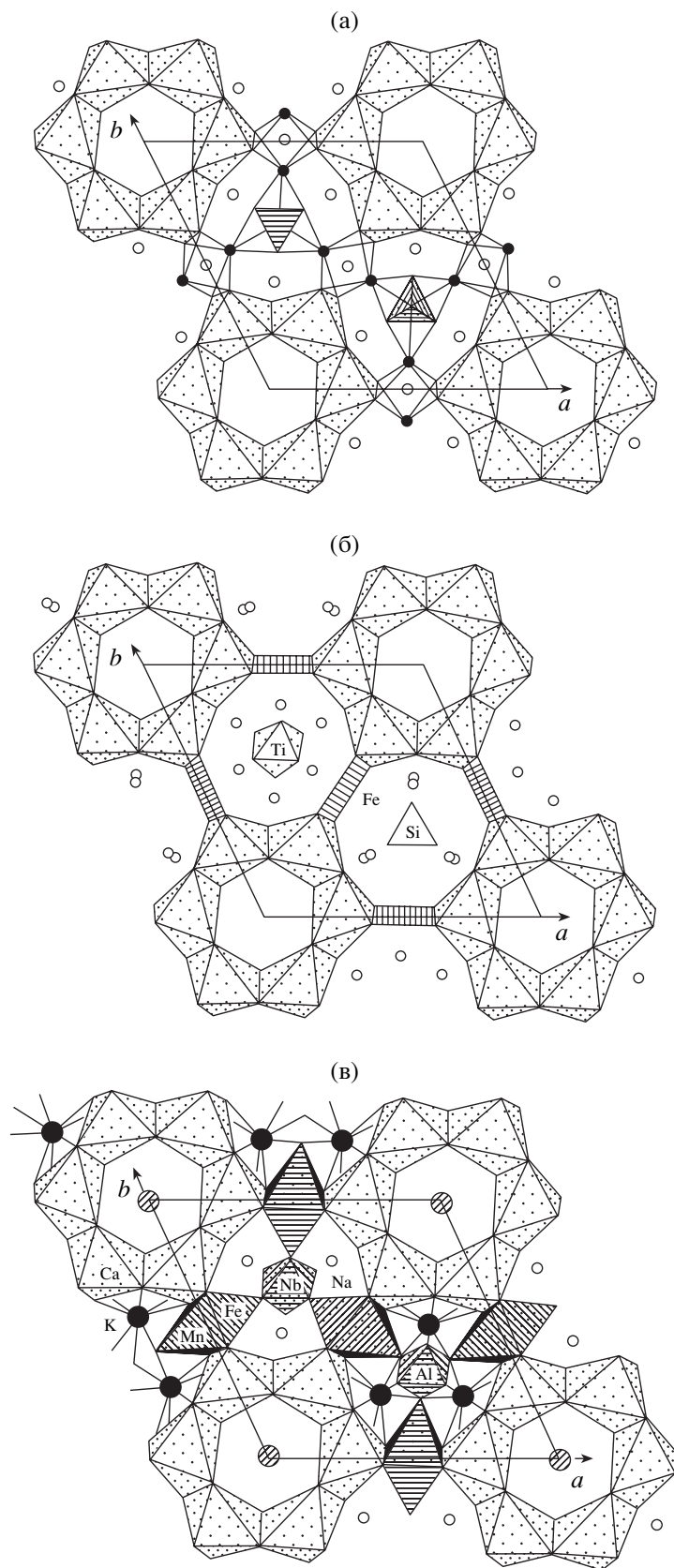


Рис. 3. Слой, перпендикулярный оси  $z$  на уровне  $z \sim 0$  в структуре аллуайвита (а), эвдиалита (б) и кентбруксита (в).

Ниже мы проследим некоторые закономерности распределения состава в мегаэвдиалитах по позициям обоих модулей в сравнении с ранее изученными структурами “простых” эвдиалитов. Для более наглядного сопоставления координаты эквивалентных позиций в табл. 2–4 даются в унифицированной форме по сравнению с оригинальными работами. Номера минералов соответствуют табл. 1, а позиции, помеченные звездочками, соответствуют второму модулю.

### УПОРЯДОЧЕНИЕ КАТИОНОВ В ПОЗИЦИЯХ КАРКАСА

Со времени первых структурных расшифровок на протяжении большого периода времени существовало мнение, что каркас эвдиалита остается неизменным по своему составу при любых флуктуациях состава минерала в целом, и эмпирические формулы рассчитывались на основе целочисленных значений коэффициентов для Zr и Ca. Вариации допускались лишь в количестве атомов Si, которое могло изменяться за счет дополнительных атомов кремния в центре двух девятичленных колец. Открытие и рентгеноструктурное исследование аллуайвита [8, 9] показало, что минерал со структурным типом эвдиалита может вообще не содержать атомов Zr, а строить каркас на основе атомов Ti (с участием Nb). Последующее структурное изучение циркониевого минерала с высоким содержанием Ti [13] подтвердило нашу догадку, что половина атомов Zr в октаэдрах каркаса упорядоченно замещена на Ti, вследствие чего в удвоенной ячейке вдоль оси Z чередуются октаэдры, в которых поочередно доминируют Zr и Ti.

Как видно из табл. 2, в позициях Z и Z\* доминирует Zr во всех образцах (кроме аллуайвита), а примесями являются Ti, Nb, Ta и Hf. И только в высоконатриевом образце [34] в обоих модулях присутствует “чистый” Zr, а в других примеси распределяются неравномерно по модулям, что может привести к появлению сверхструктурных рефлексов в дифракционном эксперименте.

Особый интерес представляют минералы с упорядочением в позициях октаэдров шестичленных колец, в которых, как правило, доминирующим элементом является Ca. Примером эвдиалита с высоким содержанием Ca может быть фекличевит  $\text{Na}_{11}\text{Ca}_9\text{Fe}_2\text{Zr}_3\text{NbSi}_{25}\text{O}_{73}(\text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{O}, \text{Cl})_5$  [12, 22], в котором Ca полностью занимает не только позицию в кольце, но и соседнюю позицию, вытеснив из нее Na (рис. 4). В низкокальциевых минералах в позиции шестичленного кольца входят и другие элементы, и в случае их упорядочения однородное шестичленное кольцо распадается на две тройки неэквивалентных по составу и размеру октаэдров (рис. 5), вследствие чего симметрия понижается до R3. Так в онейллите [25] и его ана-

**Таблица 2.** Координаты и состав позиций катионов каркаса

Образец	x	y	z	Состав
Позиция M(1)				
1	0	0.2624	0	18Ca × 2
2	-0.0007	0.2606	-0.0007	11.19Ca + 5.61Na + 1.2Ce
3	-0.0003	0.2607	-0.0003	18Ca
4	-0.0004	0.2600	-0.0006	9Ca
5	-0.0003	0.2616	-0.0009	17.01Ca + 0.9Sr + 0.09Ce
6	-0.0004	0.2620	-0.0009	9Ca
7	0.0035	0.2631	-0.0011	17.1Ca + 0.9Sr
Позиция M(1)'				
4	0.2602	0.2608	-0.0006	9Na
6	0.2615	0.2620	-0.0008	8.55Ca + 0.45Sr
Позиция M(1)*				
2	0.0743	0.6668	0.1662	14.31Ca + 3.69Mn
3	0.0711	0.6651	0.1663	18Ca
4	0.0725	0.6686	0.1659	8.2Ca + 0.8Mn
5	0.0720	0.6661	0.1659	18Ca
6	0.0727	0.6678	0.1658	9Ca
7	0.0722	0.6674	0.1660	17.28Ca + 0.36Ce + 0.36Y
Позиция M(1)*				
4	0.5965	0.6684	0.1660	9Ca
6	0.5945	0.6679	0.1658	9Ca
Позиция Z				
1	0.1623	0.3284	0.0830	(6.93Ti + 2.07Nb) × 2
2	0.1637	0.3274	0.0833	6.99Zr + 2.01Ti
3	0.1662	0.3325	0.0833	8.1Zr + 0.9Ti
4	0.1657	0.3313	0.0829	6.6Zr + 2.4Ti
5	0.1675	0.3350	0.0833	7.2Zr + 1.8Ti
6	0.1659	0.3321	0.0829	9Zr
7	0.1666	0.3333	0.0833	7.92Zr + 1.08Ti
Позиция Z*				
2	-0.0034	0.4983	0.2496	5.1Ti + 3.9Zr
3	-0.0005	0.4997	0.2494	9Zr
4	-0.0022	0.4991	0.2488	9Zr
5	0.0004	0.5002	0.2489	8.82Zr + 0.18(Hf, Ta)
6	-0.0012	0.4992	0.2481	9Zr
7	0.0008	0.5004	0.2485	8.46Zr + 0.45Nb + 0.09Hf

логе [14] Ca-октаэдры чередуются с Mn-октаэдрами. Установлены также упорядочение Ca и Fe [16], Mn и Na [20].

Из табл. 2 видно, что только в двух минералах происходит подобное упорядочение по позициям

Таблица 3. Координаты и состав позиций крупных катионов

<i>N</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Состав	<i>N</i>	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	Состав
Позиция A(1)					Позиция A(4)				
1	0.2184	0.1096	0.0757	9Na × 2	2	0.4362	0.2181	-0.0294	9Na
2	0.2176	0.1088	0.0768	9Na	3	0.4752	0.2376	-0.0238	9Na
3	0.1987	0.0994	0.0808	9Na	4	0.4745	0.2371	-0.025	9Na
4	0.2112	0.1045	0.0770	4.5Na + 4.5H <sub>3</sub> O	5a	0.4255	0.2128	-0.0313	4.9Na + 1.4Sr
5a	0.2150	0.1075	0.0771	7.02Na	5b	0.4668	0.2384	-0.0266	2.7Na
5b	0.1710	0.0855	0.0823	1.98K	6	0.4304	0.2146	-0.0300	9Na
6	0.2205	0.1110	0.0760	9Na	7	0.4338	0.2166	-0.0303	7.02Na + 1.8K + 0.18Ba
7a	0.2092	0.1046	0.0770	6.66Na	Позиция A(4)*				
7b	0.164	0.082	0.0841	2.34Na	1	0.0902	0.1804	0.1487	9Na × 2
Позиция A(1)*					2	0.0973	0.1946	0.1429	7.8Na + 1.2Sr
2a	0.2227	0.4454	0.2434	5.49Na + 0.81Ce	3	0.0956	0.1911	0.1425	9K
2b	0.263	0.527	0.2499	2.7Na	4	0.0944	0.1904	0.1420	7.2K + 1.8H <sub>3</sub> O
3	0.2461	0.4923	0.2468	9Na	5	0.0943	0.1886	0.1433	9K
4	0.2281	0.4523	0.2447	9Na	6a	0.0926	0.1835	0.1439	3.2Na + 2.46K
5	0.2201	0.4402	0.2428	9Na	6b	0.1054	0.2143	0.1405	2.73Na + 0.6Sr
6	0.2202	0.4413	0.2425	9Na	7	0.0942	0.1884	0.1432	9K
7	0.2210	0.4419	0.2431	9Na	Позиция A(5)				
Позиция A(2)					1	0.4946	0.2527	0.0888	9Na × 2
1	0.4479	0.5522	0.0894	9Na × 2	2a	0.5039	0.2520	0.0865	4.8Na
2	0.4450	0.5550	0.0898	9Na	2b	0.5087	0.2078	0.0863	4.2Na
3	0.4417	0.5583	0.0894	5.85K + 4.15Na	3a	0.5376	0.2688	0.0823	4.86Na
4	0.4329	0.5584	0.0865	9H <sub>3</sub> O	3b	0.5953	0.1906	0.0792	3.96Na
5	0.4429	0.5571	0.0904	9Na	4	0.558	0.281	0.0834	6H <sub>3</sub> O + 3Na
6a	0.4391	0.5604	0.0889	2.35Na + 0.8Sr	5a	0.5036	0.2518	0.0870	8.01Na
6b	0.4172	0.5859	0.0817	5.85Na	5b	0.5863	0.1726	0.0766	0.99Na
7a	0.4453	0.5547	0.0905	7.65Na	6a	0.5032	0.2563	0.0861	7.2Na
7b	0.418	0.582	0.0818	1.35Na	6b	0.521	0.331	0.0831	1.8Na
Позиция A(2)*					7a	0.4977	0.2488	0.0862	4.59Na
2a	0.4460	0.2227	0.2573	2.82Na + 0.69Ce	7b	0.5094	0.2097	0.0853	4.41Na
2b	0.5072	0.2536	0.2476	5.22Na	Позиция A(5)*				
3a	0.4944	0.2472	0.2477	4.2Na + 0.3Ce	2a	0.148	0.0738	0.2403	5.2Na
3b	0.4473	0.2237	0.2568	4.5Na	2b	0.1115	0.1616	0.2528	3.8Na
4	0.4904	0.2437	0.2499	5Ca + 4Na	3a	0.1008	0.0504	0.2514	2H <sub>3</sub> O
5a	0.4802	0.2401	0.2505	3.96Na	3b	0.0535	0.107	0.2519	2Na + 2H <sub>3</sub> O
5b	0.4294	0.2147	0.2583	5.04Na	4	0.077	-0.033	0.2513	3.6H <sub>3</sub> O
6	0.4911	0.2451	0.2497	9Na	5a	0.1491	0.0146	0.2476	3.96Na
7	0.4593	0.2297	0.2538	9Na	5b	0.1624	0.0812	0.2438	5.04Na
Позиция A(3)					6a	0.096	0.166	0.2486	2.61Na
1	0.2153	0.4307	0.0289	9Na × 2	6b	0.156	0.127	0.2470	4.41Na
2	0.2132	0.4264	0.0280	9Na	6c	0.154	0.035	0.2449	1.98Na
3	0.2257	0.4513	0.0262	9Na	7a	0.158	0.108	0.244	2.7Na
4a	0.2284	0.4555	0.0245	2.7Ca	7b	0.059	0.188	0.254	4.5Na
4b	0.243	0.484	0.0178	6.3H <sub>3</sub> O	Позиция A(6)				
5	0.2138	0.4276	0.0296	9Na	5	0.1277	0.5639	-0.0042	6.03K
6	0.2143	0.4300	0.0281	9Na	6	0.1147	0.5585	-0.0031	4.41Na + 0.21Sr + 0.15Ce
7	0.2133	0.4266	0.0289	9Na	7	0.1274	0.5637	-0.0045	1K + 1Sr
Позиция A(3)*					Позиция A(7)				
2a	0.5731	0.4269	0.1878	7.3Na	1	0.5580	0.4421	0.0018	7.02Na × 2
2b	0.5495	0.4605	0.1939	1.7Na	5	0.5635	0.4365	0.0045	6.03K
3	0.5637	0.4362	0.1909	9Na	6	0.5604	0.4390	0.0018	4.83Na + 0.15Sr + 0.15Ce
4	0.5710	0.4307	0.1891	8.2K + 0.8Sr	7	0.5626	0.4380	0.0026	2.5Sr + 0.2Ba
5	0.5683	0.4317	0.1905	9Na					
6	0.5659	0.4352	0.1903	7.11Na + 1.89Sr					
7	0.5632	0.4368	0.1911	9Na					

Таблица 4. Координаты и состав позиций средних и мелких катионов

Образец	x	y	z	Состав	Образец	x	y	z	Состав
Позиция M(2)					5b	0.6667	0.3333	0.1440	2.1Si + 0.3Nb
1	0.5	0.5	0	1.98Na	6a	0.6667	0.3333	0.1346	0.6Si
2	0.5068	0.4932	0.0005	0.72Fe	6b	0.6667	0.3333	0.1421	1.56Ti
5	0.5009	0.4991	-0.0040	2.97Na	7	0.6667	0.3333	0.1430	3Si
6	0.507	0.494	0.0025	3.69Na	Позиция M(3)*				
Позиция M(2)*					2a	0	0	0.1861	2.7Mn
1	0.3333	0.1667	0.1667	9Na	2b	0	0	0.2160	0.3Si
2	0.3142	0.1571	0.1674	2.07Fe	3a	0	0	0.1922	1.5Si
3	0.3288	0.1644	0.1671	4.8Fe + 0.2Hf	3b	0	0	0.2326	1.5Si
5	0.3292	0.1646	0.1667	5.67Fe	4a	0	0	0.1896	0.9Si
6	0.3253	0.1613	0.1663	6.57Fe	4b	0	0	0.2174	2.1Si
Позиция M(2a, b)					5a	0	0	0.1934	2.43Si
2a	0.5562	0.4439	0.0015	2.01Na + 0.69Ce	5b	0	0	0.1885	0.57Al
2b	0.4416	0.5584	-0.0019	4.38Na + 1.1Sr	6	0	0	0.1938	3Si
3a	0.5058	0.4941	-0.0005	4.4Fe	7	0	0	0.1942	3Si
3b	0.4726	0.5273	-0.0054	1.5Mn	Позиция M(4)				
4	0.4919	0.5110	-0.0013	1.8Fe	1	0.6667	0.3333	0.0448	3Si × 2
Позиция M(2a, b, c)*					2a	0.6667	0.3333	0.0195	0.6Si
2a	0.3734	0.1867	0.1641	3.42Ti	2b	0.6667	0.3333	0.0438	2.4Si
2b	0.2002	0.1001	0.1721	3.99Na + 3OH	3a	0.6667	0.3333	0.0254	2.1Si
3a	0.3936	0.1968	0.1648	1.4Na + 0.4Sr	3b	0.6667	0.3333	0.0373	0.9Si
3b	0.2749	0.1374	0.1667	1.6Na + 0.2Sr	4	0.6667	0.3333	0.0259	2.7Si + 0.3Al
4a	0.3142	0.1576	0.1665	5.4Fe	5	0.6667	0.3333	0.0458	2.49Si
4b	0.3758	0.1874	0.1648	0.9Fe + 0.8Mn + 0.07Hf	6	0.6667	0.3333	0.0441	3Si
5a	0.3892	0.1946	0.1639	0.9Fe	7a	0.6667	0.3333	0.0448	2.7Si
5b	0.2711	0.1356	0.1672	1.08Mn	7b	0.6667	0.3333	0.0222	0.3Ti
5c	0.2034	0.1017	0.1684	1.35Na	Позиция M(4*)				
6	0.3839	0.1918	0.1644	2.43Mn	2a	0	0	0.2884	2.4Si
7a	0.4065	0.2032	0.1640	1.8Mn	2b	0	0	0.3015	0.6Si
7b	0.3270	0.1634	0.1662	7.2Fe	3	0	0	0.3086	3Si
Позиция M(3)					4a	0	0	0.2843	0.9Si
1	0.6667	0.3333	0.1382	2Si × 2	4b	0	0	0.3094	1.8Si
2a	0.6667	0.3333	0.1165	0.48Si	4c	0	0	0.3180	0.3Nb
2b	0.6667	0.3333	0.1366	1.26Si + 1.26Al	5	0	0	0.2871	3Si
3a	0.6667	0.3333	0.1197	2.4Si	6	0	0	0.2888	3Si
3b	0.6667	0.3333	0.1437	0.6Si	7a	0	0	0.2882	2.7Si
4	0.6667	0.3333	0.1410	3Si	7b	0	0	0.3120	0.3Ti
5a	0.6667	0.3333	0.1182	0.51Si					

M(1) и M(1)' – в сильно гидратированном [31] и высоконатриевом [34]. Причем в первом случае в одном модуле упорядочиваются Ca и Na, что в “простых” эвдиалитах ранее не отмечалось, а во втором Ca и (Ca + Sr). В высоконатриевом образ-

це только в одном модуле упорядочиваются Ca и (Ca + Sr). В остальных образцах упорядочение происходит не по горизонтали, а вдоль оси Z, например в высокотитановом образце [13] сложный (Ca + Na + Ce) состав в позиции M(1) заменяется



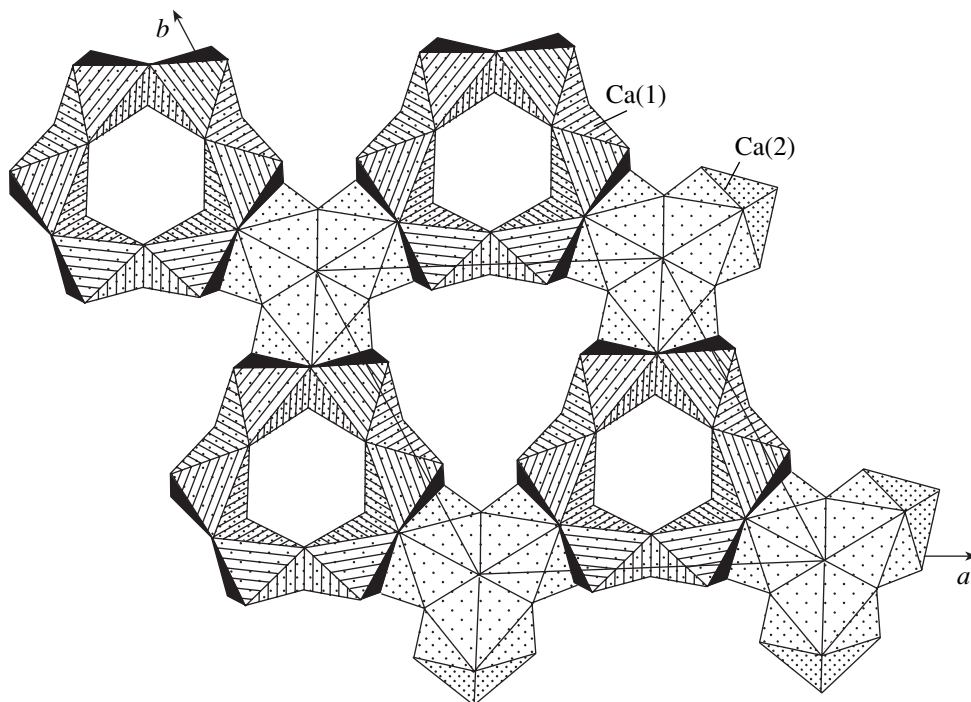


Рис. 4. Кальциевый слой в структуре фельдшпата.

на (Ca + Mn) в позиции  $M(1)^*$ , а в Na,K-образце [наст. работа] состав (Ca + Sr) в одном модуле сменяется (Ca + Ce + Y) составом – в другом.

#### УПОРЯДОЧЕНИЕ КРУПНЫХ КАТИОНОВ

Наличие полостей с крупными катионами и изменчивым составом позволяет относить эвдиалиты к цеолитоподобным соединениям. Плотность каркаса эвдиалитов, рассчитанная как чис-

ло атомов Si + (Zr, Ti), приходящихся на  $1000 \text{ \AA}^3$ , составляет 15 (Si + Zr) или 18 (Si + Zr + Ca), что сопоставимо с характеристиками плотности для алюмосиликатных цеолитов. Поскольку эвдиалиты формируются в высокощелочных породах на ранней (щелочной) стадии, основным внекаркасным элементом в их структуре является натрий. Из общей формулы семейства эвдиалитов видно, что атомы Na могут входить практически во все позиции, кроме Si кремнекислородных колец и Zr в октаэдрах. В A-позициях они могут замещаться на равновеликие и более крупные катионы, в M-позициях замещение реализуется на более мелкие катионы. Исключение составляют позиции  $M(2a)$  и  $M(2b)$ , которые могут быть заняты как более мелкими по сравнению с Na так и более крупными катионами. На более поздней стадии с понижением температуры высокощелочные условия сменяются менее щелочными с последующим переходом в стадию кислотного выщелачивания, когда выщелоченные эвдиалиты практически полностью теряют натрий и подвергаются гидратации.

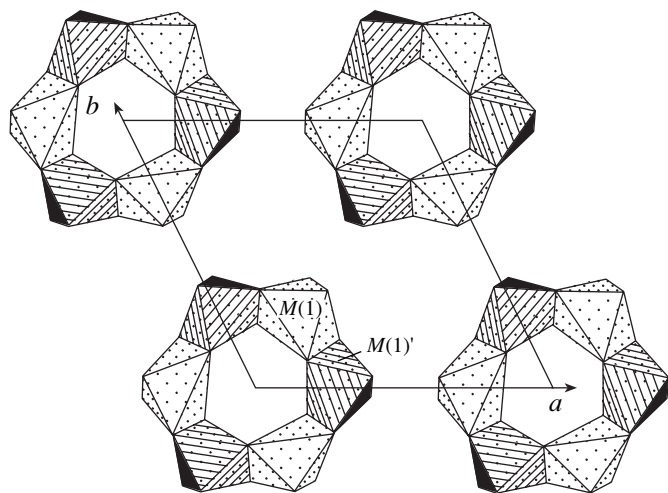


Рис. 5. Упорядочение катионов по  $M(1)$ - и  $M(1)'$ -позициям в октаэдрах шестичленного кольца.

В табл. 3 даны составы A(1)–A(5) позиций в первом модуле и A(1)\*–A(5)\* во втором. Позиции крупных катионов первого модуля располагаются на двух уровнях структуры: A(3) и A(4) на  $z \sim 0$  и A(1), A(2), A(5) на  $z \sim 0.08$ , соответственно те же позиции A(3)\* и A(4)\* на  $z \sim 0.16$  и A(1)\*, A(2)\*, A(5)\* на  $z \sim 0.24$ .

**Таблица 5.** Структурно исследованные минералы группы эвдиалита с разной степенью гидратации

Минерал	<i>a</i>	<i>c</i>	Пр. гр.	H <sub>3</sub> O/A	Ссылки
Высоконатриевый	14.239(1)	60.73(1)	<i>R3</i>	0	[34]
Гидратированный-I	14.266(1)	60.33(1)	<i>R3m</i>	0.15	[31]
Гидратированный-II	14.254(1)	60.33(1)	<i>R3</i>	0.6	[31]
H <sub>3</sub> O-эвдиалит	14.167(2)	30.08(2)	<i>R3m</i>	0.6	[18]
K, H <sub>3</sub> O-эвдиалит	14.245(3)	30.12(3)	<i>R3m</i>	1.4	[6]
Na, Fe-деканионированный	14.078(3)	31.24(1)	<i>R3</i>	2.2	[37]

В позиции A(1) в обоих модулях преобладают атомы Na и лишь для высококалиевого минерала [33] часть атомов Na в первом модуле замещена на K, а в более гидратированном эвдиалите – на H<sub>3</sub>O. Можно предположить, что в обоих случаях подобные незначительные замещения не могут быть причиной удвоения периода *c*.

В позиции A(2) также не наблюдается существенного упорядочения по модулям. Можно лишь отметить, что во втором гидратированном образце [31] происходит полное замещение Na(+Ca) во втором модуле на оксоний, а в первом образце частичное замещение на K.

Наиболее изоморфноемкие позиции A(3) и A(4) демонстрируют большее разнообразие катионов в обоих модулях, которые могут привести к появлению сверхструктур. Таково замещение в более гидратированном образце (K + Sr) на (H<sub>3</sub>O + Ca) и в четырех других образцах – Na на K.

A(5) – позиции приурочены к полости, расположенной между двумя девятёрными кремнекислородными кольцами. Полость имеет слегка сплюснутую вдоль оси *z* форму и занята целиком атомами Na, позиции которых характеризуются расщеплением на две и даже три подпозиции. Исключение составляют оба гидратированных образца, в которых в этой полости часть атомов Na замещены H<sub>3</sub>O-группами.

A(6)- и A(7)-позиции, также заполняемые крупными катионами, формируют вокруг себя семивершинники, входящие в состав линейной группировки, описанной выше. Они найдены в трех минералах (высококалиевом, высоконатриевом и промежуточном по составу Na, K-эвдиалите) и только в одном модуле, в то время как во втором им соответствуют Mn- и Fe-пятивершинники.

Из краткого обзора крупнокатионных позиций видно, что именно с A-позициями, в которых атомы Na могут обмениваться на равновеликие или бльшие по размеру катионы, связаны процессы изоморфных замещений и гидратации в эвдиалитах, что способствует их возможному практическому использованию. Можно рассматривать два основных аспекта практического использования эвдиалитов: экстрагирование Zr, REE и других полезных компонентов из структуры и внедрение

в деканионированные формы экологически вредных элементов Sr, Cs и др. Первая задача решается технологическими приемами с применением тотального разложения эвдиалитов минеральными неорганическими кислотами с переходом в раствор кремния в виде поликремниевых кислот вплоть до фильтруемых гелей, что затрудняет процессы выделения и очистки ценных компонентов. В работах [38] и [39] сообщается о новом сольвометаллургическом способе селективного извлечения REE и Zr из механически активированного минерала без разрушения его структуры.

Вторая задача связана со способностью эвдиалитов к ионному обмену, они могут быть использованы в качестве сорбентов Cs, Sr, Co, Rb, Pb, Hg и радиоактивных металлов [40]. Способность эвдиалита вступать в природных условиях в ионообменные реакции, нередко сопровождающиеся их гидратацией, отмечается в монографии [41]. Нами исследован процесс деканионирования и катионного замещения в эвдиалитах на шести природных образцах (табл. 5), соответствующих разным стадиям минералообразования и характеризующиеся разной степенью деканионирования и гидратации [31]. Сравнительный анализ этих минералов позволяет установить следующие закономерности:

– механизм гидратации исключает замещение атомов O на OH-группы, так как в структуре эвдиалита все кислородные атомы каркаса являются мостиковыми Si–O–Si, либо Si–O–Zr, а также Si–O–(Ca + Ca) и Si–O–(Ca + Fe). Аппроксимация найденных методами рентгеноструктурного анализа внекаркасных атомов кислорода нейтральными молекулами H<sub>2</sub>O, по-видимому, невозможна в силу необходимости компенсации недостающего положительного заряда. С другой стороны, данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о возможности вхождения в пустоты каркаса положительно заряженных групп (H<sub>3</sub>O)<sup>+</sup> (присутствие более крупных однозарядных группировок типа (H<sub>5</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> исключается по стерическим соображениям);

– степень гидратации (т.е. отношение числа оксониевых группировок к числу внекаркасных A-катионов (H<sub>3</sub>O/A) в структурно изученных об-

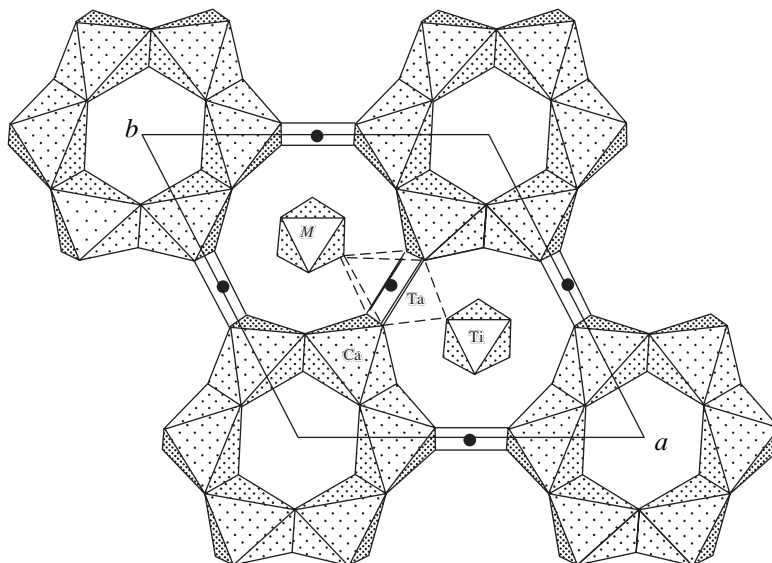


Рис. 6. Координация атомов Ta в структуре танталсодержащего эвдиалита.

разцах колеблется от 0 (например, неизменный высоконатриевый эвдиалит) до ~2.2 (Na,Fe-дека-тионированный эвдиалит). Промежуточные значения 0.15, 0.6, 0.6 и 1.4 соответствуют остальным минералам в табл. 5;

– катионы  $(\text{H}_3\text{O})^+$  в силу их высокой мобильности локализируются без атомов водорода, а позицию атома O характеризуют высокие тепловые параметры, статистическая разупорядоченность, расщепление и частичная заселенность. При значительном содержании оксониевых групп симметрия обычно понижается до R3, а предельное насыщение (образец 6) может вызвать деформацию ячейки, при которой параметр  $c$  увеличивается почти на 1 Å, а параметр  $a$  уменьшается на 0.25 Å;

– увеличение степени гидратации сопровождается увеличением доли катионов K, Sr, Ba, Ca и REE, стабилизирующих структуру. Слои, обогащенные  $(\text{H}_3\text{O})^+$ , характеризуются более слабыми связями как внутри слоя, так и с соседними слоями, что приводит к появлению отдельности перпендикулярно тройной оси. Полное замещение внекаркасных катионов на  $(\text{H}_3\text{O})^+$ , по-видимому, невозможно, так как приведет к дестабилизации и аморфизации структуры. В природных условиях наблюдается замещение эвдиалита агрегатом водосодержащих низкотемпературных цирконо-силикатов;

– изоморфное замещение A-катионов на  $(\text{H}_3\text{O})^+$  реализуется (чаще в Zr,Si-слоях и в меньшей степени в слоях, содержащих Ca-октаэдры) либо статистически, либо упорядоченно вдоль оси  $z$ . В последнем случае образуются модулярные структуры с удвоенным  $c$ -параметром, устойчивость (и степень гидратации) которых ниже, по сравнению с “типowymi” эвдиалитами с параметром  $c \sim 30$  Å.

#### УПОРЯДОЧЕНИЕ СРЕДНИХ И МЕЛКИХ КАТИОНОВ

Кольца из шести реберно-связанных Ca-октаэдров являются уникальной частью каркаса эвдиалита. Они располагаются послойно на уровне  $z \sim 0$  в первом модуле и  $z \sim 0.16$  во втором. В местах их сближения ребра октаэдров соседних колец образуют своеобразную конфигурацию плоского квадрата, в центре которой в позициях  $M(2)$  и  $M(2)^*$  находятся средние по размеру атомы, а также и более крупные атомы Na. Из табл. 4 видно, что эти позиции в первом модуле заняты лишь в четырех минералах атомами Fe и Na, в то время как во втором модуле соответствующая позиция в структуре слабо гидратированного образца занята Fe с добавкой Hf. Присутствие Hf в позиции с четверной координацией встречено впервые. Из литературных данных подобная координация известна в синтетических соединениях и для ряда других элементов, как например, для Nb [42]. Недавно нами были установлены в этой позиции также атомы Ta [43]. Формальный координационный полиэдр атомов Ta – сильно деформированный октаэдр (показан на рис. 6 пунктиром), который отражает направления химических связей и указывает на их неоднородность. Сильные связи, отвечающие самым коротким расстояниям 2.035(7) и 2.116(8) Å, осуществляются между атомами Ta и четырьмя атомами кислорода, координирующими Ta по квадрату. Гораздо более слабые взаимодействия Ta с двумя другими лигандами (ОН-группами) на расстояниях 2.44(2) и 2.66(1) Å соответственно. В гиперциркониевом эвдиалите [19] мы обнаружили также квадратную координацию у дополнительных (к трем на формульную единицу атомов Zr), которая извест-

на в ряде синтетических фаз и неизвестна для минералов, и, таким образом, к настоящему времени плоская четверная координация в эвдиалитах установлена для пяти элементов – Fe, Na, Zr, Hf и Ta. Эти элементы различны по своей валентности и ионным радиусам, что влияет на размеры и форму “квадратов” (табл. 6). Квадратная координация, образуемая “вертикальными” ребрами Са-октаэдров, может деформироваться до трапеции или прямоугольника при сохранении целостности каркаса. Наибольшие размеры характеризуют Na-полиэдр [8] и наименьшие – Fe-полиэдр [5], по форме оба близки к правильному квадрату. Четверная координация для Nb в синтетическом Nb<sub>4</sub>O<sub>5</sub> является фактически равнобедренной трапецией [42]. Zr- и Ta-“квадраты” близки по размеру, а по форме являются прямоугольниками [19, 43], причем циркониевый прямоугольник вытянут вдоль длинной оси ячейки, а танталовый – в перпендикулярном направлении.

Если атомы железа в квадратной координации, как принято считать, двухвалентные [3, 7, 11], то вопрос о валентности Zr и Ta остается открытым. В соответствии с локальным балансом зарядов на анионах, образующих “квадрат”, для центрального катиона предпочтительнее заряд меньше +4, и тем более он не может быть выше, однако тантал с валентностью от +1 до +4 неизвестен в природе (в редких случаях он восстанавливается до самородного тантала с валентностью 0). В нашем случае [43] отклонение от локального баланса зарядов смягчается за счет дальнедействующих кулоновских взаимодействий с двумя атомами кислорода (с расстояниями Ta–O до 2.66 Å), формально дополняющими координационную сферу Ta до искаженного октаэдра.

Если в позиции квадрата наиболее типичными элементами являются Fe и Na, то по обе стороны квадрата чаще всего находятся Fe и Mn в пятерной координации (пирамида), реже шестерной (октаэдр), что соответствует позициям, M(2a) и M(2b). Иногда катионы с высокими силовыми характеристиками отсутствуют в этом фрагменте, а на большем расстоянии от квадрата размещаются крупнокатионные позиции A(6) и A(7), рассмотренные выше.

Как следует из табл. 4, в большинстве образцов пятивершинники характерны для второго модуля – в позиции M(2a, b, c)\*, где они заполнены разнообразными катионами – Fe, Mn, Ti, Hf, Na и Sr. Пятивершинники в первом модуле установлены только в структурах трех минералов, а наиболее значительные различия в составе обсуждаемых позиций в обоих модулях наблюдаются в слабогидратированном образце, где в одном модуле находятся Fe и Mn, а в другом – Na и Sr.

В центрах обоих колец Si<sub>9</sub>O<sub>27</sub> на оси 3 находятся позиции M(3) и M(4), которые заняты либо до-

**Таблица 6.** Геометрические параметры “квадратов” для различных M(2)-элементов

Атом	Расстояния M(2)–O, Å	Расстояния O–O, Å	Ссылки
Na	2.29(1)–2.29(1)	3.28, 3.28, 3.13 × 2	[8]
Nb	2.078(1)–2.198(1)	2.84, 3.81, 2.50 × 2	[42]
Zr	2.040(6)–2.117(7)	2.78, 2.81, 3.03, 3.08	[19]
Ta	2.035(7)–2.116(9)	2.95, 3.11, 2.85 × 2	[43]
Fe	2.03(1)–2.06(1)	2.95, 2.98, 2.80 × 2	[5]

полнительными тетраэдрами кремния, либо октаэдрами небольших высоковалентных катионов Ti, Nb, Al. Ранее в этих позициях в минералах хомьяковите и манганхомьяковите [24] наряду с атомами Si в тетраэдрах были обнаружены также атомы W в шестерной координации. Упорядоченное распределение тетраэдрических и октаэдрических полиэдров по разным модулям в ряде образцов является одной из причин удвоения их ячеек. Особенностью структуры аллуайвита [8] является полная заселенность обсуждаемых позиций дополнительными Si-тетраэдрами в обоих модулях, а причиной удвоения периода с является их ориентационная упорядоченность. При этом аллуайвит относится к числу немногих минералов этой группы, сохраняющих также центросимметричность структуры.

## ВЫВОДЫ

В заключение отметим, что в последнее время в зарубежной литературе уделяется большое внимание модулярным аспектам минералогии, поскольку кристаллические структуры обычно могут быть разбиты на фрагменты (модули), присутствующие в других, относительно простых, структурах. Комбинируя модули, можно получить новые более сложные структуры и, таким образом, прогнозировать возможность существования соединений с ранее неизвестным составом и строением. В отличие от типичных модулярных структур, состоящих из фрагментов разных минералов, модулями в группе эвдиалита являются родственные минералы, принадлежащие к той же группе и являющиеся прототипами разнообразных комбинаций эвдиалитов с удвоенной ячейкой. Впервые установленное авторами в минералах группы эвдиалита явление модулярности позволяет ожидать открытия как новых сложных эвдиалитоподобных минералов с кратно увеличенным с-периодом, так и простых, из которых построены эти сложные минералы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-05-64080 и 02-05-64152).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гольшиев В.М., Симонов В.И., Белов Н.В. // Кристаллография. 1971. Т. 16. С. 70.
2. Guiseppetti G., Mazzi F., Tadini C. // *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.* 1971. V. 16. P. 105.
3. Расцветаева Р.К., Боруцкий Б.Е., Гусев А.И. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 2. С. 353.
4. Расцветаева Р.К., Боруцкий Б.Е. // Минерал. журн. 1988. Т. 10. № 1. С. 48.
5. Расцветаева Р.К., Разманова З.П., Боруцкий Б.Е., Дорфман М.Д. // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1990. № 3. С. 65.
6. Расцветаева Р.К., Соколова М.Н., Боруцкий Б.Е. // Кристаллография. 1990. Т. 35. № 6. С. 1381.
7. Расцветаева Р.К., Боруцкий Б.Е. // Минерал. журн. 1990. Т. 12. № 4. С. 81.
8. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Андрианов В.И., Гусев А.И. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 312. № 6. С. 1379.
9. Хомяков А.П., Нечелюстов Г.Н., Расцветаева Р.К. // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 1990. Ч. 119. № 1. С. 117.
10. Johnsen O., Gault R.A. // *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* 1997. B. 171. S. 215.
11. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // Докл. РАН. 1998. Т. 362. № 6. С. 784.
12. Расцветаева Р.К., Екименкова И.А., Пеков И.В. // Докл. РАН. 1999. Т. 368. № 5. С. 636.
13. Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P., Charpuis G. // *Z. Kristallogr.* 1999. B. 214. S. 271.
14. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Некрасов Ю.В. // Кристаллография. 1999. Т. 44. № 5. С. 824.
15. Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A. // *Can. Mineral.* 1999. V. 37. P. 1295.
16. Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // Докл. РАН. 2000. Т. 374. № 3. С. 352.
17. Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // Докл. РАН. 2000. Т. 370. № 4. С. 477.
18. Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В. // Докл. РАН. 2000. Т. 371. № 5. С. 625.
19. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 2. С. 251.
20. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 4. С. 649.
21. Екименкова И.А., Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 6. С. 1010.
22. Пеков И.В., Екименкова И.А., Чуканов Н.В., Расцветаева Р.К. и др. // Зап. Всесоюз. минерал. о-ва. 2001. Ч. 130. № 3. С. 55.
23. Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A. // *Eur. J. Miner.* 1998. V. 10. P. 207.
24. Johnsen O., Gault R.A., Grice J.D., Ercit S. // *Can. Mineral.* 1999. V. 37. P. 893.
25. Johnsen O., Grice J.D., Gault R.A. // *Can. Mineral.* 1999. V. 37. P. 1111.
26. Расцветаева Р.К. // Сб. Структурная кристаллография. М.: Наука, 1992. С. 204.
27. Johnsen O., Grice J.D. // *Can. Mineral.* 1999. V. 37. № 4. P. 865.
28. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // Изв. АН. Серия физ. 2001. Т. 65. № 6. С. 831.
29. Хомяков А.П. // Сб. матер. Междунар. семинара "Новые идеи и концепции в минералогии". Сыктывкар, 2002. С. 107.
30. Khomyakov A.P. 18th General Meeting of the International Mineralogical Association "Mineralogy for the new Millennium". Abstracts. Edinburgh, Scotland, 2002. P. 140.
31. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П., Чижевская С.В., Аноприенко Т.В. // Сб. тр. Междунар. симпозиума "Фазовые превращения в твердых растворах и сплавах". 2002. Ч. II. С. 59.
32. Rastsvetaeva R.K., Khomyakov A.P. // Abstract 18th General Meeting of the International Mineralogical Association. Edinburg, Scotland, 2002. P. 137.
33. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 4. С. 715.
34. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // Кристаллография. 2001. Т. 46. № 5. С. 827.
35. Хомяков А.П. // Сб. матер. XXI Всерос. семинара "Геохимия магматических пород". М., 2002. С. 96.
36. Хомяков А.П. // Сб. тезисов XIX Всерос. семинара "Геохимия магматических пород". М., 2000. С. 153.
37. Расцветаева Р.К., Хомяков А.П. // Кристаллография. 2002. Т. 47. № 2. С. 267.
38. Chizhevskaya S.V., Chekmarev A.M., Cox M. // *Proc. ISEC'2002, Cape Town.* V. 2. P. 1076.
39. Чекмарев А.М., Чижевская С.В., Бучихин Е.П. // *Хим. технология.* 2000. № 10. С. 2.
40. Dyer A., Pillinger M., Newton J.A. et al. // Patent WO 9958243 (GB). 13.05.1999.
41. Минералогия Хибинского массива. М.: Наука, 1978. Т. 1. 228 с.; Т. 2. 586 с.
42. Аракчеева А.В. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 3. С. 589.
43. Расцветаева Р.К., Чуканов Н.В., Меккель Ш. // Кристаллография. 2003. Т. 48. № 2. С. 250.